

HET PROTOKOL FOSFAATVERZADIGDE GRONDEN

DEEL II: TECHNISCHE UITWERKING

door

S.E.A.T.M. van der Zee

W.H. van Riemsdijk

F.A.M. de Haan

Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding

Landbouwuniversiteit Wageningen

1990

INHOUDSOPGAVE

1.	INLEIDING	1
2.	HET KRITERIUM VOOR FOSFAATVERZADIGING	2
3.	PARAMETERWAARDEN EN EXPERIMENTEEL PROGRAMMA	4
3.1	De grenswaarde voor de concentratie (\bar{c})	5
3.1	Referentiediepte (L)	6
3.2	Bemonstering en analyse	7
4.	ONZEKERHEID IN DE TOETSINGSGROOTHEID	9
4.1	Kwantificatie onzekerheid	9
4.2	Toetsing in geval van onzekerheid	10
5.	NABESCHOUWING	14
	BIJLAGEN	16
	Bijlage I: Protocol Fosfaat Verzadigde Gronden	16
	Bijlage II: Oxaalzuur extractie	19
	Bijlage III: Chemische analyse van ijzer, aluminium en fosfaat	21

Referaat: Het protocol fosfaatverzadigde gronden, Deel II: Technische uitwerking, S.E.A.T.M. van der Zee, W.H. van Riemsdijk, en F.A.M. de Haan, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit Wageningen, 16 pp., 3 bijlagen, 2 figuren, 1 tabel, 1990.

Op basis van bevindingen die besproken zijn in het eerste deelrapport [Van der Zee e.a., 1990] wordt een voorschrift gegeven voor het experimenteel vaststellen of een perceel fosfaatverzadigd is. Hiertoe worden een aantal parameters getalsmatig ingevuld. Voor de concentratie-grenswaarde en de referentiediepte wordt een keuze gemaakt en deze keuze wordt gemotiveerd. Het experimenteel programma omvat het bemonsteren en het chemisch analyseren van de bodemmonsters. Rekening houdend met o.a. bodemheterogeniteit wordt aangegeven hoe de toetsing van fosfaatverzadiging dient plaats te vinden. In het daadwerkelijke protocol (bijlagen) wordt een steekproefgrootte van $n = 15$ en een betrouwbaarheid van 97.5% aangehouden. Het effect van andere keuzes op de toetsing wordt kort besproken.

1. INLEIDING

In het eerste deelrapport [Van Der Zee e.a., 1990] werd een beschrijving gegeven van fosfaatvastlegging en -transport, het effect van ruimtelijke variabiliteit en de hieruit voortvloeiende criteria voor het beoordelen of grond al dan niet fosfaatverzadigd is. Tevens werd op basis van uitgebreid experimenteel onderzoek vastgesteld wat de spreiding en de verwachtingswaarde is van de uiteenlopende modelkonstanten.

Om praktische redenen is het ondoenlijk om het protocol expliciet te baseren op het gehele model zoals dit in het eerste deelrapport aan de orde kwam. Als gevolg van bodemheterogeniteit, variaties in onder meer landgebruik, zowel ruimtelijk als in de tijd beschouwd, en de complexiteit om grootheden en modelparameters te schatten, is het nodig om te volstaan met de geringere accuratesse van een vereenvoudigd model. Voor dit vereenvoudigde model is de benodigde informatie voor de veldsituatie experimenteel vast te stellen. Dit model is gebaseerd op de volgende uitgangspunten:

1. De uitspoeling van reeds in de bodem aanwezig fosfaat zal, na beëindiging van overmatige dosering plaatsvinden als een golf, die zich beweegt naar het grondwater. (Fig. 23, van eerste deelrapport).
2. In de momenteel P-verzadigde bovengrond, bevindt zich ca. 33% van het totaal fosfaat in de reversibel geadsorbeerde vorm. Alleen deze fraktie kan desorberen en naar grotere diepten getransporteerd worden. Ook in de ondergrond vindt adsorptie en precipitatie plaats, in de verhouding 1:2.
3. Adsorptie kan beschreven worden met de Langmuir vergelijking.
4. Het adsorptie maximum (en dus ook het precipitatie maximum) is lineair afhankelijk van M (het oxalaat extraheerbaar metaalgehalte Fe + Al).

Voor de grootte van de uiteenlopende parameters die van belang zijn, wordt verwezen naar het eerste deelrapport. In het onderhavige rapport komen met name die aspecten aan de orde, die van direct belang voor het protocol zelf zijn, zoals:

- (i) de aard van de uit te voeren monsterneming en analyse
- (ii) het criterium of een perceel fosfaatverzadigd is
- (iii) de toetsing van experimentele gegevens aan het criterium, en de hieraan gepaard gaande onzekerheden

In dit rapport wordt een opzet gegeven voor het Protocol Fosfaatverzadigde gronden. In een aantal gevallen worden keuzes gemaakt terwijl dit in een aantal gevallen wordt nagelaten. De gegeven methoden, bijvoorbeeld ten aanzien van monsterneming, menging, etc. zijn mogelijk niet optimaal. Een verdere optimalisatie lijkt ook mogelijk voor wat betreft de betrouwbaarheid van de beoordeling, en de steekproefgrootte en andere factoren die de kosten sterk beïnvloeden. Om meer zicht te krijgen op de kosten/kwaliteit-verhouding zou een proefdraaien volgens verschillende protocol-versies nuttig kunnen zijn.

2. HET KRITERIUM VOOR FOSFAATVERZADIGING

Zoals in het eerste deelrapport is aangegeven is een bodemsysteem fosfaatverzadigd te noemen in de context van P-uitspoeling voordat de situatie bereikt wordt dat de grond geen P meer kan vastleggen. Een fosfaat verzadigde grond werd immers gedefinieerd als een grond waar ongewenst hoge P-uitspoeling plaatsvindt of zal gaan plaatsvinden nadat de overmatige dosering van fosfaat is beëindigd.

Dit betekent dat in het begrip fosfaatverzadigde gronden vele aspecten van fosfaatvastlegging, -transport, maar ook -desorptie betrokken zijn. Een extra complicerende faktor is de ruimtelijke variabiliteit van de bodem in relatie tot de genoemde aspecten. Om het fosfaat-protocol praktisch hanteerbaar te houden zijn vereenvoudigingen noodzakelijk. Een van de gevolgen van het gebruikte model (zie eerste deelrapport) is dat de effecten van ruimtelijke variabiliteit in het horizontale vlak niet expliciet in rekening hoeven te worden gebracht, mits deze variabiliteit niet extreem groot is. Berekeningen op basis van gemiddelde waarden zijn acceptabel. Wel leiden ruimtelijke variabiliteit, beperkingen in de nauwkeurigheid van het experimenteel programma en het beperkte monsteraantal tot onzekerheid. Het hanteren van deze onzekerheid wordt in een latere paragraaf besproken.

Indien we rekening houden met desorptieverschijnselen in de bovengrond en sorptie van P in de ondergrond dan kan tot een eenvoudig criterium gekomen worden voor P-verzadiging. Volgens dit criterium zal ook na beëindiging van overmatige mestdoseringen geen onaanvaardbaar verhoogde uitspoeling van P plaatsvinden wanneer de gemiddelde fosfaatverzadigingsgraad van het bodemprofiel ($= L_s/L$) kleiner is dan de kritieke verzadigingsgraad (Y). De actuele verzadigingsgraad wordt berekend door de diepte waarover het profiel met fosfaat verzadigd is (L_s) te delen door de diepte van het gehele profiel.

Zodoende is een profiel fosfaatverzadigd indien

$$L_s/L > Y \quad (1)$$

De profieldiepte (L) is gelijk aan de diepte van een te kiezen referentievlak waarop in Hoofdstuk 3 nader wordt ingegaan.

