

HET PROTOKOL FOSFAATVERZADIGDE GRONDEN

Deel I: Toelichting

door

**S.E.A.T.M. van der Zee
W.H. van Riemsdijk
F.A.M. de Haan**

**Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding
Landbouwniversiteit Wageningen
1990**

REFERAAT

Het protocol fosfaatverzadigde gronden, Deel I: Toelichting, S.E.A.T.M. van der Zee, W.H. van Riemsdijk, en F.A.M. de Haan, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit Wageningen, 69 pp, 2 bijlagen, 35 figuren, 12 tabellen, 1990.

Ten behoeve van de ontwikkeling van het Protocol Fosfaatverzadigde gronden werd een overzicht gegeven van relevant onderzoek. Veronderstellingen welke als zodanig niet aan verder onderzoek zijn onderworpen werden eerste besproken. Vervolgens werd van de recente theorie-ontwikkeling voor wat betreft fosfaatvastlegging en het effect van ruimtelijke variabiliteit op fosfaattransport een overzicht gegeven. Met voorbeelden van resultaten werd dit overzicht geïllustreerd. Op basis van gerapporteerde bevindingen werd vervolgens een criterium afgeleid waarmee fosfaatverzadigingen voor reële veldsituaties kan worden getoetst.

WOORD VOORAF

Dit rapport is de toelichting op het Protocol Fosfaat Verzadigde Gronden. Terwijl het protocol een voorschrift is, wordt hier de (theoretische) gedachtevorming, die geleid heeft tot het protocol, besproken. De aard van bodembemonstering, de analyse van bodemmonsters in het laboratorium en de data-analyse, die in het protocol voorgeschreven worden zijn gebaseerd op een groot aantal onderzoeksresultaten. De vertaling van deze resultaten naar het voorgestelde protocol staat in dit rapport centraal.

Om die reden zijn veel details achterwege gelaten, ook al zijn deze voor de resultaten als zodanig van groot belang. Als voorbeeld mag het weglaten van het hoofdstuk 'materiaal en methode' gelden. Genoemde details zijn veelal wel besproken in de literatuur waarnaar verwezen wordt.

De onderzoeksresultaten, waarop het protocol gebaseerd is, zijn tot stand gekomen met de medewerking van een groot aantal studenten van de LUW en RUU, in het kader van een doktoraal onderzoek Bodemhygiëne en Bodemverontreiniging. Daarnaast hebben B. van Loenen, E. Nab, en andere leden van de vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding bijgedragen aan het onderzoek. Alle betrokkenen worden hierbij van harte bedankt.

Een deel van de werkzaamheden verricht ten behoeve van het protocol is extern gefinancierd, door het ministerie VROM, en door het Nederlands Meststoffen Instituut. Daarnaast is gebruik gemaakt van onderzoeksresultaten van projecten voor de provincies Noord-Brabant en Gelderland.

Wageningen, 1 augustus 1990,
De onderzoekers

SAMENVATTING

Recente maatregelen van de overheid om de overmatige dosering van fosfaat op landbouwgronden te reduceren vereisen dat fosfaatverzadigde gronden met behulp van routinematig onderzoek kunnen worden herkend en gekarakteriseerd. In dit rapport wordt op basis van beschikbare onderzoeksresultaten vastgesteld welke aspecten hierbij van belang zijn betreffende het gedrag van fosfaat in de bodem en hoe karakterisering van fosfaatverzadigde gronden zou kunnen geschieden.

In het eerste hoofdstuk wordt een definitie gegeven van een fosfaatverzadigd perceel:

Een perceel wordt verondersteld fosfaatverzadigd te zijn, indien door uitspoeling de gemiddelde fosfaatconcentratie, die een gekozen referentievlaak passeert, vanuit milieuhygiënisch oogpunt in oppervlaktewater niet aanvaardbaar geacht wordt.

In deze definitie liggen de keuzes om fosfaatverzadiging te beoordelen per perceel, om berging van fosfaat in grondwater buiten beschouwing te laten, en om de kans van eutrofiering in het oppervlaktewater als relevante maat te beschouwen besloten. In Hoofdstuk 1 en 2 wordt tevens een demarcatie van het onderzoek gegeven, d.w.z. wat wel en wat niet bestudeerd wordt. Met name wordt aandacht gegeven aan de vastlegging van (ortho)fosfaat in de bodem, het effect hiervan op de mobiliteit van fosfaat en de problematiek van ruimtelijke variabiliteit van fosfaatvastlegging- en transport.

Een samenvatting van beschikbaar onderzoek en nadere uitwerking van de hierin vermelde inzichten ten aanzien van de vastlegging van fosfaat in de bodem wordt gegeven in hoofdstuk 3. Met name van belang is dat er twee reactiemechanismen worden verondersteld tussen fosfaat in oplossing en de vaste bodemfase. Deze twee mechanismen worden gekarakteriseerd door een verschillende kinetiek. Het eerste mechanisme (adsorptie) komt snel tot evenwicht, terwijl het tweede mechanisme (diffusie/precipitatie) hiervoor jaren nodig kan hebben. Daarnaast wordt onderbouwd dat alleen fosfaatadsorptie reversibel is en dus weer kan desorberen. Beide mechanismen hangen af van de fosfaatconcentratie in oplossing en blijken daarnaast goed gecorrèleerd te zijn met het oxalaat extraheerbare gehalte aan ijzer en aluminium (M). Na kwantificeren van de parameters van het vastleggingsmodel wordt vastgesteld dat voor fosfaatverzadigde grond de totale hoeveelheid gebonden fosfaat goed geschat kan worden met behulp van het aanwezig ijzer en aluminium (d.w.z. M). Ditzelfde geschiedt ook voor de frakties geadsorbeerd resp. geprecipiteerd fosfaat. Nadat aldus de fosfaat vastleggingscapaciteit gerelateerd is aan M, wordt vastgesteld dat beide grootheden significant van plaats tot plaats kunnen variëren. Dit geldt voor zowel één perceel, één bodemtype, als voor de regionale schaal.

De in hoofdstuk 3 gekwantificeerde vastlegging van fosfaat beïnvloedt de mobiliteit van deze stof en dus ook het transport. Omdat fosfaattransport in de huidige context met name van belang is, wordt in hoofdstuk 4 eerst aangetoond dat het ontwikkelde vastleggingsmodel accuraat is, d.w.z. experimentele gegevens van fosfaattransport goed beschrijft. Het gevalideerde vastleggings/transport model wordt vervolgens gebruikt om het transport op veldschaal te karakteriseren. Het blijkt dat voor een grondkolom onder veldomstandigheden een scherp fosfaatfront verwacht mag worden, zo lang als overmatige fosfaatdoseringen plaats vinden. Wanneer dergelijke doseringen beëindigd worden, zal de fosfaatconcentratie in de bodem snel afnemen. Desondanks kan doorbraak van fosfaat bij het referentievlaak optreden indien de ondergrond een geringe capaciteit voor fosfaatvastlegging heeft. Van groot belang blijkt het effect van ruimtelijke variabiliteit ten aanzien van fosfaatdosering, waterstroming, en fosfaatvastlegging op de verwachte uitspoeling te zijn. Met behulp van een stochastische modelformulering die dergelijke effecten in rekening brengt, blijkt dat een vroegtijdiger uitspoeling van verhoogde concentraties het gevolg van heterogeniteit te zijn. Zelfs als geen uitspoeling optreedt volgens berekeningen waarbij heterogeniteit verwaarloosd wordt, kan uitspoeling wel degelijk optreden. Om problemen door te grote uitspoeling te

voorkomen is het nodig (met name als gevolg van fosfaatdesorptie in de bovengrond en van bodemheterogeniteit) om overmatige fosfaatdosering te beëindigen alvorens het fosfaatfront arriveert bij het referentievlak.

Op basis van de beschikbare en nieuw ontwikkelde theorie wordt in hoofdstuk 5 vastgesteld wanneer overmatige fosfaatdosering beëindigd zou moeten worden om een onaanvaardbaar geachte uitspoeling te voorkomen. De veronderstellingen die gemaakt zijn om tot een hanteerbaar criterium te komen worden besproken. De feitelijke afleiding van het criterium vereist een aantal keuzes, welke in Deel II van dit rapport (Technische uitwerking) besproken zijn. Het hieruit resulterende protocol wordt ook in dit deel in bijlage I gegeven.

INHOUD

REFERAAT

WOORD VOORAF

SAMENVATTING

1.	ALGEMENE INLEIDING	1
1.1	Doel van het protocol	1
1.2	Fosfaatverzadigde grond	1
1.3	Randvoorwaarden van het onderzoek	2
2.	OPZET VAN HET ONDERZOEK	4
3.	THEORIE	5
3.1	Veronderstellingen	5
3.2	Fosfaat vastlegging	8
3.2.1	Inleiding	8
3.2.2	Adsorptie	12
3.2.3	Diffusie-precipitatie	14
3.2.4	Model resultaten	18
3.2.5	Lange termijn reaktiekinetiek	20
3.2.6	Reversibiliteit van vastlegging	28
3.3	Ruimtelijke variabiliteit	31
3.3.1	Inleiding	31
3.3.2	Resultaten	34
4	TRANSPORT	38
4.1	Inleiding	38
4.2	De transportvergelijking	38
4.3	Laboratoriumexperimenten	42
4.4	Simulatie voor kolommen onder veldomstandigheden	42
4.5	Heterogeniteit: algemene formulering	49
4.6	Heterogeen transport bij voortgezette overdosering	60
4.7	Heterogeen transport bij stopzetten overdosering	62

5.	KRITERIA VOOR FOSFAAT VERZADIGING VAN EEN PERCEEL	65
5.1	Inleiding	65
5.2	Vereenvoudigingen	65
5.3	Toegestane verzadigingsgraad	67
5.4	Discussie	68

LITERATUUR

algemeen
protokol

BIJLAGEN

I protokol
II statistiek/stochastiek

SYMBOLENLIJST

1. ALGEMENE INLEIDING

1.1 Doel van het protocol

Een van de milieu-problemen, die de laatste jaren vaak in het nieuws is gekomen, is het mestoverschotten probleem. Door intensivering van de veehouderij is gedurende de afgelopen jaren de mestproduktie dermate toegenomen, dat afzet hiervan op het landbouwareaal binnen de bedrijven voor flinke problemen kan zorgen. Een van de oorzaken van deze problemen is de aanwezigheid van grote hoeveelheden fosfor in mest. Aangezien vaak de afzet van fosfor op landbouwgrond (veel) groter is dan de voor het gewas benodigde hoeveelheid, treedt accumulatie op van fosfor in de bodem. Daarnaast kan afspoeling van grond, mest en/of opgelost fosfor plaatsvinden. Door deze afspoeling in oppervlaktewater en door de uitspoeling van fosfor naar het grondwater, dat de voeding van het oppervlaktewater grotendeels bepaalt, dreigt de landbouwkundige bijdrage aan de fosfaatbelasting van oppervlaktewater (veel) te groot te worden. Eutrofiering kan het gevolg zijn. Om dit te voorkomen wordt getracht de fosfaatbelasting van oppervlaktewater te beperken. Naast fosfaattrappen in reinigingsinstallaties en het begin dat gemaakt werd om fosfaat afkomstig uit wasmiddelen te reduceren, werd de overmatige dosering van mest op landbouw grond aan banden gelegd [VTCB, 1986]. In de hierbij voorgestelde overgangsregeling werd een uitzondering gemaakt voor zogenaamd fosfaat verzadigde gronden.

Omdat dit begrip niet gedefinieerd was, behalve door de verwachting dat hiervoor op korte termijn problemen te verwachten zijn ten aanzien van fosfor uitspoeling, diende vastgesteld te worden (i) wat fosfaatverzadigde grond is en, (ii) hoe deze herkend kan worden in routinematig onderzoek. Het protocol en deze toelichting dienen op deze vraag een antwoord te geven.

1.2 Fosfaatverzadigde grond

De uitzonderingsbepaling voor P-verzadigde grond is opgezet, om te voorkomen, dat gedurende de overgangsregeling gronden dermate met P verzadigd worden (als ze dit niet al zijn), dat ontoelaatbare uitspoeling zal optreden. Dit doel is nogal ruim interpreteerbaar. In eerste instantie zal het niet gewenst zijn, dat de bijdragen van de fosfaatbelasting van oppervlaktewater van de landbouw toeneemt, wanneer deze van andere bronnen af moet nemen. Zoals zal blijken uit dit rapport is dit een nogal veeleisende, zoal haalbare, beperking. Daarnaast kan dit doel zo geïnterpreteerd worden, dat geen concentraties uit zullen spoelen die, in oppervlaktewater aangekomen, leiden tot eutrofiering. Dit doel kan betrekking hebben op de uitspoeling gedurende de termijn van de overgangsregeling, maar ook op langere termijn. Tenslotte is ook de schaal waarop de uitzonderingsbepaling effectief moet zijn van belang. Het maakt namelijk veel uit of het uitspoelend bodemvocht van aanvaardbare kwaliteit moet zijn gemiddeld voor bijv. een stroomgebied, perceel, of een deel van een perceel. Gekozen is voor een definitie op basis van de eenheid van een perceel.

Definitie: Een perceel wordt verondersteld fosfaatverzadigd te zijn, indien door uitspoeling de gemiddelde fosfaatconcentratie, die een gekozen referentievlak passeert, vanuit milieuhygiënisch oogpunt in oppervlaktewater niet aanvaardbaar geacht wordt.

Deze definitie heeft de volgende praktische consequenties:

- 1: De fosfaat situatie wordt geëvalueerd voor een perceel. Hierdoor wordt de nogal stringente eis gesteld, dat indien een perceel als P-verzadigd wordt gekarakteriseerd, overmatige dosering niet langer toegestaan wordt, onafhankelijk van de mate waarin dit perceel het grondwater in een stroomgebied negatief beïnvloedt. Zelfs voor de extreme situatie waarbij het perceel klein is ten opzichte van het stroomgebied, en het als enige P-verzadigde perceel gekarakteriseerd wordt, leidt dit tot dergelijke beperkingen. Dergelijke extreme situaties zullen niet snel voorkomen in gebieden, die door de Stiboka als 'verdachte' gebieden aangemerkt worden. Het leek aangewezen om de definitie te baseren op basis van een perceel, omdat deze onder beheer vallen van slechts één boer. Hierdoor is ongelijkheid in de uitvoering van de uitzonderingsbepaling grotendeels te vermijden.
2. De gemiddelde uitspoeling vanuit een perceel is als basis genoemd omdat deze bepalend is voor de bijdrage van het perceel aan de uitspoeling in een stroomgebied. Plaatselijke systematische afwijkingen binnen het perceel beïnvloeden weliswaar hoe snel het fosfaat in het oppervlaktewater arriveert, bijvoorbeeld wanneer doorslag met name dicht bij een beek optreedt, maar door het protocol op een referentievlak op enige diepte te baseren, worden dit soort effecten niet meebeschouwd. Het aspect om grondwater buiten beschouwing te laten wordt onder meer besproken door Van Der Zee e.a. [1987].
3. Een milieuhygiënisch verantwoord uitspoeling zal mogelijksterk van de situatie afhangen. Een grensconcentratie, waarboven eutrofiering in oppervlaktewater op kan treden is als maatgevend beschouwd. Deze is 1-5 mmol P m⁻³ [IMP, 1985-1989].

1.3 Randvoorwaarden van het onderzoek

In de periode dat onderhavige onderzoek uitgevoerd werd, was het onduidelijk welk landbouw areaal tot de 'verdachte' gebieden gerekend zou gaan worden. Verwacht werd, dat dit areaal in ieder geval zo groot zal zijn dat het een groot aantal percelen omvat. Het leek daarom aangewezen om aan het te ontwerpen protocol de randvoorwaarden te stellen, dat het routinematig voor een groot aantal percelen uitvoerbaar moet zijn en met beperkte kosten. Hierdoor is het nodig om een groot aantal veronderstellingen in te bouwen en vereenvoudigingen te maken. Het merendeel van het onderhavig rapport bevat dan ook resultaten, die de veronderstellingen en vereenvoudigingen pogen te onderbouwen, of die trachten te rechtvaardigen dat deze niet leiden tot onaanvaardbare onzekerheden of foute voorspellingen. Door de korte termijn waarop het protocol moest worden opgesteld is het echter onvermijdelijk dat bepaalde veronderstellingen en vereenvoudigingen slechts summier te rechtvaardigen zijn, zowel experimenteel als theoretisch.

Het beschouwde probleem van fosfaat uitspoeling omvat in feite een aantal deelproblemen. Naast de beschrijving van de bron-term (fosfaat in mest) kan genoemd worden de vastlegging en haar kinetiek van P in de bodem, de relatie hiervan aan routinematig meetbare bodemkenmerken, P-transport in de bodem en in heterogene bodemsystemen, en het effect hierop van de randvoorwaarden voor wat betreft waterstroming en P, en desorptie van reeds geaccumuleerd P. Genoemde onderwerpen, die het gedrag van P kenmerken komen aan de orde in hoofdstuk 3 en 4.