De kritieke verzadigingsgraad werd reeds in het eerste deelrapport toegelicht. Op basis van overwegingen over de herddistributie van fosfaat door o.m. desorptie en transport kan de kritieke verzadigingsgraad getalsmatig onderbouwd worden. De bevindingen in het eerste deelrapport leidden tot de vergelijking

$$Y = \gamma \eta K \epsilon / (1 + \gamma \eta K \epsilon) \quad (2)$$

waarin: $\gamma =$ de verhouding tussen totaal vastgelegd P gedeeld door reversibel geadsorbeerd P, $\gamma \geq 1$.
 $\eta =$ een maat voor de reactiviteit van de ondergrond ten opzichte van de reactiviteit van de bovengrond, $\eta > 0$.

- K = de gemiddelde verwachte Langmuir adsorptiekonstante voor P in grond.
 \bar{c} = grenswaarde van uitspoelende P-concentratie bij het referentie vlak.

De vier parameters (γ , η , K , \bar{c}) van vgl. (2) kunnen hetzij gemeten, hetzij geschat worden. Door vgl. (2) wordt de grootheid Y weliswaar onderbouwd in termen van de genoemde vier parameters, maar dit wil niet zeggen dat het criterium voor fosfaatverzadiging feitelijk gegeven is in termen van bijv. K of \bar{c} . Ten eerste is de gehanteerde toetsingsgrootheid (hoofdstuk 3) de fosfaatverzadigingsgraad. Ten tweede is vgl. (2) formeel slechts geldig wanneer vereenvoudigende veronderstellingen gemaakt worden (eerste deelrapport). Deze veronderstellingen hoeven in werkelijkheid niet (in alle gevallen) terecht te zijn. Zodoende leidt een keuze van \bar{c} dan wel tot een Y -waarde maar zou het te ver gaan om uit een fosfaat verzadigingsgraad een concentratie te berekenen cf. (2).

3. PARAMETERWAARDEN EN EXPERIMENTEEL PROGRAMMA

Gekozen is voor een norm op perceelsschaal. Een aantal overwegingen liggen hieraan ten grondslag.

In een vroeg stadium is besloten fosfaatverzadiging te evalueren op perceelsschaal. De toevoer van dierlijke mest zal een zekere spreiding binnen een perceel vertonen, maar is in ieder geval voor elk perceel verschillend. Elk perceel kan een ander gemiddelde hebben voor de opgebrachte hoeveelheid mest en de hoeveelheid P opgeslagen in de bodem. Doorgaans ligt de verantwoordelijkheid hiervoor bij een grondgebruiker. Indien besloten wordt om regio's, gemeenten of stroomgebieden als P-verzadigd te klassificeren dan heeft dit consequenties voor zowel grondgebruikers met een groot mestoverschot, als die met een klein mestoverschot. Restricties voor de ergste gevallen vereisen niet altijd restricties voor de gehele regio waar deze percelen deel van uit maken, indien overmatige dosering bij percelen met een geringe opgeslagen hoeveelheid P op termijn niet leidt tot een onaanvaardbare belasting van het grond- en oppervlaktewater in de regio (Zie bijv. de andere uitzonderingssituatie van P-behoeftegronden). Generieke maatregelen voor een regio zijn wel vereist indien minder ernstige gevallen de toestand, die geschapen is door de ernstig vervuilde percelen, verder verslechteren tot een onaanvaardbare situatie. Met andere woorden: het opvullen van de bodem met fosfaat tot aan de norm gegeven door verg. (1) en (2) is niet altijd toelaatbaar. Voor de toelaatbaarheid moet eerst bekend zijn hoe de situatie in de meest vervuilde percelen is. Hiervoor is een perceelsgewijze monsterneming en analyse nodig, zodat de extremen welke van belang zijn niet "weggemiddeld" worden.

Een alternatief zou kunnen zijn de beoordeling van de oppervlaktewaterkwaliteit van een regio. Vaststelling van de kwaliteit hiervan kan echter geen uitspraak doen ten aanzien van P-verzadiging omdat er een verschil in tijd is tussen het moment van P-verzadiging en het moment van uitspoeling en van kwel in oppervlaktewater van P. Anderzijds is het niet goed mogelijk vast te stellen wat P-verzadiging c.q. P-status van een perceel of groep van percelen impliceert voor het oppervlaktewater. Benodigde informatie hiervoor is de ligging ten opzichte van oppervlaktewater, de geohydrologische situatie (diepte freatisch pakket, grondwatervoeding debiet, ontwatering, drainage, afsluitende en waterkerende werking van diepere lagen, etc.) en de vastlegging van fosfaat in het grondwater reservoir (grootte en uniformiteit). Dergelijke gegevens zijn sterk verschillend voor verschillende regio's terwijl veel informatie hierover ontbreekt (o.a. voor de vastlegging). Oriënterende berekeningen, waarvan een deel werd gerapporteerd door Van der Zee e.a. [1987], illustreren dat afhankelijk van parameterkeuzen extreme verschillen kunnen optreden in de schatting van moment en mate van P-kwel naar het oppervlaktewater. Het wordt vooralsnog door ons niet mogelijk geacht om de genoemde informatie in een voor heel Nederland gelijke schematisatie te gieten, zelfs als de regionaal specifieke informatie beschikbaar is.

Tenslotte zij in deze opgemerkt dat tot dusver de overheid uitspoeling naar het grondwater als maatgevend heeft gesteld. Gegeven de verschillen tussen verschillende percelen was dit een additioneel argument om het protocol niet op grotere schaal dan de perceelsschaal te baseren en geen kostbare pogingen te doen om een relatie tussen uitspoeling en oppervlaktewaterkwaliteit te leggen.

Het is, zoals reeds werd gesteld, praktisch onuitvoerbaar om de uiteenlopende grootheden voor elk te evalueren perceel afzonderlijk te meten of te schatten. Voor een aantal grootheden is daarom besloten om de in eerder onderzoek gevonden waarden te hanteren, in de veronderstelling dat deze niet al te zeer (c.q. systematisch) zullen afwijken voor situaties die anders zijn dan die onderzocht werden in dit eerste deel-rapport.

Op grond van bevindingen in het eerste deelrapport wordt verondersteld dat de parameter γ in vergelijking (2) gelijk is aan 3. Voor de gemiddelde Langmuir adsorptiecoëfficiënt, K, wordt een waarde van $35 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ aangehouden. Om verg. (1) en (2) te kunnen evalueren, moeten de grenswaarde voor de concentratie (\bar{c}), de parameter (η), en diepten L_s en L nog vastgesteld worden.

3.1 De grenswaarde voor de concentratie (\bar{c})

Zoals mag blijken uit het eerste deelrapport is het moeilijk om een eenduidige relatie te leggen tussen bemesting en de daaruit voortvloeiende concentraties in het oppervlaktewater. Naast het complex van factoren die het transport via grondwater en via oppervlakkige afspoeling beïnvloeden speelt tevens de dynamiek van het oppervlaktewater een rol. Met het model dat in het eerste deelrapport wordt beschreven wordt dan ook veeleer een methode gegeven om fosfaatverzadigde gronden te kunnen aanwijzen, dan dat hiermee voorspellingen kunnen worden gedaan over de daadwerkelijke uitspoeling. Wel wordt een relatie gelegd tussen de toetsing of een perceel fosfaatverzadigd is en de concentratie die volgens het model bij de referentiediepte (L) optreedt. Deze concentratie kan gespiegeld worden aan beschikbare normen voor fosfaat.

Voor totaal-P wordt in het NMP en in de Derde Nota Waterhuishouding een norm gegeven van 0.15 mg P/l, welke is gebaseerd op de relatie tussen het chlorofielgehalte en het P-gehalte in eutrofiëringsoepelge wateren. Daarnaast zijn voor grondwater een tweetal referentiewaarden Bodemkwaliteit beschikbaar, nl. 0.4 mg P/l (zand) en 3.0 mg P/l (klei/veen), welke hoger zijn dan de norm van 0.15 mg P/l.

Gegeven de uitgangspunten van het Besluit Gebruik Dierlijke Meststoffen dient het oppervlaktewater beschermd te worden tegen eutrofiëring. Dit vereist dat de in de tijd gemiddelde concentratie bij het referentievak (L) de norm van 0.15 mg P/l niet mag overschrijden. Hierbij wordt ervan uitgegaan dat het oppervlaktewater gemiddeld genomen afdoende tegen eutrofiëring beschermd is voor wat betreft de belasting vanuit de landbouw als gevolg van uitspoeling. Niet verdisconteerd is dat het oppervlaktewater niet enkel door het grondwater gevoed wordt, dat oppervlakkige afspoeling en transport via interflow door de volcapillaire zone bijdraagt aan de P-belasting, en dat er naast de landbouw meerdere bronnen van fosfaat zijn welke direkt ten laste komen van het oppervlaktewater. Een extra argument, dat onderbouwd werd in het eerste deelrapport, is dat wanneer eenmaal doorslag is opgetreden van een bepaalde concentratie (\bar{c}) bij het referentievak het honderden jaren kan duren voordat weer een duidelijk merkbare concentratie reductie is opgetreden.

Gegeven deze overwegingen en omdat het protocol gebaseerd is op de orthofosfaat concentratie die ca. twee derde van het totaal-P is, leidt dit tot de gehanteerde concentratie (\bar{c}) van 0.1 mg orthofosfaat P/l, of 3 $\mu\text{mol P/l}$.

3.2 Referentiediepte (L).

De referentiediepte (L) komt overeen met de ondergrens van het bodemsysteem zoals dit in het protocol beschouwd wordt. Zoals in het eerste deelrapport besproken werd is het ondoenlijk om het freatisch grondwaterpakket in de beschouwingen te betrekken. Daarom wordt de concentratie die volgens het model zal optreden op de diepte L als maatgevend voor fosfaatverzadiging beschouwd, en wordt de hoeveelheid fosfaat en het fosfaat vastleggend vermogen tot deze diepte in rekening gebracht. In de tijd is het freatische vlak niet goed gedefinieerd zodat dit niet gebruikt kan worden als keuze voor de referentiediepte. Dit is het gevolg van fluctuaties van het freatisch vlak. Omdat in verband met de uitspoeling de positie van het grondwater een belangrijk gegeven is, is de referentiediepte hier wel aan gekoppeld.

Als referentiediepte (L) is gekozen voor de gemiddelde hoogste grondwaterstand (GHG). Deze heeft een gemiddelde overschrijding van 30 dagen/jaar (d.w.z. de werkelijke grondwaterstand bevindt zich gedurende gemiddeld 30 dagen/jaar hoger). Bij deze keuze speelde mee dat gedurende de termijn van overschrijding aanzienlijk hogere concentraties dan de grenswaarde (\bar{c}) kunnen uitspoelen als gevolg van het contact tussen de volcapillaire zone en de fosfaatverzadigde bovengrond, voorts dat in die situatie verhoogde afspoeling en interflow aanleiding kunnen geven tot versnelde afvoer naar het oppervlaktewater, terwijl tevens voor de GHG relatief veel meetgegevens voorhanden zijn. Een additioneel voordeel van deze keuze voor een gemiddelde grondwaterstand is praktisch van aard. Door de beschikbare gegevens van de GHG en het negeren van ruimtelijke en tijdelijke variaties binnen een perceel kan voor elke situatie vooraf de te beschouwen diepte (L) vastgesteld worden. Dit verkleint de kans op verschillen tussen percelen met dezelfde grondwatertrap en een ongelijke behandeling als gevolg van het seizoen waarin bodemonsters worden genomen.

Voor elke grondwatertrap (GT) wordt de diepte van het freatisch vlak als functie van de overschrijdingskans gegeven door Van der Stuijs [1987]. Voor de keuze van het GHG als referentiediepte leidt dit tot de waarden van Tabel 1.

Tabel 1: Referentiediepte (L) in cm - maaiveld, als deze gelijk is aan de GHG (uit: Van der Stuijs, 1987).
GT = grondwatertrap.

GT	II/II*	III/III*	V/V*	IV	VI	VII
L	10/30	20/30	20/30	55	60	100

Opgemerkt dient te worden dat voorts gekozen is voor een maximale waarde van L gelijk aan 1 m, of 100 cm.

3.3 Monsterneming en data verwerking

Aan de hand van de GT-kaarten voor het desbetreffende gebied en Tabel 1 van dit rapport wordt de diepte L bepaald. Monsterneming van grond geschiedt tot deze diepte L, op n lokaties in het perceel. Het aantal n wordt in Hoofdstuk 4 besproken.

Monsterneming geschiedt met een gutsboor, zodat voor elke lokatie een ongeveer gelijk volume grond wordt verkregen. Een mengmonster wordt verkregen van de grondmonsters van de n lokaties zoals beschreven in Bijlage 3.

Elk mengmonster wordt geëxtraheerd met een zure ammoniumoxalaat oplossing volgens het voorschrift van Bijlage II. In dit extract worden de concentraties van fosfaat (P), ijzer (Fe), en aluminium (Al) gemeten volgens het voorschrift van Bijlage III. Eventueel kan als alternatief op de voorschriften van Bijlage II en III de procedure volgens Novozamsky e.a. [1986] gevolgd worden. Hieruit wordt vervolgens berekend wat de gehalten van P, Fe, en Al in mmol/kg droog grondmonster zijn. De extractie en concentratie metingen worden in triplo uitgevoerd (ten einde te kunnen beoordelen of de mengmonsters representatief zijn). De hierbij verkregen drie gehalten van P, Fe, en Al, resp., dienen elk een goede reproduceerbaarheid te hebben; het quotient van standaard afwijking/gemiddelde dient maximaal 0.3 te bedragen. De gemiddelden worden aangeduid met de symbolen P_{ox} , Fe_{ox} en Al_{ox} . Vervolgens wordt de som M berekend uit deze gemiddelde waarden volgens

$$M = Fe_{ox} + Al_{ox}$$

De vastleggingscapaciteit per hoeveelheid grond (F) is gelijk aan (zie eerste deelrapport)

$$F = 0.5 M$$

De hoeveelheid reeds in het profiel aanwezig fosfaat wordt gekarakteriseerd met $A = P_{ox}$. Daarom is de actuele verzadigingsgraad (Z) gelijk aan

$$Z = A/F = 2P_{ox}/M \quad (3)$$

Nadat Z berekend is volgens vgl. (3) kan vastgesteld worden of sprake is van fosfaatverzadiging. Voor elke locatie waar een bodemonster is genomen is in een laag (tussen 0 en L diep) bemonsterd. Dan kan afgeleid worden dat de kritieke verzadigingsgraad gegeven wordt door (zie eerste deelrapport)

$$Y = \frac{\gamma K \bar{c}}{1 + \gamma K \bar{c}} \quad (4a)$$

Door in een laag te monsteren is het dan dus niet meer nodig om η te weten. In feite wordt dan geen onderscheid gemaakt tussen boven- en ondergrond. Wanneer de parameterwaarden ingevuld worden, d.w.z. $\gamma = 3$; $K = 35$ (l/mmol) en $\bar{c} = 3 \cdot 10^{-3}$ (mmol/l) dan levert dit een Y-waarde van ca. $Y = 0.24$.

Op basis van vgl. (3) en (4a) kan gekomen worden tot een uitspraak of het beschouwde perceel fosfaatverzadigd is. Wanneer de experimenteel gevonden verzadigingsgraad (Z) groter of gelijk is aan de kritieke waarde, d.w.z. als

$$Z \geq 0.24 \quad (4b)$$

dan is het beschouwde perceel fosfaat verzadigd. Hierbij is echter geen rekening gehouden met de onzekerheid waarmee men doorgaans te maken heeft. Dit aspect wordt in hoofdstuk 4 besproken.

4. ONZEKERHEID IN DE TOETSINGSGROOTHEID

Omdat de n afzonderlijk bodemmonsters gemengd worden volgt uit de experimentele werkzaamheden voor elk perceel slechts een enkele waarde voor Z . Hoewel Z geacht wordt een goede schatting te zijn voor de gemiddelde verzadigingsgraad van het perceel, is dit op voorhand niet zeker. Door experimentele onnauwkeurigheden en door de ruimtelijke variabiliteit van de modelparameters (bijv. K) en van de variabelen A en F kan de schatting van de verzadigingsgraad op basis van de n afzonderlijke monsters (weergegeven door Z_n) in zekere mate minder goed zijn. Wel zal de schatting beter worden als het aantal gebruikte monsters (n) groter is.