De vertaling van de resultaten van hoofdstuk 3 en 4 naar een praktisch hanteerbaar criterium voor fosfaatverzadiging volgt in hoofdstuk 5. In deelrapport 2 van dit onderzoek komt het protocol als zodanig, met de te maken keuzes, aan de orde.

2. OPZET VAN HET ONDERZOEK

In het onderzoek is in eerste instantie een demarcatie gemaakt ten aanzien van de aspecten die al dan wel niet onderzocht zouden worden. Een van de belangrijkste aspecten die niet expliciet aan de orde komen betreft de aanwezigheid van fosfor in mest en de variatie die hierin kan worden aangetroffen. In hoofdstuk 3.1 wordt een kort literatuuroverzicht gegeven. Op basis van de daar gerapporteerde bevindingen is ook een verwachting uitgesproken ten aanzien van het relevante concentratietraject van ortho-fosfaat. Ook is de opname van fosfor door gewassen buiten beschouwing gebleven. In verband met de context van het protocol is het met name interessant om vast te stellen wat gebeurt met de overmatig gedoseerde hoeveelheid fosfor. Tenslotte is het belangrijke proces van afspoeling/erosie, waardoor fosfor-componenten rechtstreeks in het oppervlaktewater terecht kunnen komen ook niet bestudeerd. De belangrijkste reden hiervoor is de relatief korte tijd die voor het onderzoek beschikbaar was en het groot aantal nog te beantwoorden vragen.

Centraal in het vaststellen van de risico's van uitspoeling van fosforcomponenten staat de vastlegging hiervan in de bodem. In eerste instantie is hierop de aandacht geconcentreerd (hoofdstuk 3.2). Naast het ontwikkelen en parametriseren van het vastleggingsmodel was het nodig dit model te valideren. Dit is gedaan middels het voorspellen van transport in grondkolommen en de vergelijking hiervan met waarnemingen (hoofdstuk 4.3). Het gevalideerde vastleggingsmodel werd vervolgens gebruikt om het gedrag van fosfaat in meer natuurlijke omstandigheden in bodem kolommen zoals deze in het veld kunnen voorkomen, te voorspellen. Dit levert inzicht in een aantal toelaatbare vereenvoudigingen voor veldomstandigheden (hoofdstuk 4).

Op basis van de vereenvoudigde beschrijving van fosfaattransport in kolommen in het veld kon vervolgens het transport in heterogene veldsituaties beschreven worden, met behulp van stochastische theorie. Deze benadering (hoofdstuk 4) levert tenslotte het inzicht dat nodig is voor de ontwikkeling van het protocol. Hierbij blijkt dat met name desorptie van het reeds in de grond vastgelegd fosfaat een belangrijk proces is. Daarnaast moest ook de mate van heterogeniteit gekwantificeerd worden (hoofdstuk 3.3).

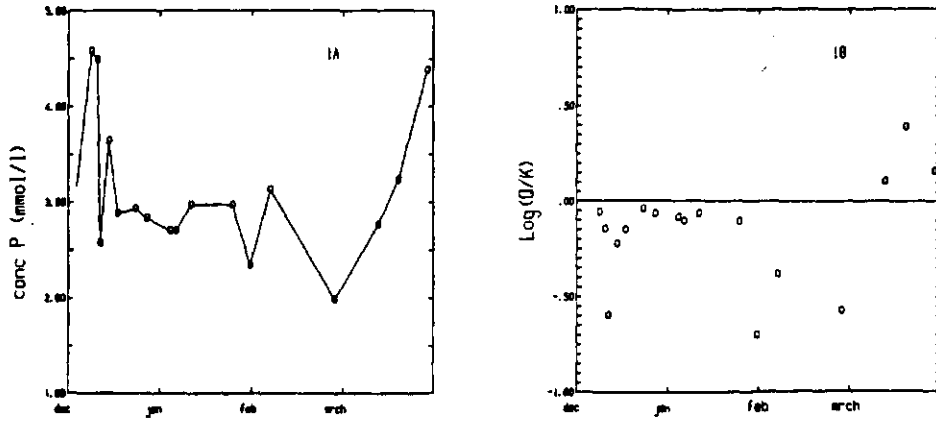
Gedurende de feitelijke opstelling van het protocol zijn een aantal relevante problemen in de praktische uitvoering onderkend. Hierop en op de vereenvoudigingen gemaakt bij de opstelling van het protocol wordt in het laatste hoofdstuk ingegaan.

3. THEORIE

3.1 Veronderstellingen

Door uitrijden van dierlijke mest op landbouwgronden wordt fosfor en een scala aan andere elementen aan de bodem toegevoegd. Fosfor bevindt zich in mest in uiteenlopende vormen en hoeveelheden (Cotenie, 1976; Gerritse en Zugec, 1976, Kolenbrander en De la Lande Cremer, 1967). Door Berghuis-Van Dijk (1981) is op basis van literatuurgegevens vastgesteld, dat een gemiddeld gehalte van 50 mol fosfor per m^3 een redelijke schatting is voor varkensdrijfmest, en dat per gewichtsprocent droge stof dit gehalte ca. 7 mol. m^{-3} (per procent) is. Prins en Snijder (1987) geven voor Ierse boerderijen voor de hoeveelheid P in varkensdrijfmest, met 4,8 (1-13)% droge stof een gehalte van 0,9 (0,1-3,4) kg ton^{-1} en voor runderdrijfmest met 8(1-14)% droge stof, 0,6(0,1-1,2)kg. ton^{-1} , waarbij het aangetroffen bereik tussen haakjes vermeld is. Schröder en Dilz (1987) vinden voor experimenten op vier plaatsen een droge stof percentage van 9,4; 11,4; 8,6; en 20,0% en een gehalte aan P in procenten op basis van verse mest van 0,08; 0,10; 0,08; en 0,13%. Dergelijke waarden en het aangetroffen bereik worden ook gevonden door Siman e.a. (1987), en liggen in de orde van grootte van het gehalte van 7 mol. m^{-3} per % droge stof. Fosfor bevindt zich in mest in vaste en opgeloste vorm en in zowel organische als anorganische verbindingen. Tijdens opslag van mest en na uitrijden kunnen een aantal, deels biologische, omzettingen plaats vinden. Zoals beschreven is door Gerritse en Zugec (1977) stelt zich een evenwicht in tussen de verschillende fosforfrakties in drijfmest. De evenwichtssamenstelling van drijfmest werd beschreven door Gerritse (1976, 1977). Dit levert het beeld dat de fractie organisch fosfor, OP (opgelost OP: 1,5%, totaal OP: 20%, van totaal aanwezig fosfor) kleiner is dan de fractie anorganisch fosfor, AP (opgelost AP: 10%, totaal AP: 80%, van totaal aanwezig fosfor). Afhankelijk van het C:P -quotiënt (verhouding koolstof:fosfor) van de bodem zal omzetting plaatsvinden van OP in AP, of omgekeerd. Stabiele OP-verbindingen zoals inositol- fosfaat worden doorgaans sterk vastgelegd in de bodem (Stevenson, 1982). Minder stabiele vormen van OP, die sneller afgebroken worden, kunnen weliswaar uitspoelen maar vormen een gering risico op de lange termijn door de geringe hoeveelheden (Gerritse, 1981, Lexmond e.a., 1982). Dat de benadering om (drijf)mest-fosfor na te bootsen met anorganische fosfor-modeloplossingen redelijk is, werd aangegeven door Fordham en Schwertmann (1977). Zij namen waar dat runderdrijfmest een soortgelijk beeld als varkensdrijfmest laat zien. Met behulp van metingen van de ionensamenstelling en chemische evenwichtsberekeningen bevestigden Fordham en Schwertmann (1977) de aanwezigheid van Struviet ($MgNH_4PO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$), dat meer dan de helft van het vast AP uitmaakt, en mogelijk de aanwezigheid van octocalciumfosfaat ($Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O_{(s)}$). Volgens Gerritse en Eksteen (1978) is ook dicalciumfosfaat ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$) aanwezig, zij het dat deze verbinding waarschijnlijk niet concentratiebepalend is in de mest (Berghuis-Van Dijk, 1981).

Wanneer (drijf)mest in contact komt met de bodem treedt een groot aantal (micro)biologische en chemische processen op. Oplossingen en hydrolyse van fosfor in mest leidt tot een toename in de concentratie van opgelost fosfaat, de pH en van toegevoegde ionen. Door reacties met de bodem zal een concentratie-afname voor fosfaat en toegevoegde ionen en een pH-daling optreden. Door reactie met de



Figuur 1: Fosfaatconcentraties in de bodemoplossing op 20 cm diepte (Fig. 1a) en de verzadigingsindex berekend voor $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als functie van de tijd. Evenwicht voor $\log(Q/K) = 0$ en oververzadiging voor $\log(Q/K) > 0$. Labels gegeven aan het begin van elke maand (1982-1983). Uit: De Haan en Van Riemsdijk [1986].

bodem worden de effecten van mestdosering dus tegengewerkt (gebufferd). Voor de bovengenoemde anorganische fosfaatzouten geldt dat deze relatief tot zeer goed oplosbaar zijn in gronden met een pH van 6.5 of lager. Dit pH-traject is voor de meeste t.b.v. het protocol te beschouwen bodems realistisch (Lexmond e.a., 1982), waardoor de fosfaatzouten oplossen met het verstrijken van de tijd. Van de vastleggingssnelheid in de bodem en de hoeveelheid en oplossingsnelheid van de fosfaatzouten hangt af welke fosfaatconcentraties kunnen optreden. Campbell en Racz (1975) vonden concentraties van 2.5 mol.m^{-3} totaal fosfor (66% organische verbindingen) in de bovengrondmonsters van een weiland dat jarenlange hoge mestdoseringen had ontvangen. Bij een gemiddeld gehalte van 50 mol.m^{-3} mest waarvan 10% als opgelost anorganisch fosfaat voorkomt (Gerritse, 1976; Berghuis-Van Dijk, 1981), wordt in fosfaat verzadigde bovengrond een concentratie van ca. 5 mol.m^{-3} verwacht. Deze waarde van 5 mol.m^{-3} is als uitgangspunt gekozen door Lexmond e.a. (1982), Lexmond e.a. (1985), en Van der Zee en Van Riemsdijk (1988), om sorptie-metingen uit te voeren. Voor transportberekeningen gaan Lexmond e.a. (1982) uit van een geschatte concentratie van 3 mol.m^{-3} . Omdat de concentratie in P-verzadigde bovengrond van groot belang is in verband met het entrofieringsrisico en de snelheid waarmee de vastleggingscapaciteit gemobiliseerd wordt, is hieraan door De Haan en Van Riemsdijk (1986) nader onderzoek verricht. In een veldsituatie waar hoge varkensdrijfmest doseringen plaatsvonden werd de concentratie van een groot aantal ionen (waaronder P) als functie van de diepte en de tijd gemeten. Voor de met P verzadigde bovengrond bleek op basis van chemische evenwichts berekeningen, dat de bodemoplossing ongeveer in evenwicht is met $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Figuur 1). De evenwichtsconcentratie fosfaat bleek, gedurende perioden waar geen excessieve neerslag optrad, ongeveer 3 mol.m^{-3} te zijn. Op grond hiervan is in dit onderzoek verondersteld dat deze concentratie ook geldt voor andere mestsoorten en andere bodemtypen. Deze concentratie kan als hoog gekenmerkt worden in relatie met de concentratie van 1 á 5 mmol.m^{-3} , waarboven in oppervlaktewater entrofiering kan optreden (IMP, 1985-1988).

Wanneer mest op de bodem is gebracht, is de volgende behandeling doorgaans grondbewerking, waarbij de zg. ploeglaag in akkerland gemengd wordt. Ook voor grasland kan een dergelijke grondbewerking periodiek (niet jaarlijks) worden uitgevoerd. Hierdoor wordt in meer of mindere mate de ploeglaag gehomogeniseerd voor wat betreft o.a. het fosfaatgehalte. In de paragrafen over het transport wordt hieraan kort aandacht besteed. Hierop vooruitlopend wordt reeds opgemerkt dat de invloed van grondbewerking niet expliciet in rekening wordt gebracht in de berekeningsresultaten.

Evenmin wordt de onttrekking van P door het gewas in de berekeningen meegenomen, met uitzondering van enige globale schattingen in paragraaf 4.4. Wat betreft de onttrekking van P door gewas wordt bij de berekeningen uitgegaan van de overmatig gedoseerde hoeveelheid P. Dit is de totale dosering minus de onttrekking door het gewas. Dit is een vereenvoudiging van het probleem die voor dit probleem gerechtvaardigd is. Omdat dit impliceert, dat de onttrekking plaatsvindt in een bovenste bodemlaag, die oneindig dun verondersteld is, zijn de berekende P-profielen niet geheel correct. Voor de resultaten van het onderzoek heeft deze veronderstelling geen consequenties. Voor referentie later in dit verslag worden enige getallen betreffende de P-opname door gewassen gegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Jaarlijkse opname van P door verschillende gewassen (naar: Rinsema, 1979).

Gewas	P-opname (kg.ha ⁻¹ .j ⁻¹)	gewasopbrengst (kg.ha ⁻¹ .j ⁻¹)
mais	13.5	5500 (korrel)
suikerbieten	44.5	85000
voederbieten	33.2	95000
klaver hooi (1 ^o snede)	10.5	4000
luzerne hooi (1 ^o snede)	13.1	5000
grasland hooi (1 ^o snede)	14.0	5000
snijmais	35.4	50000 (korrel en loof)

Door Gamboa (1978) is een opname van 39.5 kg P.ha⁻¹.j⁻¹ gevonden met een opnamesnelheid, die bijna lineair is in de tijd, van zaaien tot oogst (na 115 dagen).

3.2 FOSFAATVASTLEGGING

3.2.1 Inleiding

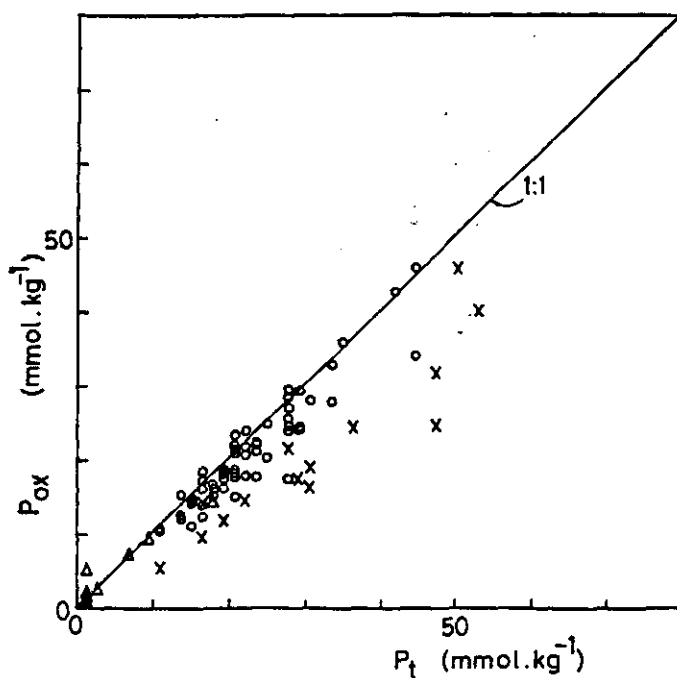
Voor de beschrijving van het gedrag van P in de bodem kan gebruik worden gemaakt van de P-cyclus, die uiteenlopende P-reservoirs (levend/dood; opgelost/vast; organisch/anorganisch) en de overdrachtsnelheden tussen reservoirs in aanmerking neemt (Van Riemsdijk e.a., 1987). Vanwege de complexiteit van en het gebrek aan informatie over deze cyclus wordt slechts een deel hiervan in beschouwing genomen: anorganisch ortho-fosfaat (PO_4^{3-} , aangeduid als P). Hierbij wordt impliciet verondersteld dat het organisch P gehalte in de grond stationair is in de tijd.

De vastlegging van P aan bodemmateriaal (grond) is afhankelijk van een groot aantal factoren, zoals de (P-)concentratie, de reaktietijd, de reactieve bestanddelen van de vaste bodem (aard en hoeveelheid), de temperatuur en de samenstelling van de bodemoplossing (pH, concentraties en soort kat- en anionen), etc. Voor een literatuur overzicht wordt verwezen naar Beek en Van Riemsdijk (1982) en Barrow (1985). Een groot deel van de P-literatuur bespreekt waarnemingen van P-vastlegging voor uiteenlopende omstandigheden, met als doel de vastlegging te kunnen voorspellen. Al naar gelang de fysisch-chemische achtergrond worden doorgaans uiteenlopende vereenvoudigingen uitgevoerd, die geacht worden de accuratesse van de beschrijving niet ontoelaatbaar te reduceren, terwijl de beschrijving wel eenvoudiger wordt. Een groot deel van dit verslag is eveneens gewijd aan het doorgronden van het gedrag van P in de bodem om op basis hiervan tot toelaatbaar geachte vereenvoudigingen te komen. Het effect van een aantal variabelen op de vastlegging is echter reeds van te voren als minder belangrijk beschouwd. Na een kort overzicht in deze paragraaf wordt het gebruikte model in navolgende paragrafen besproken.