4.1 Kwantificatie van de onzekerheid

De onzekerheid in hoeverre Z_n een goede schatting van de werkelijke fosfaatverzadigingsgraad is zal in de realiteit van plaats tot plaats verschillen. Dit is onder andere het geval omdat de mate van ruimtelijke variabiliteit niet hetzelfde is voor verschillende bodemtypen, vormen van grondgebruik, etc. Zoals ook in het eerste deelrapport werd aangegeven is het te verwachten dat ook binnen een perceel de fosfaat verzadigingsgraad van plaats tot plaats verschilt, en dus (in stochastische zin) verdeeld is. Voor de frequentieverdeling kunnen verschillende keuzen gemaakt worden. Gezien de vorm van histogrammen zoals die gegeven werden door Van der Zee e.a. [1988, 1987] voor een aantal verontreinigingen door Keizer e.a. [1987] is het veelal acceptabel om hetzij een normale verdeling, hetzij een lognormale verdeling te verwachten. Omdat gehalten (en dus ook A en F) evenmin als een verzadigingsgraad (bijv. Z) negatief kunnen zijn, is de normale verdeling niet het meest voor de hand liggend. Volgens deze verdeling zijn negatieve waarden namelijk wel mogelijk. De lognormale verdeling staat daarentegen geen negatieve waarden toe, terwijl in geval van een kleine variatie coëfficiënt deze verdeling praktisch identiek is aan de normale verdeling [Van de Zee en Van Riemsdijk, 1987, Van der Zee, 1988,]. Daarom werd besloten uit te gaan van de veronderstelling dat Z lognormaal verdeeld is.

Indien de fosfaat verzadigingsgraad lognormaal verdeeld is, dan betekent dit dat de logaritme hiervan normaal verdeeld is. Wanneer deze logaritme aangeduid wordt met X , d.w.z.

$$X = \ln(Z) \tag{5}$$

valt eenvoudig af te leiden [Van der Zee, 1988] dat de volgende relaties gelden tussen het rekenkundig gemiddelde van X (m_x) en Z (m_z) en de standaardafwijkingen van X en Z (s_x en s_z , respectievelijk):

$$m_x + 0.5s_x^2 = \ln(m_z) \tag{6a}$$

$$s_x^2 = (s_z / m_z)^2 \tag{6b}$$

Om te vermijden dat in ieder geval (elk perceel) de mate van variabiliteit (s_x of s_z) experimenteel vastgesteld moet worden wordt het beeld verder vereenvoudigd. Op basis van de gegevens die in het eerste deelrapport gepresenteerd werden, wordt verondersteld dat weliswaar het gemiddelde en de standaard afwijking van Z van perceel tot perceel kunnen verschillen, maar dat de variatiecoëfficiënt van Z overal hetzelfde is. De variatiecoëfficiënt van Z (symbool C_v) is een relatieve maat voor de variatie van Z, en is gelijk aan s_z/m_z of s_x .

Alvorens tot toetsing (of een perceel fosfaatverzadigd is) over te kunnen gaan, dient gerealiseerd te worden dat de enkelvoudige waarneming aan een mengmonster van n afzonderlijke monsters een zuivere schatter is voor het rekenkundig gemiddelde. Met andere woorden, Z_n is een zuivere schatter voor het rekenkundig gemiddelde van Z (weergegeven door m_z) al is deze schatting behept met onzekerheid als gevolg van de ruimtelijke variabiliteit en onnauwkeurigheid.

4.2 Toetsing in geval van onzekerheid

Conform paragraaf 3.3 vereist de uitspraak of een perceel fosfaatverzadigd is het toetsen of Z gemiddeld groter is dan de norm Y (vergelijkingen (4a) en (4b)). De te toetsen nulhypothese luidt dus

$$H_0: m_z > Y \quad (7)$$

Op basis van vergelijking (6) is equivalent hieraan de afgeleide nulhypothese te formuleren als

$$H_0^1: m_x > m_x^Y \quad (8)$$

waarbij m_x^Y volgt uit (6a) door voor m_z de norm Y in te vullen. Dit levert voor m_x^Y dus op

$$m_x^Y = \ln(Y) - 0.5 s_x^2 \quad (9)$$

In vergelijking (9) is s_x bekend omdat deze volgens (6b) gelijk is aan C_v welke constant verondersteld werd.

Uit de statistiek [Snedecor and Cochran, 1980] is bekend dat als een grootheid een continue verdeling heeft, het experimenteel geschatte gemiddelde normaal verdeeld is. In dit geval geldt dus dat m_x normaal verdeeld is met de verwachtingswaarde gelijk aan het werkelijke perceelsgemiddelde van X, terwijl de standaarddeviatie gelijk is aan s_x/\sqrt{n} [Snedecor and Cochran, 1980]. Wanneer dus getoetst wordt volgens vergelijking (8) of m_x groter is dan m_x^Y , dan hangt van de gewenste betrouwbaarheid en de steekproefgrootte n af hoe de toetsing er uitziet.

Bij een gegeven betrouwbaarheid (B) geldt nu dat m_x groter is dan m_x^Y indien gevonden wordt dat

$$m_x > m_x^y + t_s \frac{s_x}{\sqrt{n}} \tag{10}$$

waarbij de tweede term de onzekerheidsmarge aangeeft.

Wanneer de verschillende grootheden verder ingevuld worden dan levert dit op

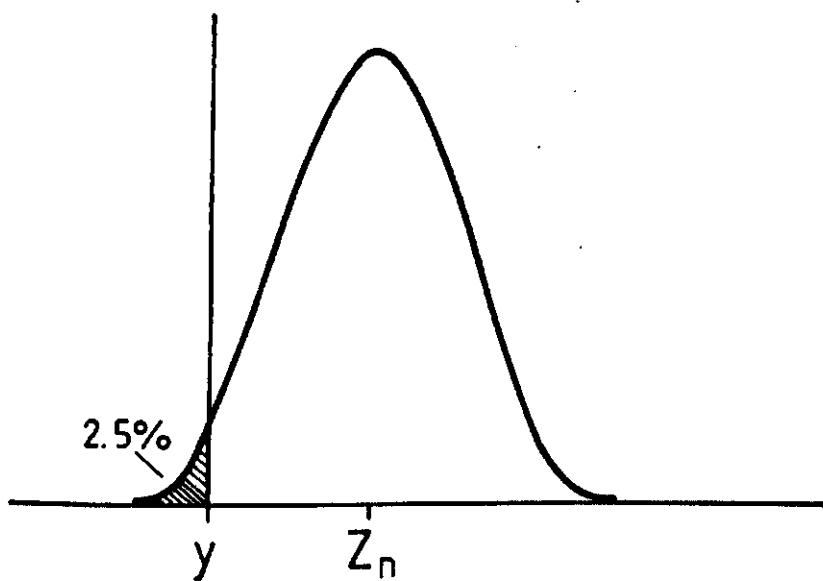
$$m_x > \ln(Y) - 0.5 C_v^2 + t_s \frac{C_v}{\sqrt{n}} \tag{11}$$

Omdat voor het onderhavige geval geldt dat m_x volgens (6a) gerelateerd is aan Z_n levert dit in combinatie met (11):

$$\ln(Z_n) > \ln(Y) + t_s \frac{C_v}{\sqrt{n}} \tag{12}$$

$$Z_n > Y \exp\left[t_s \frac{C_v}{\sqrt{n}} \right] \tag{13}$$

Indien blijkt dat vergelijking (13) geldt, dan dient het perceel als fosfaat verzadigd geklassificeerd te worden.



Figuur 1: Illustratie van de beoordeling van fosfaatverzadiging volgens het protocol, waarbij Y het gestelde criterium is en Z_n de waargenomen gemiddelde graad van fosfaatverzadiging. De situatie geldt voor een perceel dat nog net niet fosfaatverzadigd is.

Met nadruk dient er op gewezen te worden dat de verwerping van de nulhypothese (dat het perceel fosfaatverzadigd is) niet impliceert dat het perceel niet fosfaatverzadigd is. Er wordt enkel de uitspraak gedaan dat het perceel niet met een (hoge) betrouwbaarheid B fosfaatverzadigd is. Met een geringere betrouwbaarheid zou dit wel degelijk het geval kunnen zijn. Zoals uit vergelijking (13) blijkt werkt onzekerheid (gekwantificeerd middels de term $t_B C_v / \sqrt{n}$) in het voordeel van de grondgebruiker. Hoe groter de onzekerheid, hoe minder snel men tot de uitspraak zal komen dat sprake is van fosfaatverzadiging. Zo leidt afname van de steekproefgrootte n tot een minder scherpe eis voor Z_n . Door een hoge betrouwbaarheid te eisen zal een ongunstige uitspraak voor de grondgebruiker alleen gedaan worden als de norm zeer waarschijnlijk overschreden is.

Een alternatief is de nulhypothese dat het perceel niet fosfaatverzadigd is:

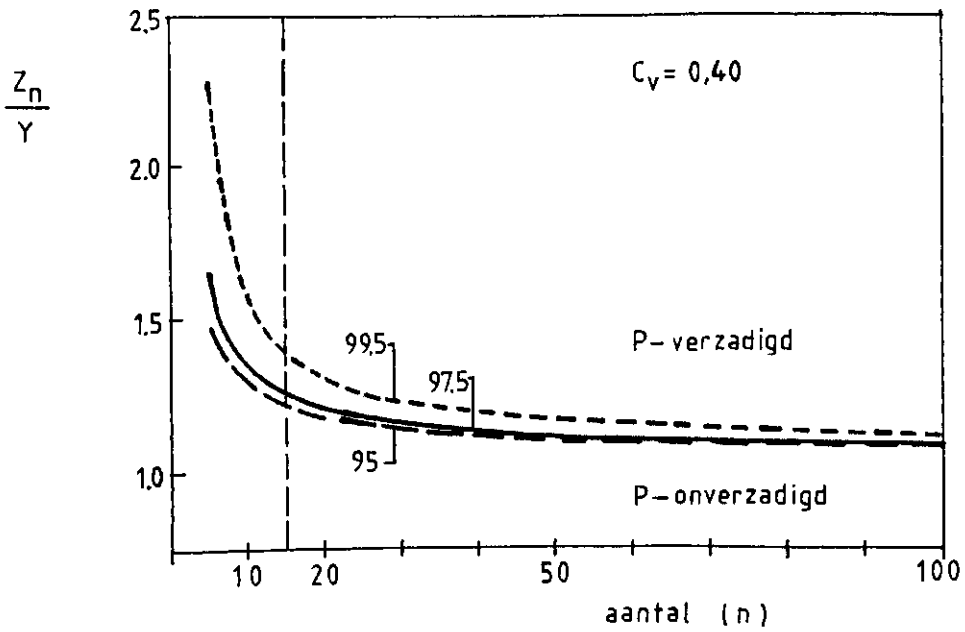
$$H_0: m_z < Y \tag{14}$$

Zoals dan kan worden afgeleid, geldt voor deze situatie dat als

$$Z_n < Y \exp \left[-t_B \frac{C_v}{\sqrt{n}} \right] \tag{15}$$

het terrein niet fosfaatverzadigd is. In dit geval blijkt onzekerheid ongunstig voor de grondgebruiker uit te werken omdat de exponentiële term kleiner is dan een. In feite wordt dan Z_n dus getoetst aan een gereduceerde waarde van Y. Een essentieel nadeel van deze optie is dat in een relatief veel groter aantal gevallen een perceel ten onrechte als fosfaatverzadigd wordt geklassificeerd. Het probleem wordt hierdoor groter gemaakt dan het in werkelijkheid is. Met name in het kader van een overgangsregeling zal dit niet de bedoeling zijn. In dit protocol is dan ook de keuze gemaakt voor de eerste optie, met de nulhypothese gegeven door vergelijking (7). Deze nulhypothese is conceptueel geheel analoog aan de gedachtengang bij snelheidscontroles op de Nederlandse wegen. Er wordt pas bekeurd indien de maximaal toegestane snelheid duidelijk waarneembaar is overtreden.

Ter illustratie van de eis geformuleerd in vergelijking (13) wordt in Figuur 1 aangegeven hoe de beoordeling tot stand komt. In Figuur 2 wordt aangegeven hoe de toetsing beïnvloed wordt door de keuze van de betrouwbaarheid en de steekproefgrootte. Hierbij is uitgegaan van een constante waarde van C_v van 0.40 (of 40%).



Figuur 2: Effecten van de te kiezen betrouwbaarheid en steekproefgrootte (n) op de toetsing of een perceel fosfaatverzadigd is, bij een variatiecoëfficiënt van Z gelijk aan $C_v = 0,40$. Indien de waargenomen Z_n -waarde gedeeld door y boven de betreffende curve valt is het perceel fosfaat verzadigd.

5. NABESCHOUWING

Ten behoeve van de ontwikkeling van een praktisch hanteerbaar protocol zijn een aantal veronderstellingen gemaakt. Deze veronderderstellingen zijn besproken in zowel deze technische uitwerking als in deel I. Op basis van het ontwikkelde protocol wordt vastgesteld door het Staring Centrum in hoeverre momenteel reeds fosfaatverzadiging verwacht mag worden en in welke regio's dit het geval zal zijn. Berekeningen wijzen op een zeer groot areaal aan fosfaatverzadigde gronden. De omvang hiervan leveren mogelijk problemen ten aanzien van het optredende mestoverschot. Zeer recent fundamenteel bodemchemisch werk op het terrein van de binding van ionen aan metaal(hydr)oxide suggereert dat de in het protocol gedane veronderstellingen een onderschatting zouden kunnen opleveren van de hoeveelheid reversibel geadsorbeerd fosfaat bij lage concentraties. Wanneer dit juist zou blijken te zijn dan wordt op basis van het huidige protocol de het areaal fosfaatverzadigde gronden mogelijk overschat. Omdat het om theoretische berekeningen gaat welke nog niet getoetst zijn is het momenteel niet te beoordelen welke rol dit kan spelen.

Gezien de mogelijk grote praktische implicaties (het totale fosfaat verzadigde areaal zou in de huidige opzet te groot geschat kunnen worden) verdient het aanbeveling om genoemde theoretische berekeningen te toetsen.

Een ander belangrijk aspect is de mogelijkheid om de uitspoeling van fosfaat op fosfaatverzadigde percelen sterk terug te dringen door een aangepaste vorm van grondgebruik. Berekeningen wijzen uit dat indien fosfaatbemesting geheel beëindigd wordt gedurende een aantal jaren terwijl onttrekking door het gewas wordt gestimuleerd de uitspoeling sterk kan worden teruggebracht.

Het is mogelijk van belang om een systeem te ontwikkelen waarbij de belangen van de boer en het milieu op deze gronden kan worden geoptimaliseerd. Dat wil zeggen met zo min mogelijke kosten zo snel mogelijk het probleem zo goed mogelijk op te lossen.

Nader onderzoek op dit gebied (zowel laboratorium, simulatie als veldonderzoek) is noodzakelijk om hiervoor gerichte verantwoorde oplossingen aan te dragen.