De drie belangrijkste variabelen bij de beschrijving van P-vastlegging zijn de reaktietijd, de concentratie, en de aard en hoeveelheid van de reactieve vaste bodemfase. Dat de vastlegging toeneemt met de reaktietijd is onder andere vastgesteld door Barrow en Shaw (1975), Munns en Fox (1976), Van Riemsdijk en De Haan (1981) en Van Riemsdijk e.a. (1984). Zelfs op termijnen van een of meerdere jaren reaktietijd kan de vastlegging blijven toenemen (Lexmond e.a., 1982, Munns en Fox, 1976). Daarnaast blijkt dat de vastleggingssnelheid sterk toeneemt bij toename van de P-concentratie (c) (Van Riemsdijk e.a., 1984, Beek, 1979), en indien het gehalte aan reactieve verbindingen in de grond toeneemt (Lexmond e.a., 1982). Het effect van de temperatuur en de samenstelling van de bodemoplossing op de vastlegging is doorgaans gecompliceerd en moeilijk eenduidig vast te stellen door het groot aantal combinatie mogelijkheden van omstandigheden. Door Van Riemsdijk (1979) is voor een aantal situaties aangegeven wat het effect van o.a. het soort kation, de kationconcentratie, de temperatuur en de pH op de reaktiesnelheid van P met gibbsiet is. Om systematische fouten als gevolg van verschillen in experimentele omstandigheden zoveel mogelijk te vermijden, is er bij de experimenten die ten grondslag liggen aan dit verslag voor gekozen om experimenten uit te voeren bij één temperatuur (ca. 20°C.) en een achtergrond "bodem" elektrolyet, die voor alle experimenten zoveel mogelijk hetzelfde was. De aldus constant gehouden variabelen zijn niet expliciet in het gehanteerde model terug te vinden. Hierdoor is het mogelijk om de aandacht te concentreren op de variabelen c , t (tijd), het reactieve gehalte aan vaste fase bestanddelen en de omkeerbaarheid van de vastlegging. Dit laatstgenoemde facet is van belang omdat door ondermeer Beek (1979), Beek en Van Riemsdijk (1982), Kuo en Lotse (1974), McLaughlin e.a. (1977) en Barrow en Shaw (1975, 1977) is vastgesteld dat slechts een deel van het vastgelegd P weer kan desorberen, gedurende een periode die even lang is als de periode waarin vastlegging plaatsvond. In P-verzadigde grond zal desorptie op grote schaal optreden, zodra overmatige mestdoseringen gestopt worden.

Om de effecten van c en t op de vastlegging te kunnen beschrijven is een groot aantal sterk verschillende wiskundige modellen ontwikkeld. In een aantal gevallen wordt één wiskundige sorptie relatie gegeven (Enfield en Shaw, 1975, Shah e.a., 1975, Enfield e.a., 1976, Sibbesen, 1981). Daarnaast zijn modellen met meerdere, gekoppelde relaties voorgesteld (Mansell e.a., 1977a, 1985, Beek, 1979, Van Riemsdijk, 1979, Raats e.a., 1982). De toepasbaarheid van deze modellen, die veelal empirisch zijn, is doorgaans beperkt. Modelvoorstellingen zoals gegeven door Beek (1979), Novak en Petschauer (1975) en Van Riemsdijk (1979) zijn echter als voorloper te beschouwen van modellen met een betere mechanische achtergrond, waarvan de bruikbaarheid voor voorspellingen voor een groot aantal situaties naar verwachting groter is.

De modellen van o.a. Enfield e.a. (1981), Barrow (1983) en Van Riemsdijk e.a. (1984a) gaan uit van een a priori voorstelling van de processen, en worden dus beschouwd als modellen met een mechanische achtergrond. Deze modellen zijn gebaseerd op de veronderstelling, dat naast een P-adsorptie proces ook een soort diffusie gereguleerd proces optreedt. Door Van Riemsdijk en Lyklema (1980) werd aangetoond, dat de vastgelegde hoeveelheid P aan gibbsiet groter kan worden dan chemisch in een monolaag kan worden geadsorbeerd. De veronderstelling, dat diffusie van P in de reactieve vaste fase (gibbsiet/grond) kan plaatsvinden is uitgewerkt door Van Riemsdijk (1979), Barrow (1983), en Van Riemsdijk e.a. (1984a). Een in wiskundig opzicht hierop lijkende beschrijving gegeven door Enfield e.a. (1981) is gericht op de vastlegging onder invloed van adsorptie en van precipitatie van calcium-P zouten.



Figuur 2: Het met ammonium-oxalaat extraheerbare fosfaat (P_{ox}) uitgezet tegen totaal fosfor (P_t), beide in $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. De 1:1 lijn geeft aan wat gevonden wordt indien P_{ox} gelijk is aan P_t . Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1988].

Het model van Barrow (1983) omvat een reversibele adsorptie van P aan het bodem oppervlak gecombineerd met een diffusie van P in de vaste minerale fasen. Dit laatste model is gecompliceerd en heeft veel experimenteel vast te stellen parameters, maar geeft een goede beschrijving van experimentele resultaten. Kritiek op het model wordt gegeven door Van der Zee (1988). Vanwege o.a. de complexiteit is dit model niet bruikbaar voor het onderhavige onderzoek.

In dit onderzoek is gebruik gemaakt van modellen ontwikkeld door Van Riemsdijk (1979), Van Riemsdijk en De Haan (1981), Van Riemsdijk e.a. (1984) en Van der Zee (1988), waarbij de vastlegging beschreven wordt met twee processen: 1) adsorptie en 2) diffusie-precipitatie. De hoeveelheid, die geadsorbeerd is (weergegeven met Q) wordt verondersteld reversibel gebonden te zijn. Door desorptie kan deze hoeveelheid weer in oplossing gaan, terwijl deze hoeveelheid ook geleidelijk kan worden overgeheveld naar de zg. geprecipiteerde fraktie. De geprecipiteerde hoeveelheid wordt weergegeven met symbool S. De precipitatie reactie wordt verondersteld niet reversibel te zijn, dat wil zeggen dat de geprecipiteerde hoeveelheid niet weer in oplossing kan gaan. In de oorspronkelijke modellen van Van Riemsdijk en De Haan (1981) en Van Riemsdijk e.a. (1984) werd de slechts gedeeltelijke reversibiliteit van de totale vastlegging niet expliciet in rekening gebracht (Lexmond e.a., 1982). Als gevolg van de experimentele omstandigheden bereikte de adsorptie Q vrij snel het adsorptiemaximum, Q_m , zodat de kinetiek bepaald werd door precipitatie. In dit onderzoek is dit niet altijd het geval en moet het volgende onderscheid gemaakt worden:

$$F = \text{totaal vastgelegde hoeveelheid} = Q + S \quad (1)$$

De in de volgende paragrafen te bespreken reactie modellen zijn oorspronkelijk ontwikkeld met het oog op ijzer- en aluminium (hydr)oxiden als reactieve vaste fasen in niet-kalkhoudende, zure zandgronden. Het merendeel van de Nederlandse gronden waar de intensieve veehouderij is geconcentreerd, hebben een pH lager dan ca. 6.5 en bestaan uit zandig materiaal. In dergelijke gronden reageert P met name met Fe en Al oxiden. Beek (1979) toonde aan dat P voornamelijk in de bodem geassocieerd voorkomt aan de met oxalaat extraheerbare Fe en Al, bepaald volgens Schwertmann (1964), en welke bij benadering gelijk gesteld kunnen worden met de fraktie van deze metalen aanwezig als amorfe oxiden volgens de Kurmies fraktionering. De hoeveelheid oxalaat extraheerbaar Fe plus Al wordt weergegeven met M (in mmol.kg⁻¹). Door Lexmond e.a. (1982) is vastgesteld voor uiteenlopende bodems, dat de met oxalaat extraheerbare fraktie P (=P_{ox}) ca. 93% is van het totaal aanwezig fosfor. Met P_{ox} kan dus een goede schatting gemaakt worden van het totaal fosfor, voor zandige en kleiige bodems (Figuur 2). Lexmond e.a. (1982) hebben ook waargenomen, dat een relatie bestaat tussen de maximale vastlegging gemeten gedurende reactietijden van ca. 250 dagen en hoge concentraties en het gehalte M. Op deze en soortgelijke relaties wordt later dieper ingegaan.

3.2.2. Adsorptie

Indien opgelost P in contact wordt gebracht met een metaaloxide (Fe, Al) of grond treedt een snelle concentratie afname op, die met het verstrijken van de tijd steeds trager verloopt. Een van de processen, die hiervoor verantwoordelijk geacht worden, is adsorptie aan het reactieve oppervlak (Van Riemsdijk, 1979, Barrow e.a., 1981). Deze reactie is modelmatig beschreven met elektrochemische adsorptie modellen door o.a. Bowden e.a. (1980), Sigg en Stumm (1981), en Goldberg en Sposito (1984). Hierbij is het effect van de pH en samenstelling van de oplossing expliciet in rekening gebracht. Gebruik makend van de data van Bowden e.a. (1980) kan getoond worden, dat de pH-afhankelijkheid van P-adsorptie aan het ijzeroxide goethiet gering is voor $\text{pH} < 6.5$ (zie Van Riemsdijk en Van der Zee, 1990 Van der Zee e.a., 1987). Aangezien we met name in dit pH-trajekt geïnteresseerd zijn, wordt gebruik gemaakt van een empirische adsorptie-isotherm, die het effect van de pH niet beschrijft. De Langmuir-isotherm, die gebruikt wordt door Enfield e.a. (1981) voor kalkhoudende bodems, en door Barrow e.a. (1981, 1983) en Van der Zee en Van Riemsdijk (1986) voor oxiden en zure bodems, blijkt doorgaans goed te voldoen. Deze vergelijking wordt gegeven door

$$Q = \frac{K Q_m c}{1 + Kc} \quad (2)$$

(Symbolen: zie symbolenlijst)

Voor de bodem wordt slechts èèn Langmuir vergelijking gegeven, en worden bijvoorbeeld Fe en Al niet afzonderlijk beschouwd. Aangezien Fe en Al-oxiden een bijna gelijk gedrag voor wat betreft P-adsorptie vertonen, is dit een redelijke benadering (Goldberg en Sposito, 1984).

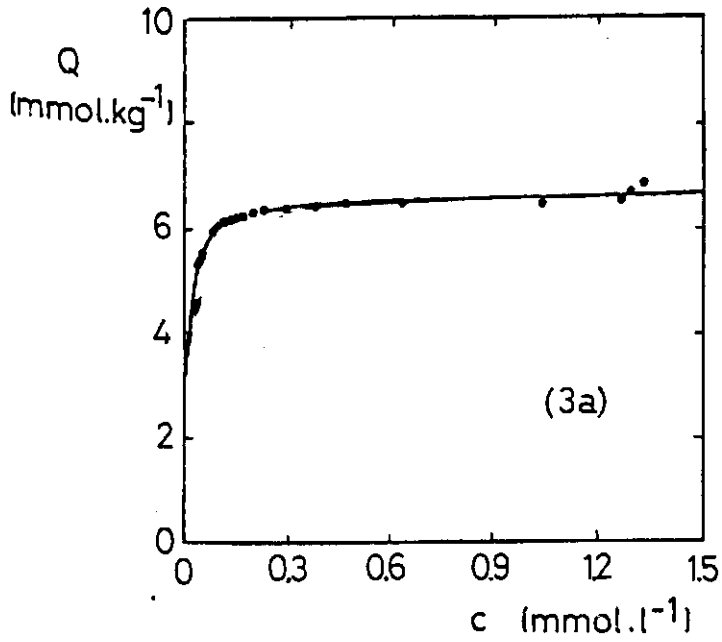
Vergelijking (2) beschrijft het adsorptie evenwicht tussen geadsorbeerd en opgelost P. Gezien het belang om ook de adsorptie kinetiek van laboratorium experimenten te kunnen beschrijven (Barrow e.a., 1981, Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986) wordt ook bij de vergelijking (2) horende kinetiek vergelijking gegeven

$$\frac{dQ}{dt} = k_a c (Q_m - Q) - k_d Q \quad (3)$$

De Langmuir konstante K, die de mate van niet-lineariteit van de isotherm bepaalt, is gelijk aan

$$K = k_a / k_d \quad (4)$$

De adsorptie (Q) is reversibel, zodat Q toeneemt als c toeneemt, en afneemt als c afneemt.



1/6 F.O.V. (70, 10)

Figuur 3: Adsorptie isotherm gevonden voor HAR-4. Uitgezet is de geadsorbeerde hoeveelheid (Q) als functie van de concentratie (c). Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986a].

De parameters die geschat moeten worden alvorens Q te kunnen uitrekenen zijn het adsorptiemaximum (Q_m), de initieel geadsorbeerde hoeveelheid (Q_{in}), K , k_a en k_d . Doordat naast adsorptie een tweede (irreversibele) vastleggingsproces optreedt (diffusie/precipitatie) is het niet altijd eenvoudig de adsorptie parameters te schatten. Een methode voor de schatting van deze parameters, waarbij gebruik gemaakt wordt van een nieuwe desorptiemethode beschreven door Van der Zee e.a. (1987), wordt besproken door Van der Zee en Van Riemsdijk (1986) en Van der Zee (1988). De nieuwe desorptie methode berust op desorptie van P in aanwezigheid van met ijzeroxide geïmpregneerd filterpapier. Hierbij daalt de concentratie in oplossing tot zeer lage waarden als gevolg van de hoge affiniteit en capaciteit van P-vastlegging door het z.g. Fe-papier en treedt nagenoeg complete desorptie op. Hierna kan Q_{in} en, van P-(voor)verzadigde monsters, Q_m bepaald worden. Tevens kan deze methode gebruikt worden voor de bepaling van k_d . Hiertoe wordt de gedesorbeerde hoeveelheid op verschillende tijdstippen gemeten. Indien geldt dat c ongeveer nul is, moeten de meetresultaten voldoen aan de vergelijking

$$Q'(t) = Q_{ia} \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (5)$$

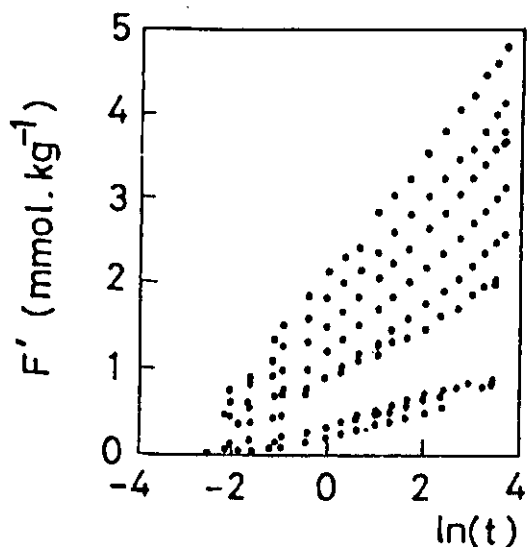
Deze vergelijking wordt verkregen door integratie van vergelijking (2) bij $c = 0$ en $Q = Q_{in}$ op $t = 0$. Voor met P-verzadigde monsters is Q_{in} gelijk aan het adsorptiemaximum (Q_m). Door fitten vinden we Q_{in} en k_d . Door gebruik te maken van de Fe-papier methode op een gestandaardiseerde manier (Van der Zee e.a., 1987) kon de gedesorbeerde hoeveelheid gemeten worden, die wordt aangeduid als het P_1 -getal (in navolging van het P_w -getal). De eenheid hiervan is mmol.kg^{-1} . Het P_1 -getal kan routinematig voor grote aantallen monsters bepaald worden.

Voor het vaststellen van de waarde van K en k_a is een methode ontwikkeld door Van der Zee en Van Riemsdijk (1986). Deze methode is nogal bewerkelijk en wordt in dit rapport verder niet besproken. In paragraaf 3.2.6 wordt een alternatief gegeven, dat routinematig toepasbaar, en dus bruikbaar is.

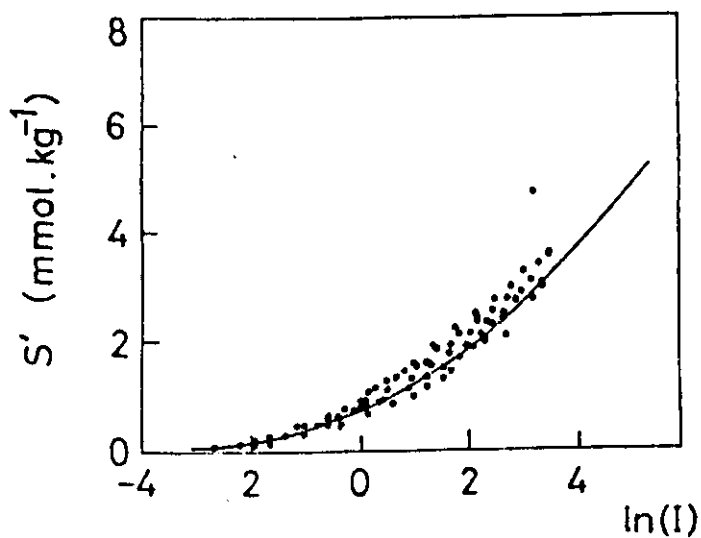
3.2.3 Diffusie-precipitatie

Naast P-adsorptie treedt een tweede proces op, dat diffusie-precipitatie genoemd wordt. Voor details over de microscopische processen, die aan dit proces ten grondslag liggen wordt verwezen naar Van Riemsdijk e.a. (1984), Van der Zee en Van Riemsdijk (1990), Van der Zee e.a. (1989) en Van der Zee (1988).

In het kort komt dit proces op het volgende neer. Door de reactie van P met oxiden vindt een reactie plaats waarbij (naast adsorptie) een omzetting optreedt van metaaloxide met metaalfosfaat. Omdat deze omzetting aan het oppervlak van een deeltje begint leidt dit tot een fosfaatlaagje dat het metaaloxide omgeeft. Bij het voortschrijden van deze omzetting groeit de dikte van metaalfosfaat-laag ten koste van de krimpende metaaloxide-kern. Deze omzetting wordt in stand gehouden zolang, door een concentratie



Figuur 4: Totale gemeten vastlegging ($F' = F - F_0$) als functie van de tijd ($\ln(t)$ met t in uur) voor concentraties variërend van 0.05 tot 5.0 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986a].



Figuur 5: Op basis van Fig. 4 berekende hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat ($S' = S - S_0$) als functie van de blootstelling (I) voor verschillende concentraties (c). Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986a].

gradient loodrecht op het deeltjesoppervlak, P door de metaalfosfaat-laag naar de oxidekern diffundeert. Op het grensvlak tussen metaalfosfaat en metaaloxide vindt de reactie plaats. Op basis van de wiskundige formulering van dit reactie mechanisme zijn de volgende constatering te maken:

- (i) Er is een eenduidig verband tussen de volgens dit mechanisme geprecipiteerde hoeveelheid fosfaat en de blootstelling van een metaaloxide deeltje aan fosfaat (zie ook Van Riemsdijk e.a. (1984) en Lexmond e.a. (1982))
- (ii) Dit verband geldt voor deeltjes met verschillende geometrie en deeltjes grootte, en voor verzamelingen van deeltjes
- (iii) Dit verband is voor bodemsystemen zelden wiskundig af te leiden, maar wel eenvoudig te meten.

Wiskundig kunnen we deze constatering als volgt samenvatten. De blootstelling wordt gegeven door een integraal (I), die aangeeft hoe lang een oxidedeeltje in contact is geweest met een P-oplossing, en bij welke (gemiddelde) concentratie dit gebeurde. Indien beneden een evenwichtsconcentratie (c_e), afhankelijk van de oplosbaarheid van metaalfosfaten, geen reactie optreedt, dan is de mate van oververzadiging gegeven door $c - c_e$. Bij een constante (gemiddelde) concentratie geldt dat

$$I = \bar{\gamma}(c - c_e)t \quad (6)$$

waarbij $\bar{\gamma}$ ($= 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{uur}^{-1} \text{m}^3$) een parameter is om I dimensieloos te maken en t de tijdsduur van blootstelling. Indien c niet konstant is dan vinden we voor I:

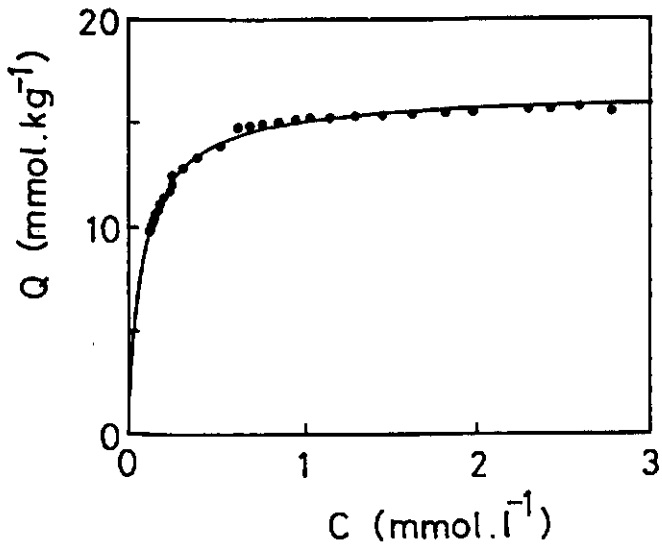
$$I = \bar{\gamma} \int_0^t (c - c_e) dt \quad (7)$$

Uiteenlopende waarden van c_e zijn gerapporteerd door verschillende onderzoekers. Op basis van gangbare concentraties in bodemvocht kan c_e op 10^{-4} - $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ geschat worden. Beek (1979) veronderstelt een waarde van ca. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en Van der Zee en Van Riemsdijk (1986) gebruiken c_e -waarden van 0.04 en $0.1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Zoals reeds aangegeven is, de relatie tussen S en I niet eenvoudig wiskundig vast te stellen voor bodemmateriaal. Wel kan de relatie

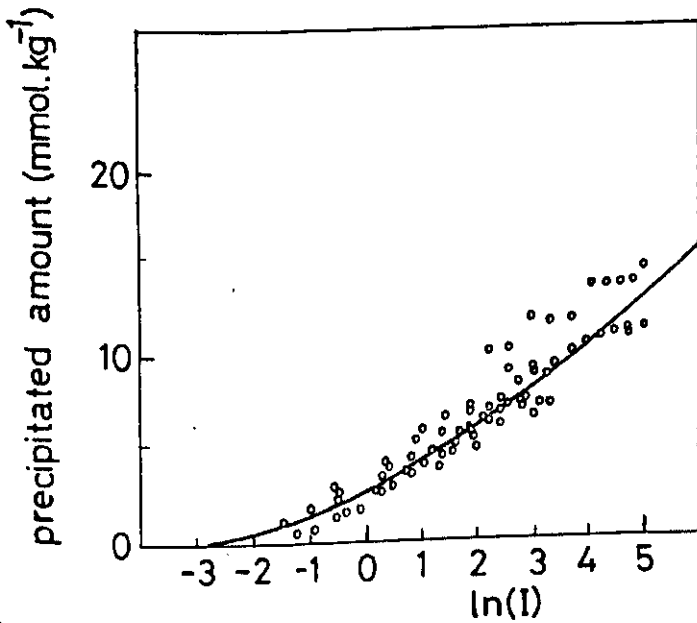
$$S = f(I) \quad (8)$$

gemeten worden en in tabelvorm of met een accurate empirische vergelijking gegeven worden. Door Van der Zee en Van Riemsdijk (1986), en Van der Zee (1988) worden de volgende relaties bruikbaar genoemd:

$$S = \alpha_0 + \alpha_1 \ln(I) + \alpha_2 \ln(I)^2 \quad (9a)$$



Figuur 6: Adsorptie isotherm gevonden voor NKR-1. Uitgezet is de geadsorbeerde hoeveelheid (Q) als functie van de concentraties (c).



Figuur 7: Op basis van metingen berekende hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat ($S' = S - S_0$) als functie van de blootstelling (t) voor verschillende concentraties (c).

$$S = \alpha_3 + \alpha_4 I^{-1} + \alpha_5 I^{-2} \quad (9b)$$

$$S = S_{\max} / [1 + b I^{-K}] \quad (9c)$$

Omdat de parameters van de verbanden $f(I)$ van vgl. (9) experimenteel bepaald worden zijn deze parameters verschillend voor verschillende gronden en ook voor monsters van één grond indien hiervoor de hoeveelheid initieel aanwezig P verschilt. Daarom is het van belang te specificeren wat de beginsituatie is ten aanzien van ondermeer aanwezig fosfaat [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986]. Doordat S bepaald wordt door I, kan een bepaalde geprecipiteerde P op twee manieren verkregen worden:

- (i) sorptie bij hoge c en korte tijd t;
- (ii) sorptie bij lage c en lange tijd;

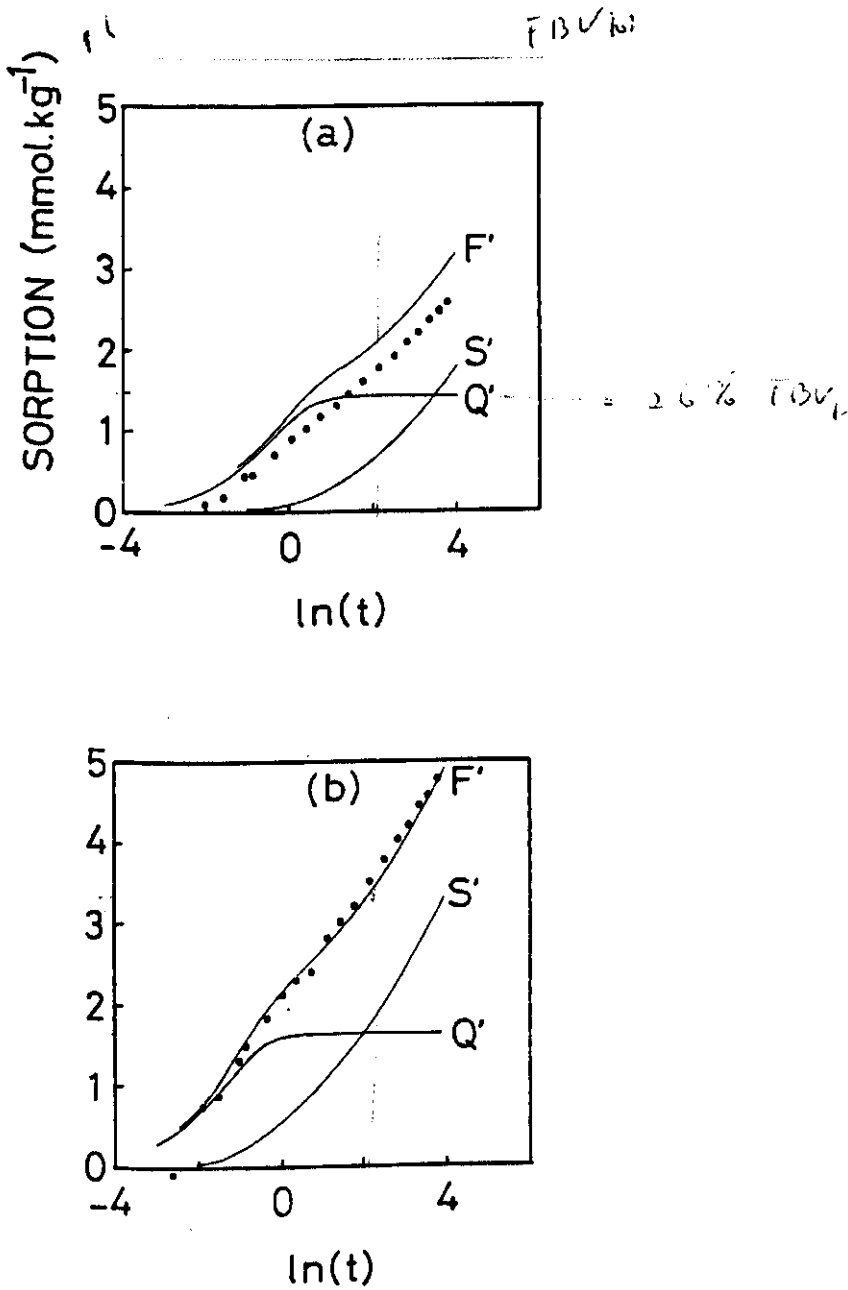
indien de uiteindelijke waarde van I maar hetzelfde is. Doordat op deze wijze de tijd geschaald kan worden, (Van der Zee e.a., 1989) kan de meettijd gereduceerd worden door bij hoge c te meten. Hiervan wordt in de volgende paragrafen gebruik gemaakt.

3.2.4 Model resultaten

Om een eerste indruk te geven van de beschrijving met het Adsorptie-Diffusie-Precipitatie (ADP) model worden in deze paragraaf enkele resultaten gepresenteerd.

Met behulp van desorptiekinetiek experimenten (Van der Zee e.a., 1987) bleek de k_d -waarde voor 9 bodems van Lexmond e.a. (1982) ongeveer 0.2 ± 0.03^{-1} te zijn. Deze waarde komt goed overeen met de door Barrow e.a. (1981) geapporteerde waarde $k_d = 0.15 \text{ uur}^{-1}$ voor goethiet. De Langmuir isotherm voor een grond HAR-4, gegeven in Figuur 3, heeft een adsorptiemaximum $Q_m \approx 6.8 \text{ mmol.kg}^{-1}$ en $K \approx 40\text{-}80 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Voor twee andere gronden werden adsorptie maxima van 6.0 en 16.3 mmol.kg^{-1} en K-waarden van 90 en 11 $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectievelijk, gevonden. In paragraaf 3.2.5 en 3.2.6 zal blijken dat zowel Q_m als F_m (totale vastleggingscapaciteit) te relateren zijn aan het met oxalaat extraheerbaar Fe en Al (M). Hierdoor kunnen Q_m en F_m geschat worden aan de hand van de waarde van M. Vergelijking van Q_m -waarden met door Lexmond e.a. (1982) vastgestelde maxima voor totaal vastgelegd P geven aan, dat het adsorptie maximum ongeveer half zo groot is als de hoeveelheid die na lange reactie tijden geprecipiteerd aanwezig is.

In Figuur 4 wordt de totale vastlegging gemeten volgens Van Riemsdijk e.a. (1984b) weergegeven. Na aftrekken van de berekende geadsorbeerde hoeveelheid leidt dit tot de in het laboratorium geprecipiteerde hoeveelheid, S. Deze is uitgezet in Figuur 5 als functie van I, voor HAR-4. In Figuur 6 en 7 wordt het zelfde resultaat gegeven voor de NKR-1 grond (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986). De gebruikte relatie voor de modellijn $S(I)$ is telkens gegeven door vgl. (9a). Het blijkt, dat de voorgestelde relatie tussen Q, S en de concentratie en reactietijd de metingen redelijk goed beschrijft. In Figuur 8 wordt getoond welke de nauwkeurigheid van de beschrijving voor individuele concentraties is voor HAR-4. In het hoofdstuk transport wordt de bruikbaarheid van het reactiekinetiek model voor de beschrijving en voorspelling van transport in laboratorium opstellingen besproken.



Figuur 8: Interpretatie van metingen van fosfaat vastlegging (F) voor twee verschillende concentraties op basis van Fig. 3, 4 en 5. Fig. 8a: $c = 0.24 \text{ mol.m}^{-3}$, Fig. 8b: $c = 0.67 \text{ mol.m}^{-3}$. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986a].

3.2.5 Lange termijn reaktiekinetiek

Het ADP-model blijkt goed te voldoen voor de beschrijving van de vastlegging op korte termijn (ca. 40 uur) zoals in de vorige paragraaf bleek. De extrapolatie van korte termijn kinetiek modellen leidt in het algemeen tot een slechte beschrijving van waarnemingen of tot een grote onzekerheid over de nauwkeurigheid (Beek, 1979, Gerritse e.a., 1982, Mansell e.a., 1985). Het is om praktische redenen niet gewenst om dit probleem te ondervangen door sorptie experimenten voor lange reactieperioden uit te voeren. Routinematig en voor veel monsters is dit praktisch onmogelijk. Voor de vastlegging van P onder veldomstandigheden, die maatgevend is voor het transport van P, is het echter essentieel om de kinetiek op de lange termijn te kunnen voorspellen. Op basis van de data van Lexmond e.a. (1982) wordt daarom het reaktiekinetiek model bijgesteld, terwijl ook de routinematige data acquisitie wordt besproken. Voor details wordt verwezen naar Lexmond e.a. (1982) en Van der Zee en Van Riemsdijk (1988).