LITERATUUR

- Keizer, M.G., V.J.G. Houba, en Th.M. Lexmond, Bemonstering van bodem en vegetatie ten behoeve van chemische analyse, Bodemkunde en Plantevoeding, LUW, 1987
- Novozamsky, I., R. van Eck, V.J.G. Houba en J.J. van der Lee, Use of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for determination of iron, aluminium and phosphorus in Tamm's soil extracts, Neth.J.Agric.Sci., 34, 185-191, 1986
- Snedecor, G.W., and W.G. Cochran, Statistical Methods, 7th. edition, Iowa State Univ. Press, 1982
- Van der Sluijs, P., Grondwatertrappen, In: Bodemnatuurkunde, deel 1, hoofdstuk II, W. Locker en H. de Bakker (eds.), 99-112, 1985
- Van der Zee, S.E.A.T.M. en W.H. van Riemsdijk, Transport of reactive solute in spatially variable soil systems, Water Resour. Res. 23, 2059-2069, 1987
- Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. van Riemsdijk, H.N.M. Ferdinandus en F.A.M. de Haan, Fosfaatuitspoeling bij overmatige drijfmestdosering, Meststoffen, 14-18, 1987
- Van der Zee, S.E.A.T.M., Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems, Dissertatie LUW, 1988, 283 pp.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. van Riemsdijk, F.A.M. de Haan, Het Protocol Fosfaatverzadigde Gronden, Deel I: Toelichting, LUW, Bodemkunde en Plantevoeding, 1990.

BIJLAGEN

BIJLAGE I: PROTOKOL FOSFAAT VERZADIGDE GRONDEN

ONDERZOEKSSCHAAL:

Het "onderzoeken" of grond al of niet fosfaatverzadigd is, gebeurt per perceel. Dientengevolge betreffen alle hier aan de orde komende aspecten die voor een bepaald perceel.

REFERENTIE-DIEPTE:

Met de referentie-diepte wordt de diepte bedoeld tot waar de monsternamen zich uitstrekt. Deze referentie-diepte is afhankelijk van de lokale geohydrologische situatie en is gelijk aan de gemiddelde hoogste grondwaterstand (GHG) volgens de grondwatertrappenkaart (Gt-kaart) behorend bij de Bodemkaart van Nederland, schaal 1:50.000 (Stichting voor de Bodemkartering, Wageningen). Indien volgens de Gt-kaart binnen een perceel meerdere grondwatertrappen worden aangetroffen wordt voor de GHG de kleinste waarde aangehouden.

TIJDSTIP VAN MONSTERNEMING:

Het tijdstip van monsterneming mag niet liggen binnen een periode van een week na toediening van dierlijke mest.

MONSTERNEMING-PROCEDURE:

1. Per perceel wordt volgens een vierkant raster bemonsterd op 15 plaatsen. De maaswijdte wordt zodanig aangepast dat in ieder geval 15 monsterlokaties in het betreffende perceel gelegen zijn. De afstand van het raster tot de perceelsranden moet een maal de maaswijdte bedragen. Extremiteten zoals de toegang tot het perceel worden vermeden.
2. Bemonsterd wordt in een laag tot de referentie-diepte (L), en dit geschiedt met behulp van een gutsboor. Noteer wat de grootte van L is.
3. Op elk van de 15 lokaties binnen het perceel wordt aldus een monster betrokken, welke apart worden verpakt en gecodeerd.
4. Alle monsters worden apart verpakt in een polyethyleen zak of in een papieren zak met inwendige polyethyleen bekleding.

MONSTERBEWERKING:

Zo spoedig mogelijk nadat de monsters in het lab ontvangen zijn worden zij aan de lucht bij kamertemperatuur gedroogd. Indien dit nodig blijkt te zijn worden de grondmonsters bij een temperatuur van 5-10° C of lager opgeslagen in een donkere ruimte. Na het drogen worden de monsters gemalen met een grondmolen indien blijkt dat er harde kluiten aanwezig zijn (bijv. bij kleiige grond). De gedroogde monsters worden gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 2 mm. Grind, steentjes, puin en wortelresten etc. worden verwijderd. Bij het zeven kan gebruik gemaakt worden van een hardhouten wrijfplankje om bodemdeeltjes door de zeef te wrijven.

NABEWERKING:

Het gezeefde materiaal wordt met de hand goed gemengd om een homogeen monster van de fractie < 2mm te verkrijgen. Vervolgens wordt het monster met een monsterverdeler verdeeld in zogenaamde deelmonsters. Deze deelmonsters worden gebruikt voor het bereiden van de mengmonsters. Mengmonsters worden gemaakt van alle 15 monsters. Voor het maken van de mengmonsters worden van alle 15 individuele monsters (of deelmonsters) van de desbetreffende laag gelijke gewichtshoeveelheden afgewogen, waarna deze afgewogen hoeveelheden bij elkaar worden gevoegd en gemengd. Dit levert per perceel dus een mengmonster op.

Na het grondig mengen van de mengmonsters worden met een monsterverdeler ook hiervan deelmonsters gemaakt, waaruit de hoeveelheden worden afgewogen welke nodig zijn voor de chemische analyses.

LABORATORIUM CHEMISCHE ANALYSE:

Aan de twee resulterende mengmonsters wordt bepaald wat het oxalaat extraheerbare gehalte is van fosfaat, ijzer en aluminium. De extractie staat beschreven in bijlage II. In het extract worden bovengenoemde drie componenten gemeten volgens bijlage III.

DATA-BEWERKING:

Verkregen zijn de volgende grootheden (in mmol/kg):

het fosfaatgehalte dat met oxalaat extraheerbaar is (P)

het ijzergehalte dat met oxalaat extraheerbaar is (Fe)

het aluminiumgehalte dat met oxalaat extraheerbaar is (Al)

1. Bereken $M = Fe + Al$
2. Bereken $F = 0.5 M$
3. Omdat A overeenkomt met P geldt dat Z_n gegeven wordt door $Z_n = A/F = 2P/M$

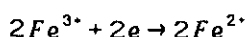
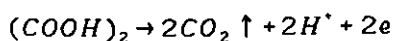
4. De waarde van Y is 0.24 en bij een betrouwbaarheid van 97.5% en steekproefgrootte van $n = 15$ geldt volgens vergelijking (13) dat fosfaatverzadiging beoordeeld wordt op basis van $Z_n > 1.25 Y$. Indien dus $Z_n > 0.3$ dan is het perceel fosfaatverzadigd.

BIJLAGE II: AMMONIUM-OXALAAT-OXAALZUUR EXTRACTIE

INLEIDING

In zure tot neutrale grond reageren fosfaationen met ijzer- en aluminiumionen tot slecht oplosbare verbindingen. De hoeveelheid fosfaat die zo kan worden vastgelegd, is afhankelijk van de hoeveelheid, maar ook van de vorm waarin ijzer- en aluminiumionen in de grond voorkomen. Voor zover ze zijn ingebouwd in de kristalroosters van kleimineralen, veldspaten en zware mineralen, komen deze ionen zo langzaam vrij, dat ze op korte en middellange termijn slechts een te verwaarlozen bijdrage kunnen leveren aan de vastlegging van fosfaat. Van meer belang zijn de "actieve" vormen van ijzer en aluminium zoals amorf hydroxyden en ionen gebonden aan organische stof.

Extractie van grond met een waterige oplossing van ammoniumoxalaat en oxaalzuur maakt het hier mogelijk de "actieve" vormen van ijzer en aluminium afzonderlijk te bepalen. De extraherende werking van deze oplossing berust onder meer op reductie van slecht oplosbare, driewaardige ijzerionen tot veel beter oplosbare tweewaardige ijzerionen volgens:



en op de complexerende werking van oxalaationen ten aanzien van aluminiumionen. De extractie wordt in het donker uitgevoerd, omdat de reducerende werking van oxaalzuur wordt beïnvloed door licht.

EXTRACTIE

REAGENS

Ammoniumoxalaat-oxaalzuur-oplossing: los op in 1 liter gedemineraliseerd water 17,56 g $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 28,40 g $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

WERKWIJZE

Breng ca 25 g luchtdroge grond < 2 mm in een mortier en homogeniseer met behulp van een stamper. Weeg daarna 5,00 g af en breng over in een 250 ml polyethyleen fles. Voeg 100 ml ammoniumoxalaat-oxaalzuur-oplossing toe (bijv. met een geijkte citopipet). Leg de fles in een lineaire schudmachine, die is ingesteld op 120 slagen per minuut en laat gedurende 2 uur schudden in het donker. Filtreer vervolgens door een asvrij, middelhard filter in een 50 ml polyethyleen flesje. De eerste portie van het filtraat moet worden weggegooid.