Door Lexmond e.a. (1982) is het diffusie-precipitatie model toegepast op de totale P-vastlegging in plaats van enkel de fraktie geprecipiteerd fosfaat. Op grond van parameterwaarden in de vorige paragraaf kan verondersteld worden dat voor hoge concentraties ($c > \text{mol.m}^{-3}$) het adsorptie maximum (Q_m) bereikt wordt op zeer korte termijn (uren). Voor langere reaktietijden geldt dan dat de vastleggingssnelheid gelijk is aan de precipitatie snelheid

$$\frac{dF}{dt} = \frac{dS}{dt} \quad (10)$$

In dat geval kan het diffusie precipitatiemodel toegepast worden op F in plaats van S. Door Van Riemsdijk en De Haan (1981) werd de snelheidsvergelijking

$$\frac{dS}{dt} = a_1 \exp(-a_2 S) \quad (11)$$

gebruikt. Integratie levert

$$S = a_2^{-1} \ln(a_1 a_2 t) \quad (12)$$

indien verondersteld wordt, dat na een korte tijd $t_a (= 1/a_1 a_2)$ de geprecipiteerde hoeveelheid nog nul is. De konstante a_1 bleek recht evenredig te zijn aan c . Met behulp van vgl (12) en vgl (6) of (7) vinden we voor S:

$$S = a_2^{-1} \ln(I) + \text{konstante} \quad (13)$$

hetgeen overeenkomt met de eerste twee termen van vgl (9a). Uit Figuur 5 en 7 blijkt het verband $S(t)$ vaak nagenoeg lineair te zijn. Vervolgens wordt S in vgl (13) vervangen door F:

$$F \approx k^* \ln(I) \quad (14)$$

Dit verband kan getoetst worden met behulp van de data van Lexmond e.a. (1982), die de vastlegging voor 84 bodemonsters gemeten hebben na reaktietijden van 40 uur, 32, 129 en 249 dagen. Op basis van resultaten van Beek (1979) is door Lexmond e.a. (1982) bestudeerd hoe de relatie tussen M en F is. Het bleek, dat dit verband beter werd voor langere reaktietijden. Daarom werd het verhoudingsgetal (α) geïntroduceerd, als maat voor de verzadiging van grond met P:

$$\alpha = F/M \quad (15)$$

De spreiding rond een gemiddelde waarde van α nam af naarmate F groter was. Indien het (pseudo)sorptie maximum F_m bereikt is wordt aldus een maximaal verhoudingsgetal (α_m) gevonden.

$$\alpha_m = F_m/M \quad (16)$$

Combinatie van vgl (14) en vgl (15) leidt tot (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988)

$$\alpha = k \ln(I) \quad (17)$$

waarbij $k = k^*/M$. De verzadigingsfactor α is dus onafhankelijk van M, maar conform het ADP-model, afhankelijk van c en t. De vastgelegde hoeveelheid F is gelijk aan

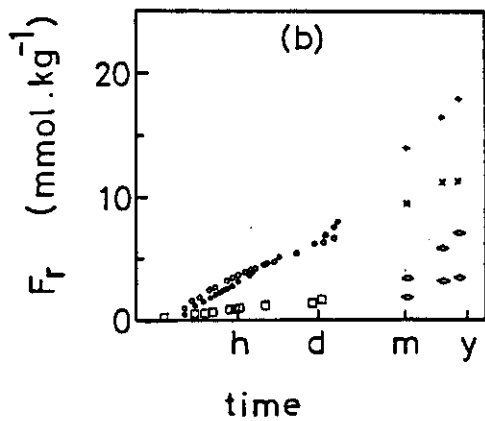
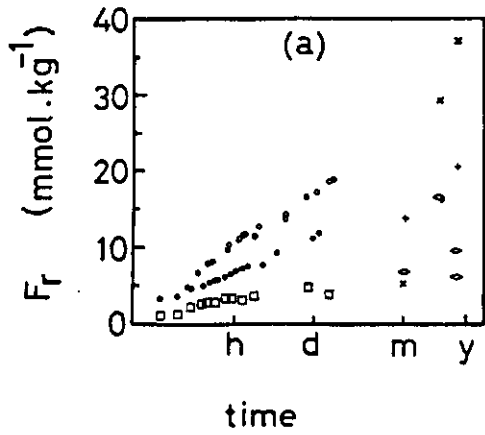
$$F = kM \ln(I) \quad (18)$$

Tevens geldt dat F gelijk is aan initieel aanwezig P (ongeveer gelijk aan P_{ox}) plus de hoeveelheid (F_r) die alsnog in het laboratorium is vastgelegd:

$$F = P_{ox} + F_r \quad (19)$$

zodat ook

$$\alpha = (P_{ox} + F_r)/M \quad (20)$$



Figuur 9: De hoeveelheid fosfaat vastgelegd (F_f) in mmol.kg^{-1} als functie van de tijd (t), voor 3 gronden. Tijdas: h = uur, d = dag, m = maand, y = jaar. P_{ox} in mmol.kg^{-1}

Bodem	bovengrond (a)		ondergrond (b)	
AST 9	$P_{\text{ox}} = 12.1$	$\alpha_0 = 0.145$	$\circ \times$	$P_{\text{ox}} = 1.2$ $\alpha_0 = 0.039$
HAR4	$P_{\text{ox}} = 18.3$	$\alpha_0 = 0.282$	$\bullet +$	$P_{\text{ox}} = 1.3$ $\alpha_0 = 0.019$
BAEX1	$P_{\text{ox}} = 35.7$	$\alpha_0 = 0.618$	$\square \diamond$	$P_{\text{ox}} = 18.3$ $\alpha_0 = 0.374$

Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1988 .]

Tabel 2: Rekenkundig gemiddelde (m) en standaardafwijking (s) van een aantal variabelen (uit: Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988)

Variabele		Bovengrond		Ondergrond	
		m	s	m	s
Fe _{ox}	(1)	42.6	16.3	24.5	23.4
Al _{ox}	(1)	35.0	42.3	38.1	13.3
M	(1)	77.6	41.8	62.6	27.0
P _{ox}	(1)	19.0	9.3	7.7	9.8
$\alpha(0)$	(2)	0.27	0.14	0.13	0.14
$\alpha(2)$	(2)	0.48	0.09	0.27	0.15
$\alpha(32)$	(2)	0.40	0.15	0.32	0.16
$\alpha(129)$	(2)	0.55	0.13	0.38	0.18
$\alpha(249)$	(2)	0.61	0.13	0.39	0.19

(1) m en s in mmol/kg, (2) Index is reaktietijd in dagen.

Tabel 3: Statistieken van k (vergelijking 19) voor 4 reaktietijden gefit (uit: Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988)

Reaktietijd (d)	2	32	129	249
bovengrond				
m	0.045	0.033	0.040	0.043
s	0.012	0.012	0.010	0.009
ondergrond				
m	0.035	0.032	0.033	0.033
s	0.021	0.017	0.017	0.016

Door Van der Zee en Van Riemsdijk (1988) zijn de data van Lexmond e.a. (1982) opnieuw genalyseerd, voor de boven- en voor de ondergronden. In Figuur 9 wordt een idee van de lange termijn vastlegging gegeven voor drie boven (a) en ondergrond (b) monsters, en in Tabel 2 de waarden van een aantal relevante variabelen voor alle 84 grondmonsters. De waarde α_0 komt overeen met het verhoudingsgetal voor reactie in het laboratorium ($\alpha_0 = P_{ox}/M$). De vastlegging werd gemeten bij $c = 5 \text{ mol.m}^{-3}$ voor de bovengrond monsters en $c = 0,5 \text{ mol.m}^{-3}$ in de ondergrond monsters. Rekening houdend met het initieel reeds aanwezig P, (P_{ox}) en dat reeds een bepaalde blootstelling plaats had gevonden om dit gehalte te bereiken, is vastgesteld wat de k-waarde (vgl 17, 18) is. Hierbij is uitgegaan van de oorspronkelijke

situaties, waarbij $P_{ox} \approx 0$, dus vóór overmatige P-dosering begon. Met behulp van ondermeer P_{ox} is dus gecorrigeerd voor de waarde van l ($= l_0$) die volgens vgl (18) bij P_{ox} hoort. Vervolgens is de k -waarde geschat voor de verschillende reaktietijden van Lexmond e.a. (1982). De resultaten zijn gegeven in Tabel 3 (uit Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988). Duidelijke verschillen zijn te zien voor de boven- en ondergrond monsters. Deze verschillen hebben we niet toegeschreven aan de verschillende concentraties gebruikt voor de twee lagen. Voor veel grotere variaties in c wordt immers een eenduidig verband F - $\ln(l)$ gevonden met slechts één waarde van k (voor $0,05 < c < 6 \text{ mol.m}^{-3}$: zie paragraaf 3.2.4).

Blijkbaar is de reaktiviteit van de ondergrond kleiner dan die van de bovengrond. Dit zou het gevolg kunnen zijn van een betere verdeling en beschikbaarheid van Fe en Al geassocieerd met o.a. organische stof in de bovengrond, ten opzichte van oxide concentraties in de ondergrond. De fijnheid van de verdeling van de reaktieve vaste fase is, zoals bekend, van groot belang voor de reaktiviteit. De reaktiviteit wordt immers mede door het specifiek oppervlak bepaald. Voor een concentratie van 5 mol.m^{-3} en een reaktietijd van 249 dagen wordt $\alpha = 0,61 \pm 0,13$ gevonden. In later onderzoek op een perceel (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986b) is gemeten bij $c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$. Na extrapolatie van de reaktietijd naar $t = 1$ jaar we $\alpha = 0,53 \pm 0,07$. Dit resultaat komt overeen met de waarde in Tabel 2 indien gecorrigeerd wordt voor de verschillen in l . Indien we veronderstellen dat na twee jaar reaktietijd het pseudo sorptiemaximum bereikt wordt dan kan extrapolatie van sorptie (F_r) verkregen bij $c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$ en $t = 40$ uur (Van Riemsdijk e.a., 1984) naar een tijd van 2 jaar gebeuren door

$$F_m = \alpha_m M = P_{ox} + 1.8 F_r \quad (21)$$

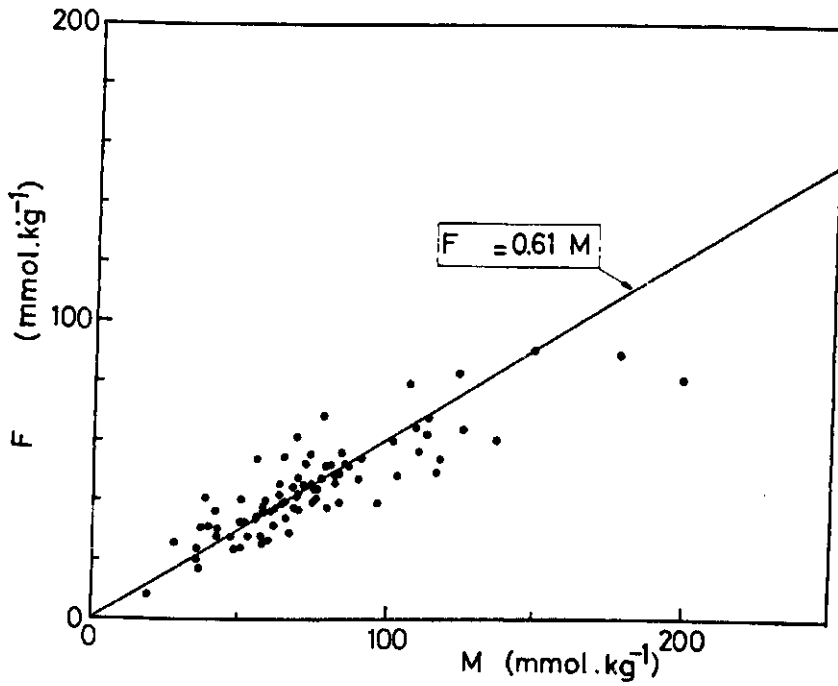
(Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988). Het is essentieel hierbij onderscheid te maken tussen tijd en reaktietijd. In een perceel dat niet extreme P-overdoseringen krijgt, daalt c in de loop der tijd. Daardoor zal een reaktietijd van 2 jaar (bij $c \approx 3 \text{ mol.m}^{-3}$) vaak pas na langere (kalender) tijd bijvoorbeeld 5 of 10 jaar, bereikt worden.

Met de gegeven theorie is in feite een benadering gegeven om het pseudo-sorptiemaximum te schatten uit korte termijn vastleggingsexperimenten en het gehalte M . Aangezien M en P_{ox} routinematig en voor veel monsters meetbaar zijn kan F_m eenvoudig geschat worden bij een bekende waarde α_m . Breeuwsma e.a. (1986) hanteren ook de relatie

$$FBV = \bar{\alpha}_m M \quad (10b)$$

waarbij $\bar{\alpha}_m \approx 0,4$. Omdat de regressie coëfficiënt voor Fe_{ox} en Al_{ox} gelijk gesteld worden, wordt ook door hen geen onderscheid in Fe en Al gemaakt in tegenstelling tot hun eerdere benadering (Korzilius en Breeuwsma, 1983).

Door Breeuwsma en Schoumans (1986) wordt ook $\bar{\alpha}_m \approx 0,4$ gevonden, of ook het verband



Figuur 10: Totaal vastgelegde hoeveelheid fosfaat (F, incl. $P_o = P_{ox}$) in mmol.kg^{-1} als functie van het metaalgehalte M in mmol.kg^{-1} . De modellijn geeft de beste beschrijving voor een lijn door de oorsprong. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1988].

$$FBV = 3,8 + 0,29M$$

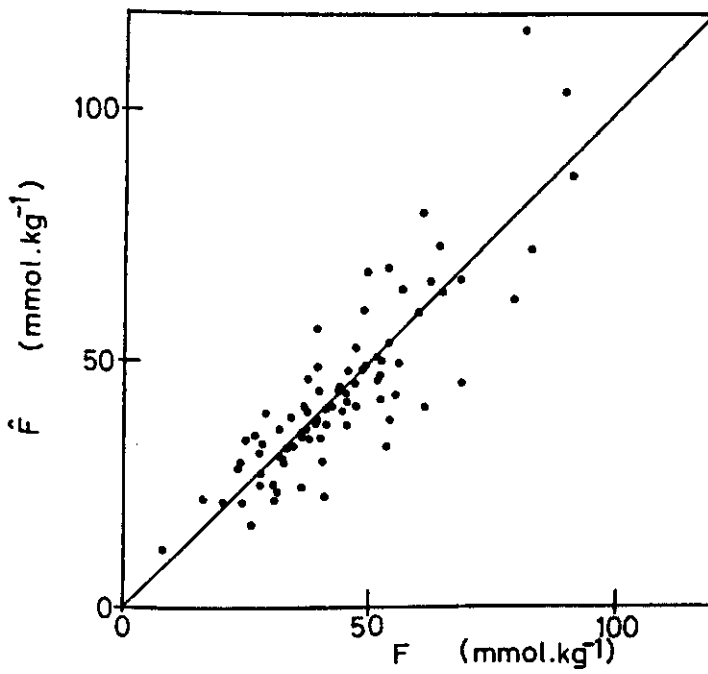
(22)

In een aantal gevallen bleek dat experimenteel gevonden waarden voor α_m groter worden, dan de waarde van 0,4 van Schouwman e.a. (1986), Breeuwsma en Schouwman (1986) en Breeuwsma e.a. (1985). Lexmond e.a. (1982) vonden voor 84 bodems een gemiddelde (bij $c = 5 \text{ mol.m}^{-3}$) van 0,61 en Van der Zee en Van Riemsdijk (1986b) een waarde van 0,5 voor monsters van een perceel. Voor een groot aantal monsters uit twee stroomgebieden van de Dommel van ca. 800 ha oppervlak elk, wordt door Van Riemsdijk e.a. (1985a,b) een waarde van $0,51 \pm 0,09$ tot $0,57 \pm 0,014$ gevonden. De vastgestelde variatie in α_m tussen verschillende onderzoeken geeft reeds aan dat niet één waarde voor α_m te verwachten is (zie ook de discussie door Lexmond e.a. (1982)). Voor een indruk van de variatie wordt in Figuur 10 de modellijn en de experimenteel bepaalde punten voor de relatie F en M gegeven van Lexmond e.a. (1982) en Van der Zee en Van Riemsdijk (1988) (reaktietijd 249 dagen bij $c = 5 \text{ mol.m}^{-3}$). Soortgelijke resultaten worden getoond in de eerder genoemde literatuur en Van der Zee e.a. (1987). Een samenvatting van α_m -waarden staat in Tabel 4.

Tabel 4: Gemiddelde waarden gevonden voor het verhoudingsgetal α_m , in geval van extrapolatie voor $c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$ en $t = 2$ jaar.

Gebied	gemiddelde	bron
Nederland bovengrond	0.63	Van der Zee & Van Riemsdijk (1988)
Nederland ondergrond	0.50	Idem
Regio Knegsel	0.66	Idem
Regio St.-Oedenrode	0.63	Idem
Perceel SO	0.50	Idem
Perceel ER	0.53	Idem

De waarden gevonden voor F met de k-waarde (vgl. 19) van 249 dagen (Tabel 3) komen goed overeen, voor de verzameling monsters, met de gemeten F-waarden (Figuur 11). Voor individuele punten kan de afwijking echter beduidend zijn. In het hoofdstuk transport wordt op de relevantie hiervan nader ingegaan.



Figuur 11: Berekende vastgelegde hoeveelheid (\hat{F}), op basis van vgl. (19) met k als enige aanpasbare parameter, als functie van de gemeten hoeveelheid vastgelegd fosfaat (F) voor de reactietijd van 249 dagen. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1988].

Resumerend, leiden bovengenoemde resultaten tot de vuistregel dat de vastleggingscapaciteit, bij $c = 3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en een reaktietijd van ca. 2 jaar geschat kan worden als

$$F_m = (0.5 \pm 0.10)M \quad (25)$$

Tenzij anders vermeldt wordt deze vuistregel gehanteerd. Het reaktiekinetiek model (vgl. 18 en 21) combineert eenvoud met praktische hanteerbaarheid en is in overeenstemming met meer complexe, mechanistische modeloverwegingen.

3.2.6 Reversibiliteit van vastlegging

Zoals in het hoofdstuk Transport wordt aangetoond, is het voor het protocol van groot belang vast te stellen hoeveel van het vastgelegd P weer kan desorberen. Met name is de waarde van K en Q_m van belang. Vanwege de variatie, die aangetroffen is onder meer voor k , α_m , M, etc. mag verwacht worden dat ook K en Q_m een spreiding rond een gemiddelde waarde vertonen. Daarom moeten deze parameters geschat worden voor een groot aantal monsters. De methode van Van der Zee en Van Riemsdijk (1986a) is hiervoor te bewerkelijk, zodat naar een alternatief is gezocht. Hierbij is gebruik gemaakt van de bevindingen van Van der Zee e.a. (1987). Zoals in dat artikel is aangegeven levert de desorptie in aanwezigheid van met ijzeroxide geïmpregneerd papier (P_1 -getal) een redelijke schatting van geadsorbeerd P. Door bodemonsters met P te verzadigen en vervolgens het P_1 -getal te meten kan dus een schatting van Q_m verkregen worden. Voor het bepalen van de K-waarde is de procedure ingewikkelder. Met behulp van de theorie gegeven door Van der Zee e.a. (1987) kan echter afgeleid worden, dat K voldoet aan de volgende vergelijking:

$$K = \frac{R_m(Q^* - Q_0) - c_0}{R_m^2[Q^*Q_0 - Q^*Q_m - (Q^*)^2] + R_mQc_0} \quad (26)$$

waarbij R_m de mengverhouding (vast: vloeistof), Q^* de gedesorbeerde hoeveelheid en Q_0 de initieel geadsorbeerde hoeveelheid is. De waarde van Q_m wordt geschat met het P_1 -getal van P-verzadigde monsters, Q^* is de gedesorbeerde hoeveelheid van P-verzadigde monsters volgens het P_w -getal (Sissing, 1971) en Q_0 het P_1 -getal voor met P-verzadigde monsters en dus gelijk aan Q_m . Van c_0 wordt verondersteld dat deze nul is bij de aanvang van de proef. Voor deze proefopzet, waarbij uitgegaan wordt van P-verzadigde monsters is vgl (26) te vereenvoudigen tot

$$K = \frac{(Q_m - Q^*)}{R_m(Q^*)^2} \quad (27)$$

waarbij $R_m \approx 0,02$ is (in kg l^{-1} inclusief de correctie omdat Q op mmol- en c op mol-basis is uitgedrukt, dit wil zeggen: vermenigvuldigd met 0.001).

Tabel 5: Statistieken van enige grootheden voor een perceel en eens stroomgebied (CV = s/m)

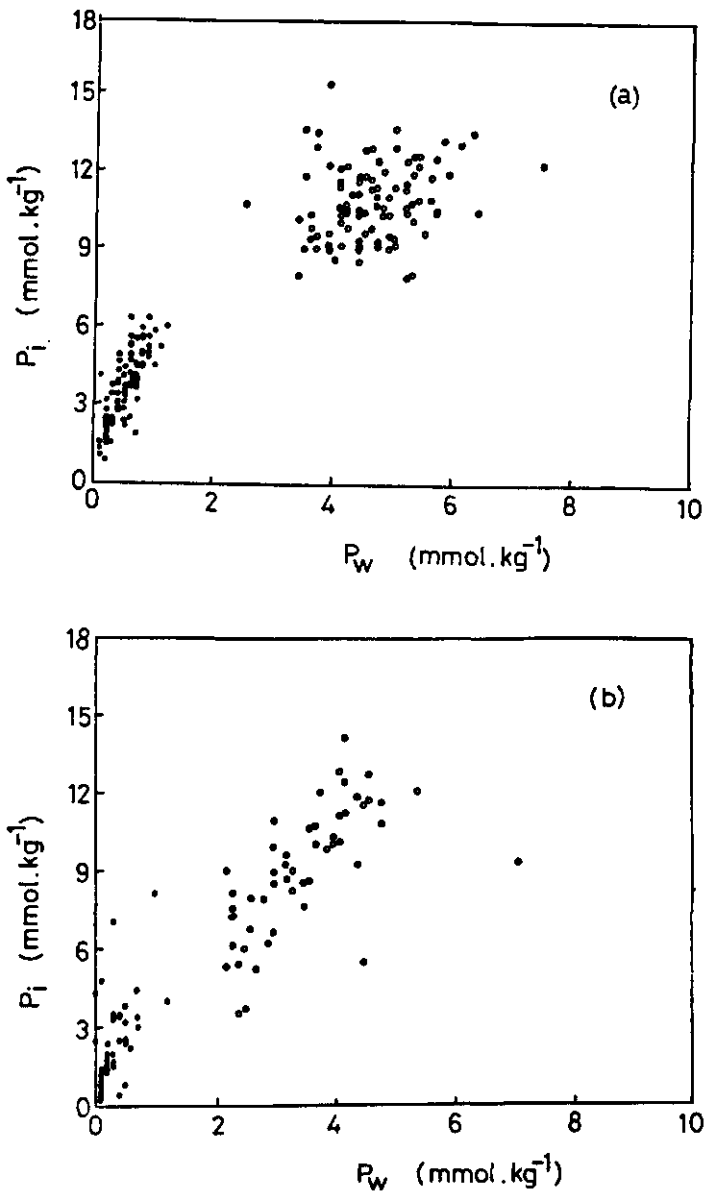
Grootheid	m	s	CV
Perceel			
M	81.0	12.4	0.15
F(0)	22.9	6.3	0.28
$\alpha(0)$	0.29	0.08	0.28
$\alpha(10)$	0.44	0.07	0.16
Stroomgebied			
M	68.6	21.9	0.32
F(0)	13.9	7.6	0.55
$\alpha(0)$	0.20	0.11	0.55
$\alpha(0)$	0.38	0.09	0.24

statistieken voor M en F in mmol.kg^{-1} ; index: reactietijd in dagen

Tabel 6: Statistieken van adsorptie/desorptie grootheden voor een perceel en een stroomgebied (CV = s/m).

grootheid	Perceel			Stroomgebied		
	m	s	CV	m	s	CV
$P_w(O)$	0.05	0.25	0.50	0.31	0.24	0.77
$P_w(V)$	4.61	0.78	0.17	3.52	0.98	0.28
$P_i(O)$	3.55	1.32	0.37	2.19	1.57	0.72
$P_i(V)$	10.86	1.50	0.14	9.04	2.45	0.27
K ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	16.3	8.6	0.53	24.8	12.6	0.51

De waarden van K en Q_m zijn bepaald voor 101 locaties in een perceel van 6 ha, en voor 51 locaties (op een 400 m x 400 m raster) in een stroomgebied van de Dommel van 800 ha, waar het perceel ook toe behoorde. Verzadiging vond plaats bij 4 mol P.m^{-3} en de maximale concentratie afname was 1 mol.m^{-3} .



Figuur 12: Relatie tussen de hoeveelheid gedesorbeerd fosfaat volgens de P_i -methode (P_i , is een maat voor Q_m bij met fosfaat verzadigde monsters) en het P_w -getal, beide gegeven in mmol.kg⁻¹. Fig. 12a: perceel van 6 ha, Fig. 12b: stroomgebied van 800 ha. Vooraf met P-verzadigde monsters (○) en monsters zoals in het veld verzameld (●). Uit: Van der Zee e.a. [1988].

In Tabel 5 worden de statistieken van een aantal variabelen gegeven voor het perceel en het stroomgebied. In Tabel 6 worden de statistieken voor P_i en de P_w en de K-waarden vermeld. Voor verzadigde monsters is de index (v) en voor niet verzadigde monsters is de index (O) gebruikt bij de P_i en P_w getallen. Verondersteld wordt dat de grootte $P_i(v)$ overeenkomt met de schatting voor Q_m . Deze blijkt in de orde van grootte van 10 mmol.kg^{-1} te liggen. Omdat het uit praktisch oogpunt aantrekkelijk is om Q_m routinematig te schatten met behulp van M is de relatie

$$Q_m = \beta_m M \quad (28)$$

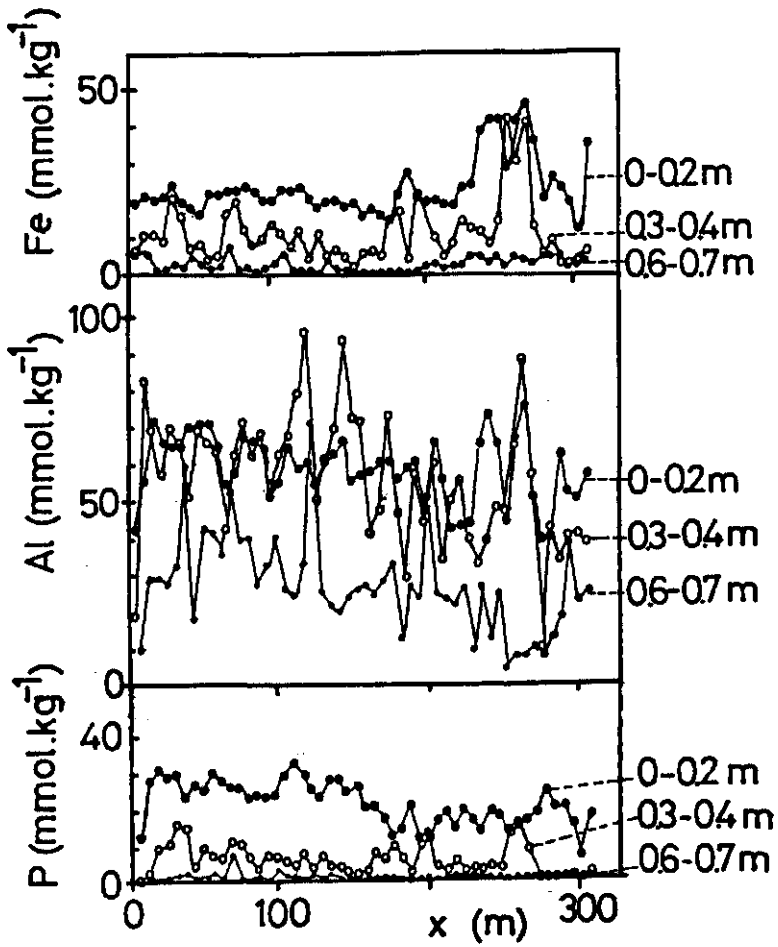
onderzocht. Voor het perceel en het stroomgebied wordt deze relatie getoond in Figuur 12a en b. Het blijkt, dat de waarden voor β_m , die gevonden werden goed overeenkomen voor perceel en stroomgebied (Tabel 6): $\beta_m \approx 0,135$. Tevens blijkt, dat het maximum van de reversibel geadsorbeerde hoeveelheid (Q_m) iets kleiner dan een derde van het pseudo-sorptie maximum is, omdat $\beta_m / \alpha_{10} \approx 0,3$ en voor langere reactietijden α nog iets zal toenemen (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1988). De waarde van α_{10} is gevonden als het quotiënt van initieel aanwezig P (= P_{ox}) plus P vastgelegd gedurende 10 dagen, en M voor het desbetreffende monster.

De K-waarden gevonden voor het perceel en het stroomgebied verschillen. Het bereik van K voor het perceel valt praktisch echter binnen het bereik van K voor het stroomgebied, zodat het perceel kan worden beschouwd als een deel populatie van het stroomgebied. Slechts een geringe correlatie werd gevonden tussen K en M, namelijk $K = 0,22 M^{0,41}$ ($r = 0,253$).

3.3 Ruimtelijke variabiliteit

3.3.1 Inleiding

Zoals reeds tot uiting kwam bij de bepaalde parameterwaarden, wordt in het algemeen niet één waarde gevonden, maar een bereik aan parameterwaarden. Voor een deel is de waargenomen variantie rond een gemiddelde waarde terug te voeren op onnauwkeurigheden in de bepalingen. Daarnaast is echter ook een deel van de variantie het gevolg van heterogeniteit van de bodem. Door o.a. bodemvormende processen, die wisselen van aard en intensiteit, als functie van de horizontale plaats en van de diepte, en door verschillen in bijvoorbeeld de samenstelling van het uitgangsmateriaal, zullen bodemeigenschappen niet overal gelijk zijn. Op basis van dergelijke verschillen kunnen bijvoorbeeld bodemkaarten worden gemaakt. De variatie van bodemeigenschappen als functie van plaats kan geleidelijk zijn, of abrupt, en wordt gekenmerkt door een schaal van variatie, die uiteenloopt van microscopisch (< mm) tot megascopisch (> km). [Burrough, 1983, Webster, 1984].



Figuur 13: Gehalten van oxalaat extraheerbaar Fe, Al, en P voor drie diepten (aangegeven bij de lijnen) als functie van de plaats op het transect (x). Uit: Van der Zee [1988].

De schaal waarop variatie plaats vindt verschilt per bodemeigenschap en per regio. Ter illustratie wordt het gehalte oxalaat extraheerbaar Fe, Al, en P voor drie diepten als functie van de horizontale plaats langs een transect getoond. Het beeld van Figuur 13 geldt voor de D-raai van het perceel bestudeerd door Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b] en toont de variatie in de diepte, en de niet systematische variatie (alsmede in enkele gevallen de (systematische) trend) in het horizontale vlak.

Omdat het in praktijk onmogelijk is om de variatie voor een perceel precies in kaart te brengen, gezien de grote investering in tijd en geld die hiervoor nodig is, moet een eenvoudiger aanpak ontwikkeld worden om de ruimtelijke variabiliteit in de beschouwingen voor het protocol mee te nemen. Daartoe eerst enkele inleidende opmerkingen. In het kader van het protocol is het doel vast te stellen in hoeverre de hoeveelheid P, die uitspoelt naar grond en oppervlaktewater, de aanvaardbaar geachte hoeveelheid overschrijdt. Dientengevolge, is het niet zozeer van belang vast te stellen welke hoeveelheid P, op een bepaalde plaats in een perceel, uitspoelt. Omdat het protocol gebaseerd is op de (overall) toestand in een perceel is veeleer van belang, welke hoeveelheid P uitspoelt voor het gehele perceel. Dit kan direkt vertaald worden als: welke gemiddelde concentratie wordt aangetroffen in het uitspoelend percolatiewater; ofwel: wat is de kans, dat een gekozen grenswaarde voor de concentratie (eutrofiëringsgrenskoncentratie), overschreden wordt bij het freatisch vlak.

Om een kans te schatten wordt doorgaans gebruik gemaakt van kansberekening, of stochastische theorie [Papoulis, 1965]. Met deze theorie zal in de volgende hoofdstukken berekend worden wat de kans is dat een bepaalde concentratie bij het freatisch vlak optreedt. Hiervoor is het echter nodig om de frequentieverdeling of kansverdeling van bepaalde parameters en grootheden te weten. Hoewel in principe alle parameters en grootheden gekenmerkt zullen zijn door een kansverdeling, en niet één waarde hebben, wordt ervan uitgegaan, dat alleen van die parameters en grootheden die in sterke mate ruimtelijk variabel zijn een kansverdeling bepaald moet worden. Deze sterk variabelen worden hier stochastische variabelen genoemd. De kansverdelingen hiervan geven de onzekerheid in de waarde weer, hetzij als gevolg van de ruimtelijke variabiliteit, hetzij door experimentele (analytische) of model onnauwkeurigheden.

Het valt buiten het bestek van dit rapport om uitvoering in te gaan op stochastische theorie. Een samenvatting van belangrijke zaken wordt in Appendix II gegeven, en alleen de hoofdlijn wordt in de tekst besproken. Om kort te gaan wordt een stochastische variabele X beschreven met een frequentieverdeling of waarschijnlijkheidsdichtheids-functie (wdf). Alleen de normale en de lognormale wdf worden hier gebruikt. Een variabele X is normaal verdeeld indien de wdf gegeven wordt door

$$f_x = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{X - \mu_x}{\sigma_x \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad -\infty < X < \infty \quad (29)$$

Zoals hier is aangegeven, kan X dus kleiner dan nul worden, hetgeen voor de meeste variabelen fysisch niet realistisch is. Meer realistisch is de lognormale verdeling. Een lognormaal verdeelde variabele Y (= exp(X)) heeft de wdf:

$$f_Y = \frac{1}{Y\sigma_X\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{Y-\mu_X}{\sigma_X\sqrt{2}}\right)^2\right] \quad 0 < Y < \infty \quad (30)$$

en kan dus alleen groter dan nul zijn. Zoals vgl. (30) toont worden de statistieken van Y niet gebruikt in f_Y , maar wel de statistieken μ en σ van $X(=\ln Y)$. Om μ_X en σ_X van X om te rekenen in μ_Y en σ_Y en vice versa, zie Appendix II. In het vervolg wordt als de notatie voor normale verdeling van X gebruikt $X = N(\mu_X, \sigma_X^2)$ en voor lognormale verdeling van Y: $Y = \Lambda(\mu_X, \sigma_X^2)$. Om te testen of een verdeling normaal of lognormaal is werd de Kolmogorov-Schmirnov test gebruikt. In de volgende paragrafen worden de waargenomen verdelingen voor een aantal stochastische variabelen gepresenteerd en besproken.

3.3.2 Resultaten

Het oxalaat extraheerbaar metaalgehalte (M)

Uitgaand van een normale verdeling worden in Tabel 7 de statistieken m en s gegeven van metalen zoals gevonden voor verschillende bodemsystemen. Hierbij is m de schatting van het gemiddelde μ en s de schatting van de standaardafwijking σ . Met CV (de coefficient van variatie), die gelijk is aan s/m , kan de relatieve spreiding van de verdeling weergegeven worden. Voor variabelen met verschillende waarden van m, is de CV een betere maat om de spreiding te vergelijken, dan s.