OPMERKINGEN

1. Neem in iedere serie twee blanco's en twee standaardmonsters mee.
2. De filtraten zijn niet onbeperkt houdbaar; na verloop van enige tijd zal er schimmelontwikkeling gaan optreden. Wanneer de filtraten niet binnen enkele dagen verder worden verwerkt, moeten ze in een koelkast worden bewaard.

DESTRUCTIE

REAGENTIA

Zwavelzuur, geconcentreerd
Waterstofperoxyde 30% p.a.
Carborundum kooksteentjes

WERKWIJZE

Pipetteer 5,00 ml extract in een destructiebuis en voeg 1 ml geconcentreerd zwavelzuur toe. Verhit tot 240° C, tot het water is verdampt (witte nevels). De uit de grond geëxtraheerde organische stof verkoolt door de wateronttrekkende werking van het zwavelzuur. Laat afkoelen en voeg 4 ml waterstofperoxyde toe. Wacht 5 minuten en plaats de buizen weer in het destructieblok. Verhit tot 240°C, tot het water is verdampt. Laat afkoelen. Zet intussen de temperatuurregelaar van het destructieblok op 105°C. Voeg 20 ml gedemineraliseerd water en enkele kooksteentjes toe en laat gedurende 10 minuten zachtjes koken. Breng het afgekoelde destruaat kwantitatief over in een maatkolfje van 50 ml. Vul aan met gedemineraliseerd water en meng.

In het destruaat, dat ca. 0,36 mol L⁻¹ H₂SO₄ bevat, kunnen ijzer, aluminium en fosfaat worden bepaald.

BIJLAGE III: CHEMISCHE ANALYSE VAN IJZER, ALUMINIUM EN FOSFAAT

BEPALING VAN IJZER (COLORIMETRISCH)

PRINCIPE

Fe²⁺-ionen vormen met orthophenantroline een roodgekleurd complex bij een pH tussen 2 en 9. Om te voorkomen dat eventueel aanwezige Al³⁺-ionen met fosfaat een neerslag vormen, waardoor de oplossing troebel zou worden, worden deze gecomplexeerd met citraat. Voor de omzetting van Fe³⁺ in Fe²⁺ wordt een reductie-oplossing toegevoegd. Aangezien de zwavelzuurconcentratie in het te analyseren destruaat hoog is, wordt ammonia toegevoegd om het zwavelzuur gedeeltelijk te neutraliseren.

REAGENTIA

Reductie-oplossing: los 0,1 g 4-(methylamino-) fenolsulfaat + 13,7 g Na₂S₂O₅ + 1 g Na₂SO₃·7H₂O (of 0,5 g Na₂SO₃) op in 100 ml gedemineraliseerd water.

Orthophenantroline-oplossing: los 0,4 g orthophenantroline op in 25 ml ethanol 96% en vul met gedemineraliseerd water aan tot 100 ml.

Natriumcitraat-ammonia-oplossing: los 26 g Na₃C₆H₅O₇·2H₂O en 30 ml ammonia (25% NH₃) op in 1 liter gedemineraliseerd water.

Zwavelzuur 0,36 mol L⁻¹: vul 20 ml geconcentreerd H₂SO₄ met gedemineraliseerd water aan tot 1 liter.

Standaardoplossing 400 mg L⁻¹ Fe: los 2,808 g Fe (NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O op in 250 ml gedemineraliseerd water waaraan is toegevoegd 20 ml geconcentreerd H₂SO₄.

Vul aan met gedemineraliseerd water tot 1 liter.

Standaardoplossing 20 mg L⁻¹ Fe: pipetteer 25 ml van de standaardoplossing 400 mg L⁻¹ Fe in een maatkolf van 500 ml en vul aan met zwavelzuur 0,36 mol L⁻¹.

Standaardreeks: pipetteer in maatkolven van 100 ml respectievelijk 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 ml van de standaardoplossing 20 mg L⁻¹ Fe. Vul aan met zwavelzuur 0,36 mol L⁻¹. Deze reeks bevat 0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 μg Fe per ml.

WERKWIJZE

Pipetteer in reageerbuizen van de standaardreeks 2,0 ml en van de destruaten 1,0 en als duplo 2,0 ml en vul aan tot 2,0 ml met zwavelzuur 0,36 mol L⁻¹. Voeg aan de standaardreeks en destruaten in deze volgorde toe:

0,2 ml reductie-oplossing

0,1 ml orthophenantroline-oplossing

2,5 ml natriumcitraat-ammonia-oplossing

Meng na iedere toevoeging en meet na een wachttijd van minimaal 1 uur de extinctie bij 515 nm in een 1 cm cuvet. De kleur blijft gedurende minstens 5 uur constant.

Het verband tussen de extinctie en de hoeveelheid Fe in de standaardreeks 0-20 μg is lineair.

BEREKENING

Uit het verband tussen de extinctie en het aantal $\mu\text{g Fe}$, zoals dat voor de standaardreeks is vastgesteld, kan worden berekend hoeveel $\mu\text{g Fe}$ aanwezig is in 1 resp. 2 ml destruaat. Bereken het extraheerbaar Fe-gehalte van de grond als volgt:

$$\frac{a - b}{v} \cdot \frac{50}{5} \cdot \frac{100}{5} = \mu\text{g Fe}$$

Per gram luchtdroge grond, waarin a het aantal $\mu\text{g Fe}$ in v ml destruaat en b het aantal $\mu\text{g Fe}$ in v ml blanco destruaat. Vervolgens wordt berekend hoeveel mmol Fe/kg hiermee overeenkomt.

OPMERKINGEN

1. De hier beschreven werkwijze kan worden gevolgd door grondmonsters die niet meer dan 2000 μg oxalaat-extraheerbaar Fe per g grond bevatten. Wanneer het extraheerbaar Fe-gehalte hoger is, dan moet het resultaat op passende wijze worden verdund met H_2SO_4 0,36 mol L^{-1} .
2. De bepaling wordt niet gestoord door tenminste 4000 $\mu\text{g P}$ en 400 $\mu\text{g Al}$, ook niet als beide elementen samen aanwezig zijn.
3. Mocht toch een storing worden gesignaleerd doordat de resultaten van de duplobepaling verschillen, terwijl het Fe-gehalte te laag is om verdere verdunning van het destruaat toe te laten, dan kan de dubbele hoeveelheid orthophenantroline-oplossing worden toegevoegd aan monsters en standaardreeks. Dit is noodzakelijk in die gevallen waarin andere elementen (zware metalen) in grote hoeveelheden aanwezig zijn en zoveel orthophenantroline complexeren zonder kleurvorming dat er onvoldoende overblijft voor de reactie met Fe.

BEPALING VAN ALUMINIUM (COLORIMETRISCH)

PRINCIPE

Al^{3+} -ionen vormen met Eriochroom Cyanine R een gekleurd polymeer dat door toevoeging van een polycyclische keto-amine wordt gestabiliseerd. De methode is specifiek en zelfs ijzer, mits aanwezig als Fe^{2+} , stoort niet bij de te verwachten concentraties. De pH wordt op het gewenste niveau gebracht door toevoeging van natriumacetaat.

REAGENTIA

Eriochroom Cyanine R-oplossing (ECR): los afzonderlijk op in gedemineraliseerd water 500 mg ECR per 100 ml, 12,5 g NH_4NO_3 per 100 ml en 12,5 g NaCl per 100 ml. Breng daarna deze oplossingen kwantitatief over in een 500 ml maatkolf, voeg 4 ml geconcentreerd salpeterzuur toe en vul aan.
ECR verdund: meng 200 ml ECR oplossing met 300 ml gedemineraliseerd water.
Ascorbinezuur 2%: los 2 g ascorbinezuur op in 100 ml gedemineraliseerd water. Dagelijks vers bereiden.

Natriumsulfiet: los 2,5 g Na_2SO_3 (of 5,0 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) op in 100 ml gedemineraliseerd water. Dagelijks vers bereiden.