Zoals in hoofdstuk 3.2 is aangegeven, is M een maat voor de vastleggingscapaciteit en het adsorptiemaximum. De onderzoekerheid en variabiliteit in M blijkt af te nemen naarmate het beschouwde oppervlak (schaal) kleiner wordt. Intuïtief wordt een afname van de bodemvariabiliteit verwacht naarmate het oppervlak kleiner wordt, doordat minder bodemtypen beschouwd worden. Voor de stroomgebieden is vastgesteld wat de variabiliteit in Fe_{ox} en Al_{ox} gemiddeld tot 1 m diepte per bodemtype is (Tabel 7).

Tabel 7: Variabiliteit in Fe_{ox} en Al_{ox} voor vier bodemtypen, gemiddeld tot 1 m diepte: gegeven is m \pm s. Aanduiding bodemtypen conform Bodemkaart van Nederland (Stiboka). Grootheden in mmol/kg.

Bodem:	Zeg	Zn	Hn	Hd
Fe_{ox}	12.9 \pm 3.1	9.2 \pm 6.3	8.3 \pm 6.0	7.8 \pm 4.9
Al_{ox}	51.4 \pm 17.5	38.2 \pm 13.2	45.5 \pm 30.7	61.0 \pm 14.3
aantal	10	37	40	5

Door de grote standaardafwijkingen komen slechts geringe verschillen in Fe_{ox} voor tussen deze vier bodemtypen, terwijl voor Al_{ox} de verschillen alleen duidelijk zijn tussen Zeg en Hd enerzijds en Zn en Hn anderzijds.

Aan de hand van Tabel 8 is duidelijk dat in de twee regio's in het stroomgebied van de Dommel het gehalte M afneemt met de diepte, terwijl de variatie groter wordt. Deze situatie is niet specifiek voor het Dommeldal, en wordt ondermeer in Gelderland ook aangetroffen (Van Riemsdijk e.a., 1983). Naast de hier gepresenteerde gegevens stonden nog de gehalten van M ter beschikking zoals bepaald in een perceel in de gemeente Venray, met een grote variatie in bodemtypen. De over de diepte (tot aan het freatisch vlak op 0,6 m diepte) gemiddelde waarde van M was daar ca. 45 mmol.kg⁻¹ met CV ~ 0,19.

Tabel 8: Statistieken van het met oxalaat extraheerbare metaal gehalte M, voor verschillende gebieden en diepten. Grootheden in mmol/kg.

Gebied	diepte(m)	m	s	CV	bron
Nederland	0 -0,2	77,6	41,8	0,54	I
	0,3-0,5	62,6	27,0	0,43	I
SDSO	0 -0,2	69,1	23,3	0,34	
	0,2-0,4	60,5	21,4	0,35	
	0,4-0,6	53,1	22,3	0,42	
	0,8-1,0	28,2	13,3	0,47	
SDKN	0 -0,2	71,4	26,6	0,37	
	0,2-0,4	78,4	28,2	0,36	
	0,4-0,6	64,6	28,0	0,43	
	0,6-0,8	44,2	28,7	0,56	
PSO	0,8-1,0	42,4	25,1	0,60	
	0 -0,2	80,5	12,4	0,23	
	0,2-0,4	76,2	17,7	0,45	
	0,4-0,6	44,8	20,2	0,11	
PER	0 -0,3	47,6	5,4	0,11	II
	0,3-0,6	47,6	6,8	0,14	II
	0,6-0,9	46,8	11,9	0,25	II

Bron: I Lexmond e.a. [1982], II: Van der Zee & Van Riemsdijk [1987]

De in Tabel 8 genoemde gebieden betreffen een regio by St. Oedenrode, (SDSO) een regio by Knegsel (SDKN) en een tweetal percelen (PSO, PER) in het zandgebied. Beide regio's zijn ca. 800 ha groot, de percelen ca. 6 ha en 0.1 ha, respectievelijk.

Het met oxalaat extraheerbare fosfaatgehalte (P_{ox})

De variabele P_{ox} is met name van belang vanwege de relatie, die deze variabele heeft met de, in de loop der tijd, overmatig gedoseerde hoeveelheid P. Deze hoeveelheid kan geschat worden met behulp van de gemiddelde waarde van P_{ox} voor de bodem tot aan het freatisch vlak (Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986b). Daarom worden alleen deze gemiddelde waarden gegeven in Tabel 9.

Tabel 9: Gemiddeld oxalaat extraheerbaar fosfaat (P_{ox}). Statistieken m en s in mmol/kg.

	m	s	CV
SDSO	5.1	2.9	0.57
SDKN	5.5	3.2	0.58
PSO	11.9	3.4	0.29
PER	22.0	4.7	0.21

Het gemiddelde neemt af met de oppervlakteschaal, omdat de percelen relatief veel P ontvangen hadden in het verleden en dit voor de stroomgebieden niet het geval was voor een aantal percelen en lokaties in bos. Door de grote verschillen in overdosering in de stroomgebied is hierdoor ook de CV-waarde grote (Van der Zee e.a., 1987).

De evenredigheidsfactor (α_m)

De waarde gerapporteerd voor hangt af van de concentratie en de tijd waarvoor sorptie in het laboratorium is gemeten. Lexmond e.a. [1982] geven een waarde van $\alpha_m = 0.61 \pm 0.14$ ($c = 5 \text{ mol.m}^{-3}$, $t = 0.68$ jaar) voor de bovengrond en $\alpha = 0.34 \pm 0.10$ ($c = 0.5 \text{ mol.m}^{-3}$, $t = 0.68$ jaar). Op basis van gewijzigde inzichten [Van der Zee, 1988] leidde dit tot $\alpha_m = 0.63 \pm 0.14$ ($c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$, $t = 2$ jaar) voor de bovengrond en $\alpha_m = 0.50 \pm 0.23$ voor de ondergrond. Voor SDKN werd gevonden $\alpha_m = 0.66 \pm 0.41$ en voor SDSO $\alpha_m = 0.63 \pm 0.33$ ($c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$, $t = 2$ jaar). Voor deze gebieden werden kleine verschillen aangetroffen tussen verschillende bodemtypen (Tabel 10).

Tabel 10: Waarde van α_m voor verschillende bodemtypen.

bodentype	m	s	CV
Zeg	0,62	0,11	0,18
Zn	0,59	0,09	0,15
Hn	0,70	0,12	0,17
Hd	0,70	0,09	0,13

Voor een perceel (PSO) was $\alpha_m = 0.5 \pm 0.07$ (gemiddeld). Voor een ander perceel werd gevonden (PER): $\alpha_m = 0.71 \pm 0.08$, 0.56 ± 0.09 en 0.51 ± 0.05 voor de lagen 0-0.3, 0.3-0.6 en 0.6-0.9 m (alle: $c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$, $t = 2$ jaar).

Deze resultaten (getabelleerd in Tabel 4) geven reeds aan dat een aanzienlijke variatie optreedt in α_m voor verschillende bodemtypen, diepten etc. Voor de k-waarden van vgl (18) worden navenante verschillen waargenomen. Omdat het praktisch onuitvoerbaar is om voor een groot aantal percelen α_m te bepalen is gekeken welke waarden voor k en α_m het beste de gemiddelde situatie te weerspiegelen. Gekozen is voor de waarde $\alpha_m \approx 0.5 - 0.6$. Omdat niet alle gegevens ter beschikking stonden bij het begin van het onderzoek is bij de transportberekeningen veelal de waarde $\alpha_m = 0.5$ aangehouden.

De evenredigheidsfactor (β_m)

In voorlopige schattingen door Van der Zee e.a. (1987) werd een waarde van $\beta_m = 0.2$ gevonden. Door gebruik te maken van de P_1 -desorptie methode aan P-verzadigde of in het lab voor-verzadigde monsters is deze waarde enigszins bij te stellen. Zowel voor het perceel (PSO) en de regio (SDSO) werd gevonden dat $\beta_m = 0.134 \pm 0.023$ voor P-verzadigde monsters en $\beta_m = 0.135 \pm 0.034$ voor kunstmatig P-verzadigde monsters.

De adsorptiekonstante (K)

De adsorptiekonstante (K) vastgesteld voor een stroomgebied (SDSO) en voor een perceel (PSO) blijkt normaal verdeeld te zijn. In Tabel 11 zijn de statistieken aangegeven.

Tabel 11: Statistieken van de adsorptie konstante K voor grondmonsters van een perceel en van een stroomgebied, (m en s in $m^{-3} \cdot mol^{-1}$)

	m	s	CV
SDSO	24.8	12.6	0.51
PSO	16.3	8.6	0.53

Gezien de spreidingen is het voorstelbaar dat het perceel een deelverzameling is van het stroomgebied. Ten opzichte van de K-waarden, die vastgesteld zijn met kolomexperimenten zijn de gemiddelden in Tabel 11 aan de lage kant. Het is interessant om vast te stellen dat voor een perceel (PER), waarvoor tot op de diepte van 0.6 m de P-vastleggingscapaciteit praktisch geheel benut is, de K-waarde in dezelfde orde van grootte ligt, met uitzondering van de waarde voor de ondergrond (Tabel 12).

Tabel 12: Statistieken van de adsorptie konstante K voor grondmonsters van een perceel (PER), in $m^3 mol^{-1}$

diepte	m	s	CV
0 - 0.3 m	45	11	0.24
0.3 - 0.6 m	25	7	0.28
0.6 - 0.9 m	109	240	2.20

De afwijkende waarde voor de laag 0.6 - 0.9 m is in ieder geval deels te wijten aan onzekerheden in de gebruikte invoer data voor het model om de K-waarden te berekenen. Deze invoerdata zijn enigszins anders dan gebruikt door Van der Zee (1988) voor Tabel 11, omdat Q_m (in vgl. 27) anders geschat werd. Daarnaast wordt geconstateerd dat het niet onmogelijk is dat de K-waarde verschilt, niet alleen tussen verschillende bodemtypen, maar ook tussen lagen van verschillende diepten door verschillende samenstelling van het materiaal. Door de beperkte data is over dergelijke variabiliteit als functie van de samenstelling van de bodem geen uitspraak te doen.

4 TRANSPORT

4.1 Inleiding

Om het risico vast te kunnen stellen, dat P in ongewenste hoeveelheden uitspoelt, is het nodig het transport van P te kwantificeren. Het transport wordt ondermeer sterk beïnvloed door de beschrijving van de vastlegging van P. Voor het perceelniveau is de beschrijving van de vastlegging sterk vereenvoudigd en het is dus allereerst van belang in hoeverre de daarvoor gemaakte vereenvoudigingen toelaatbaar zijn. Dit hoofdstuk is dan ook zo opgebouwd, dat eerst de bruikbaarheid van het volledige chemische model (Hoofdstuk 3.2) voor het beschrijven van transport in kleine grondkolommen in het laboratorium wordt nagegaan. Vervolgens wordt vastgesteld tot welke trends dit leidt bij de volledige beschrijving van transport in grondkolommen in het veld. Gebruikmakend van deze trends wordt het transport in een kolom in het perceel vereenvoudigd, waarna het perceelsgemiddeld transport wordt bestudeerd, met beschouwing van de variabiliteit zoals beschreven in het vorige hoofdstuk.

4.2 De transportvergelijking

Voor het beschrijven van transport van opgeloste stof in een poreus medium kan gebruik gemaakt worden van de conserveringsvergelijking en de fluxvergelijking. In geval van stationaire, verzadigde, eendimensionale waterstroming, bij afwezigheid van dichtheidsgradiënten is de fluxvergelijking

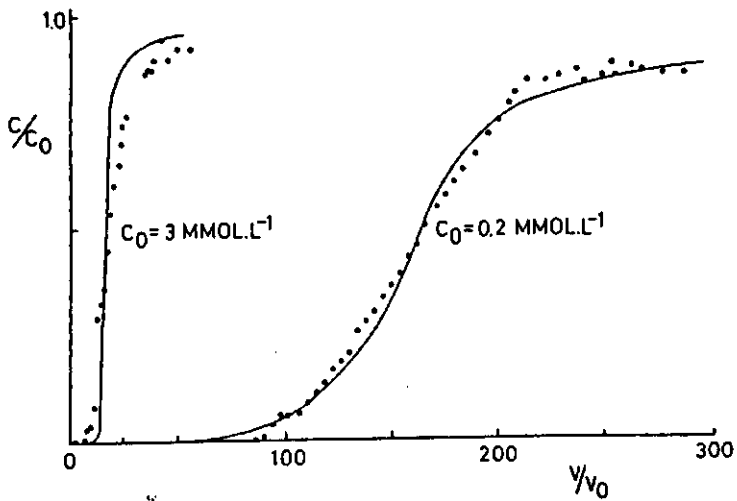
$$j = v \theta c - \theta D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (31)$$

De conserveringsvergelijking geeft de relatie tussen de geaccumuleerde hoeveelheid (A), of de snelheid waarmee deze verandert, en de divergentie van de flux. Voor eendimensionale stroming geldt:

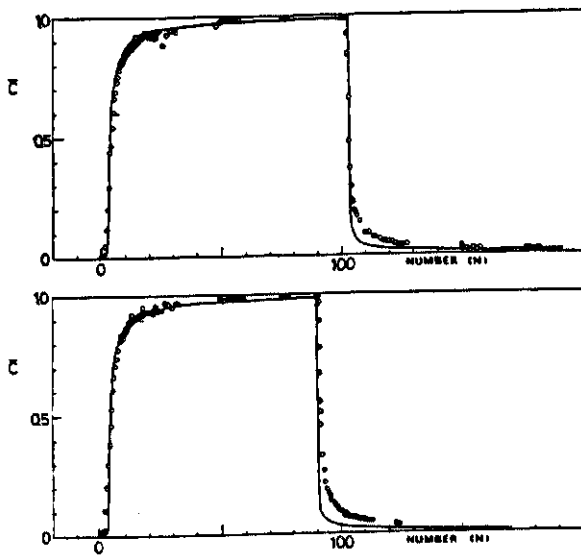
$$\frac{\partial A}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} [j] + \text{produktie} \quad (32)$$

Indien de produktie term buiten beschouwing gelaten wordt (dus geen opname door plant/gewas/micro-organismen etc.) levert combinatie van vgl (31) en vgl (32) de transportvergelijking

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (33)$$



Figuur 14: Doorbraakkrommen gevonden voor de NKR-1 grond voor twee verschillende invoerconcentraties (c_0). V = doorgespoeld volume water, V_0 = porie volume kolom, Punten: meetwaarden, lijnen: onafhankelijk voorspelde doorbraakkromme. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk, [1990].



Figuur 15: Doorbraakkrommen voor HAR-M grond, bij $c_0 = 3 \text{ mmol.m}^{-3}$. Legenda: zie Fig. 14. Uit: Van der Zee e.a. [1989].

Dit is een tweede orde (parabolische) differentiaal vergelijking, die oplosbaar is indien A en begin- en randvoorwaarden gespecificeerd zijn. In het gehanteerde reactiemodel wordt A gegeven door totaal fosfaat:

$$A = \rho F + \theta c \quad (34)$$

zodat vgl. (33) voluit geschreven wordt als

$$\rho \frac{\partial F}{\partial t} + \theta \frac{\partial c}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (35)$$

Zoals in hoofdstuk 3.2 beschreven is geldt bovendien dat

$$F = Q + S \quad (36)$$

waarbij Q in geval van lokaal adsorptie evenwicht gegeven is door de Langmuir vergelijking (2) en S door vgl. (9). In geval van relatief hoge waarden van v (zoals bij kolom experimenten) is de veronderstelling van lokaal adsorptie evenwicht niet realistisch en wordt gebruik gemaakt van

$$\frac{dQ}{dt} = k_s c(Q_m - Q) - k_d Q \quad (37)$$

Door combinatie van vgl. (35)-(36) kan numeriek berekend worden hoe de verdelingen van c, Q, S, F en A als functie van de diepte (z) veranderen in de tijd.

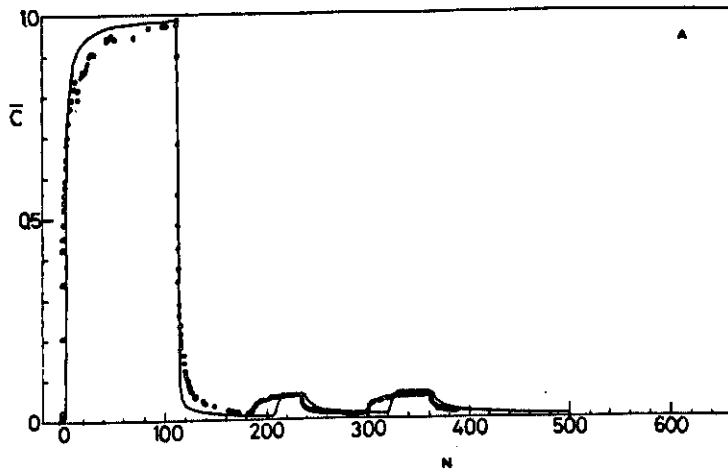
Voor de beginvoorwaarden wordt gebruikt [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986a]:

$$t = 0 \quad c = c_{in} \quad Q = Q_{in} \quad I = I_{in} \quad S = 0 \quad (37)$$

De randvoorwaarden zijn uitvoerig bediscussieerd in de literatuur (Gershon en Nir, 1969, Van Genuchten en Parker, 1984, Parker en Van Genuchten, 1984a,b). Voorwaarden van het derde type (fluxtype) zijn het meest realistisch en hier gebruikt:

$$c - \frac{D}{v} \frac{\partial c}{\partial z} = c_0(t) \quad z = 0 \quad t < 0 \quad (38a)$$

$$c - \frac{D}{v} \frac{\partial c}{\partial z} = c_e(t) \quad z = L \quad t < 0 \quad (38b)$$



Figuur 16: Doorbraakkromme voor HAR-M grond. Puls met $c_0 = 3 \text{ mol. m}^{-3}$ gevolgd door pulsen met $c_0 = 0.2 \text{ mol. m}^{-3}$. Elke puls gescheiden van de erop volgende door een periode waar geen P werd uitgevoerd. Uit: Van der Zee e.a. [1989].