Polycyclische keto-amine: los 0,7 g polycyclische keto-amine op in 100 ml gedemineraliseerd water. Dagelijks vers bereiden.

Natriumacetaat: los 200 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (of 120 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) op in 500 ml gedemineraliseerd water. Bewaar in een polyetheen fles.

Mengreagens: meng 100 ml natriumsulfiet, 100 ml polycyclische keto-amine, 100 ml natriumacetaat en 450 ml gedemineraliseerd water. Dagelijks vers bereiden. Gebruik geen rubber stoppen.

Zwavelzuur 0,36 mol L^{-1} : vul 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 met gedemineraliseerd water aan tot 1 liter.

Standaardoplossing 50 mg L^{-1} Al: los 879,2 mg $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ op in ca. 500 ml gedemineraliseerd water waaraan is toegevoegd 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 . Vul aan met gedemineraliseerd water tot 1 liter.

Standaardreeks: pipetteer 0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 ml standaardoplossing 50 mg L^{-1} Al in maatkolven van 100 ml en vul aan met zwavelzuur 0,36 mol L^{-1} . Meng en giet over in polyetheen flesjes. De reeks bevat 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 μg Al per ml.

WERKWIJZE

Pipetteer in met chroomzuur gereinigde reageerbuizen (zie opmerking 1) 0,2 ml van de standaardreeks en van de destruktaaten. Voeg in deze volgorde toe:

1 ml ascorbinezuur 2%, meng, wacht 5 minuten

1 ml ECR verdund, meng, wacht 5 minuten

3 ml mengreagens

Meng en wacht 1 uur alvorens de extinctie bij 595 nm te meten in een 1 cm cuvet. De kleur blijft 2 uur stabiel. Het verband tussen de extinctie en de hoeveelheid Al in de standaardreeks is lineair.

BEREKENING

Uit het verband tussen de extinctie en de hoeveelheid Al zoals dat met behulp van de standaardreeks is vastgesteld, kan worden berekend hoeveel Al in het destruktaat aanwezig is. Het extraheerbaar Al-gehalte van de grond kan worden berekend volgens:

$$\frac{a-b}{0,2} \cdot \frac{50}{5} \cdot \frac{100}{5} \mu\text{g Al}$$

Per g luchtdroge grond, waarin a het aantal μg Al in het monster en b het aantal μg Al in het blanco destruktaat. Vervolgens wordt berekend hoeveel mmol Al/kg hiermee overeenkomt.

OPMERKINGEN

1. De te gebruiken reageerbuizen moeten de dag voor de bepaling in een chroomzuurbad worden gelegd. Chroomzuur kan worden bereid door 350 g kaliumdichromaat op te lossen in 3,5 liter water en vervolgens uiterst voorzichtig en onder koeling 2,8 liter geconcentreerd zwavelzuur (technisch zuiver) toe te voegen. Op de dag van de bepaling moeten de buizen worden gewassen en gedroogd.
2. Indien de Al-concentratie in het destruaat meer dan $5 \mu\text{g}$ per ml bedraagt, moet op passende wijze worden verdund met zwavelzuur $0,36 \text{ mol L}^{-1}$.
3. De pH van de uiteindelijke oplossing moet tussen 5,5 en 5,1 liggen. Er is een geringe invloed van de pH op de waarde van de extinctie ter grootte van 0,008 eenheden per 0,4 pH-eenheid.

BEPALING VAN FOSFAAT(COLORIMETRISCH)

PRINCIPE

In zuur milieu vormt orthofosforzuur samen met molybdeenzuur een geel gekleurd heteropolymeer. Het Mo^{6+} in het gevormde heteropolymeer wordt vervolgens gereduceerd waarbij een blauwe kleur ontstaat. Door de pH juist te kiezen blijft het niet gebonden molybdaat in geoxydeerde toestand en wordt niet gekleurd. Toevoeging van antimoon leidt tot een wat meer gecompliceerde verbinding die behalve in het zichtbare licht (blauwe kleur) ook sterk absorbeert in het nabije infrarood (890 nm).

REAGENTIA

Zwavelzuur $2,5 \text{ mol L}^{-1}$: voeg aan 70 ml geconcentreerd H_2SO_4 ca 400 ml gedemineraliseerd water toe; laat afkoelen en vul aan tot 500 ml.

Ammoniummolybdaat: los 20 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ op in 500 ml gedemineraliseerd water. Bewaar in hard glas in het donker.

Ascorbinezuur $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: los 1,76 g ascorbinezuur op in 100 ml gedemineraliseerd water. Dagelijks vers bereiden.

Kaliumantimonyltartraat: los 274 mg $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ op in 100 ml gedemineraliseerd water.

Mengreagens: meng in deze volgorde 50 ml zwavelzuur $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, 15 ml ammoniummolybdaat, 30 ml ascorbinezuur en 5 ml kaliumantimonyltartraat. Vlak voor de uitvoering van de bepaling bereiden.

Verdund mengreagens: verdun 100 ml mengreagens met gedemineraliseerd water tot 500 ml.

Zwavelzuur $0,36 \text{ mol L}^{-1}$: vul 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 met gedemineraliseerd water aan tot 1 liter.

Standaardoplossing $1250 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4$: los 1,7910 g KH_2PO_4 op in ca. 400 ml gedemineraliseerd water waaraan is toegevoegd 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 en vul aan met gedemineraliseerd water tot 1 liter.

Standaardoplossing $125 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4$: pipetteer 50 ml van de standaardoplossing $1250 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4$ in een maatkolf van 500 ml en vul aan met zwavelzuur $0,36 \text{ mol L}^{-1}$.

Standaardreeks: pipetteer in maatkolven van 100 ml 0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 ml standaardoplossing $125 \text{ mg L}^{-1} \text{ PO}_4$. Vul aan met zwavelzuur $0,36 \text{ mol L}^{-1}$. Deze reeks bevat 0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - $12,5 \mu\text{g PO}_4$ per ml.

WERKWIJZE

Pipetteer in reageerbuizen van de standaardreeks 1,0 ml en van de destruat 1,0 en als duplo 0,5 ml. Vul aan tot 1,0 ml met zwavelzuur 0,36 mol L⁻¹. Voeg 5 ml verdund mengreagens toe, meng en wacht minimaal 10 minuten alvorens de extinctie bij 720 nm te meten in een 1 cm cuvet. De kleurintensiteit blijft zeker 5 uur stabiel. Het verband tussen de extinctie en de aanwezige hoeveelheid PO₄ is lineair.

BEREKENING

Uit het verband tussen de extinctie en de hoeveelheid PO₄ zoals dat met behulp van de standaardreeks is vastgesteld kan worden berekend hoeveel PO₄ in het destruaat aanwezig is. Het gehalte aan extraheerbaar fosfaat in de grond kan worden berekend volgens:

$$\frac{a-b}{v} \cdot \frac{50}{5} \cdot \frac{100}{5} = \mu g$$

PO₄ per g luchtdroge grond, waarin a het aantal μ g PO₄ in v ml destruaat en b het aantal μ g PO₄ in v g ml blanco destruaat. Vervolgens wordt berekend hoeveel mmol P/kg hiermee overeenkomt.

OPMERKING

De bepaling wordt gestoord indien As⁵⁺ aanwezig is. Dit kan worden voorkomen door As⁵⁺ te reduceren tot As³⁺ voordat het mengreagens wordt toegevoegd. Het hiervoor te gebruiken reductiemengsel bevat 10 ml zwavelzuur 2,5 mol L⁻¹, 20 ml natriumdisulfiet (10 g Na₂S₂O₅ per 100 ml gedemineraliseerd water) en 20 ml natriumthiosulfaat (1 g Na₂S₂O₃·5H₂O per 100 ml gedemineraliseerd water) aangevuld met 270 ml gedemineraliseerd water. Deze oplossing moet vlak voor gebruik worden gemaakt. Voeg aan standaardreeks en monster 4 ml reductiemengsel toe en vervolgens 1 ml van het onverdunde mengreagens.