Voor het geval van een pulse-input is $c_0(t)$:

$$c_0(t) = C_0 \quad 0 \leq t \leq t_0 \quad (39a)$$

$$c_0(t) = 0 \quad t > t_0 \quad (39b)$$

De doorbraakkrommen, die het verloop van c geven als functie van de tijd, op een bepaalde diepte L werden experimenteel bepaald voor een aantal gronden en numeriek berekend.

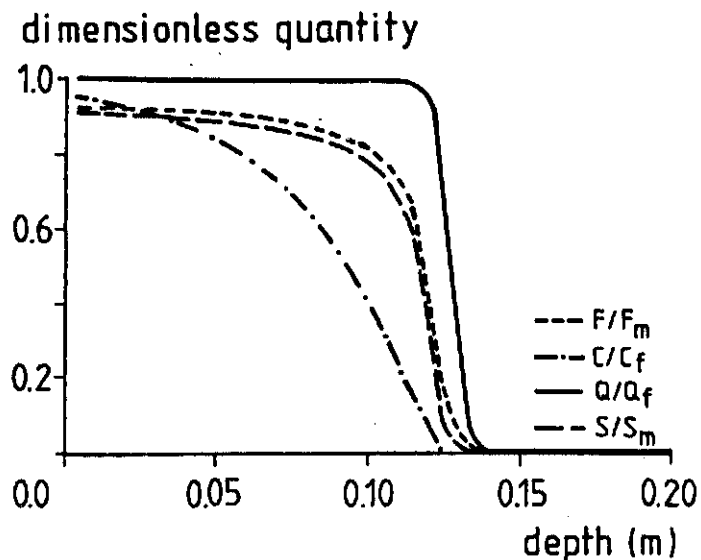
4.3 Laboratorium experimenten

Experimenten zijn uitgevoerd voor twee waarden van c_0 , namelijk 0.2 mol.m^{-3} en 3 mol.m^{-3} , en met per experiment verschillende pulsduur (t_0). Details worden gegeven door Van der Zee e.a. (1986a), Van der Zee en Van Riemsdijk (1986, 1987). In Figuur 14 worden twee doorbraakkrommen getoond voor de NKR-1 grond. De voorspelling waarbij gebruik werd gemaakt van sorptiekonstanten die onafhankelijk bepaald werden (niet gefit op de doorbraakkrommen), blijkt voor beide waarden van c_0 goed te zijn. In andere experimenten met dezelfde grond bleek de initiële doorbraak voor $c_0 = 0.2 \text{ mol.m}^{-3}$ niet goed de experimentele resultaten te dupliceren, in tegenstelling tot de doorbraak bij hoge waarden van c/c_0 en de desorptiefase (c/c_0 neemt af). De doorbraakkrommen bij $c_0 = 3 \text{ mol.m}^{-3}$ bleek in alle gevallen goed in overeenstemming te zijn met de waarnemingen, zoals ook blijkt uit de resultaten in Figuur 15 en 16 voor een andere (HAR-M) grond.

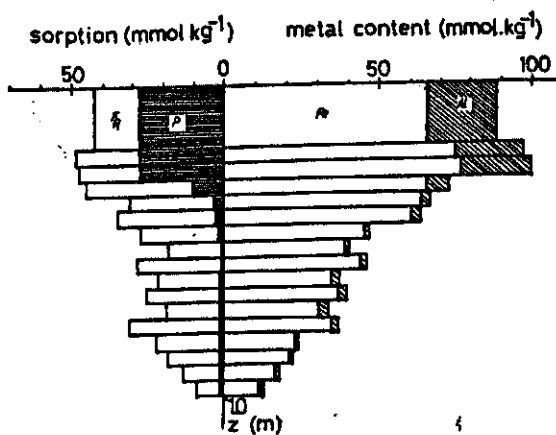
Voor het protocol is het met name gewenst dat goede resultaten verkregen worden met $c_0 = 3 \text{ mol.m}^{-3}$, omdat deze concentratie verwacht wordt bij fosfaat verzadigde gronden. Uit de goede voorspelling van de doorbraakkrommen wordt geconcludeerd dat het vastleggingsmodel dat voor P ontwikkeld werd adequaat is. Daarnaast levert het een consistent beeld op ten aanzien van de lange termijn processen van vastlegging. Het is daarom acceptabel om met het in dit rapport ontwikkelde model voor P- vastlegging ook voorspellingen uit te voeren voor het transport onder veldomstandigheden (waar doorgaans de watersnelheid kleiner en de contacttijd tussen P en de vaste bodemfase groter is). Omdat dit doorgaans een extrapolatie van het model impliceert was de hier uitgevoerde validatie nodig om vertrouwen te hebben in de uit te voeren berekeningen voor realistische condities in het veld.

4.4 Simulatie voor kolommen onder veldomstandigheden

Hoewel transport experimenten in kleine kolommen en simulatie daarvan een indruk geven van de bruikbaarheid van het model, is de gewenste informatie hoe transport onder veldomstandigheden plaats vindt. Deze omstandigheden wijken af van die in 4.3 omdat de snelheid waarmee water percoleert in de bodem lager is voor het veld dan voor lab-experimenten. De mogelijkheid dat grond P-verzadigd wordt is dan groter. Met het gebruikte model kan deze situatie gesimuleerd worden, met realistisch geachte parameterwaarden. Experimentale validatie bleek een probleem als gevolg van de langzame veranderingen die zich voordoen bij



Figuur 17: Fronten voor \bar{F} , \bar{Q} , \bar{S} , en \bar{c} voor stroomsnelheden die realistisch zijn in het veld. Variabelen zijn relatief weergegeven door te delen door de maximale waarden (F_m , Q_m , S_m en c_o , respectievelijk). Uit: Van der Zee [1988].



Figuur 18: Profielen voor Fe_{ox} , Al_{ox} , P_{ox} en F_m voor een plaats in het perceel PSO.

veldsituaties. Hierdoor is het meten van P-transport in het veld praktisch niet haalbaar. Dit benadrukt de noodzaak om het model in ieder geval met laboratorium experimenten te valideren, zoals in de vorige paragraaf. Door de mogelijkheid van P-verzadiging is het nodig om de precipitatie S anders te formuleren dan met behulp van vgl(9a), waar immers S kon blijven toenemen als I toe neemt. Gekozen is voor de vgl (9c):

$$S = S_m / [1 + B I^{-K}] \quad (9c)$$

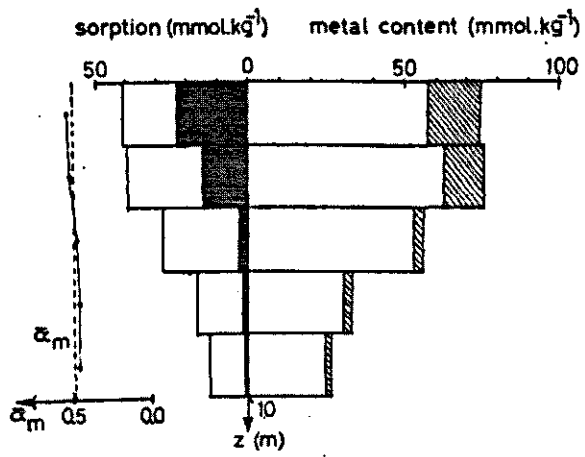
die een maximum S_m heeft voor $I \rightarrow \infty$. Dit maximum is geschat op basis van M, door te stellen $S_m = 0,5 M$. Voor de NKR-1 grond is deze functie gefit op de polynoom en gebruikt in de simulaties. Voor realistische situaties ($v = 1 \text{ m/jaar}$, $L_d = 0.02 \text{ m}$) leidt dit tot een profiel van c, Q, S, en totaal -P van Figuur 17.

Verondersteld is hierbij dat gedurende 10 jaar $c_0 = 3 \text{ mol.m}^{-3}$. Het belang van deze figuur is, dat een relatief scherp front wordt gevonden van totaal-P. Blijkbaar mag, voor een nagenoeg homogene kolom een zo scherp front verondersteld worden, dat de benadering van een stap front acceptabel is. Hiervan wordt in latere beschouwingen gebruik gemaakt.

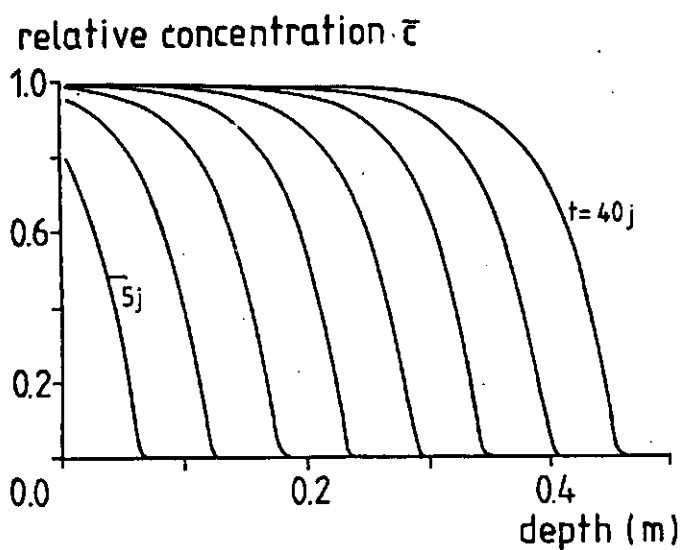
Dat een scherp front gevonden wordt is het gevolg van de hoge affiniteit waarmee fosfaat bij lage concentraties worden vastgelegd, en de klaarblijkelijk snelle vastleggingskinetiek ten opzichte van de termijn van jaren. De lange termijn vastlegging is weliswaar significant maar beïnvloedt de frontvorm niet dermate, dat nadijling van concentraties van $0.1-2 \text{ mol.m}^{-3}$ van groot belang is. In realistische omstandigheden kan het front een andere vorm hebben door uiteenlopende redenen. Door variatie in de grootte en richting van v, doordat perioden van percolatie en verdamping afwisselend voorkomen, zal een minder steil front mogelijk zijn. Hetzelfde is mogelijk doordat perioden gedurende welke P de bodem in komt afgewisseld worden door desorptieperioden, waarbij geen P-zouten in de bovengrond voorkomen die c op $c_0 = 3 \text{ mol.m}^{-3}$ bufferen. In situaties met hoge P-doseringen zullen deze desorptiefasen echter te kort zijn om het front (met name van c) sterk te beïnvloeden. Dat dergelijk scherpe fronten kunnen voorkomen blijkt uit Figuur 18 voor een landbouwgrond (onder maïs). Zoals in Figuur 19 te zien is kunnen door uiteenlopende omstandigheden, waar de bemonsterings onnauwkeurigheid een van is, veel minder scherpe fronten waargenomen worden.

In Figuur 20 wordt de situatie van Figuur 17 ook gegeven (alleen voor \bar{c}) voor acht verschillende tijdstippen. Uit Figuur 20 blijkt, dat de vorm van het \bar{c} -front (en daarom ook van de fronten voor \bar{Q} , \bar{S} en \bar{F}) ternauwernood veranderen in de tijd. De veronderstelling van een front voor \bar{F} dat nauwelijks vereffend wordt door microscopische-dispersie is voor een homogene grondkolom dus aanvaardbaar, gezien de geringe dikte van de laag \bar{F} in het hoge traject ($0.8 \leq \bar{F} \leq 1.0$) nadijlt is eenvoudig te verdisconteren door te stellen dat, bij een blokfront, α_m niet 0.6 is maar 0.5 à 0.55 (want $0.5/0.6 = 0.83$). Ten opzichte van het geval dat lineaire adsorptie optreedt, zijn de fronten van Figuren 17 en 20 scherp te noemen.

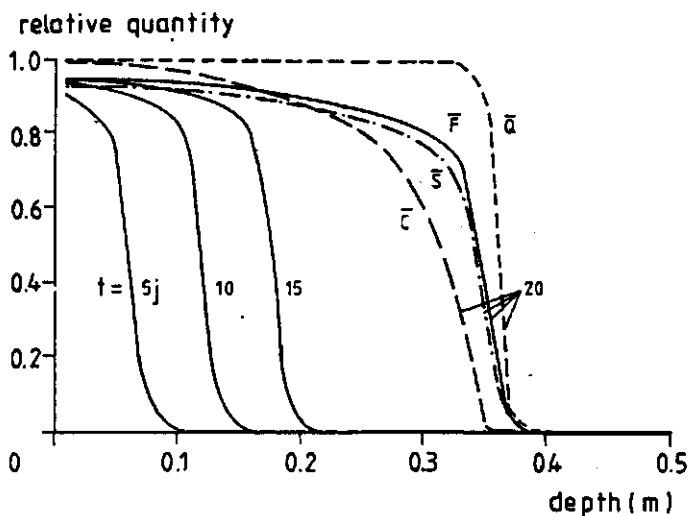
De situatie wijzigt voor wat betreft de frontvorm niet significant, indien meerdere lagen voorkomen met verschillende waarden voor M. In Figuur 21 is zo'n situatie weergegeven voor het geval dat M afneemt in de diepte, hetgeen voor dit onderzoek het meest relevant is. De grootste sprong in \bar{F} vindt wederom plaats over een kleine afstand (na 20 jaar).



Figuur 19: Profielen zoals in Fig. 18, indien de dikte van de bemonsterde laag 0.2 m is.



Figuur 20: Concentratiefront (\bar{c}) voor verschillende tijdstippen. De situatie komt overeen met die van Fig. 17.



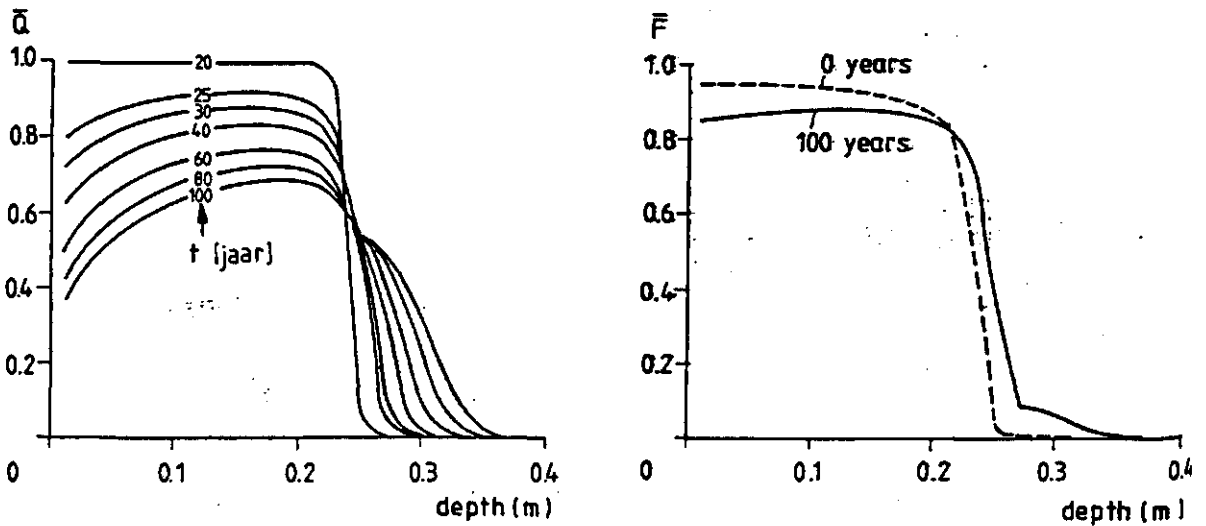
Figuur 21: Berekende fronten wanneer de ondergrond een kleinere capaciteit voor fosfaatvastlegging heeft. Legenda: zie Fig. 17. Uit: Van der Zee [1988].

Tenslotte is in Figuur 22a, b een scenario doorgerekend indien overmatige dosering na 20 jaar beëindigd wordt, bijv. in het kader van de meststoffenregeling. Volgens de berekeningen met het volledige model neemt de concentratie dan snel af. Daarom worden in plaats van de \bar{c} -fronten, de Q en F-fronten getoond. De voortschrijding van het front blijkt traag te zijn nadat overmatige dosering gestopt wordt. Transport vindt na langere tijden met name plaats in het lage concentratietrajekt waarvoor geldt dat $c < c_e$. Alvorens hier dieper op in te gaan lijkt het zinvol eerst een aantal andere trends verder te analyseren.

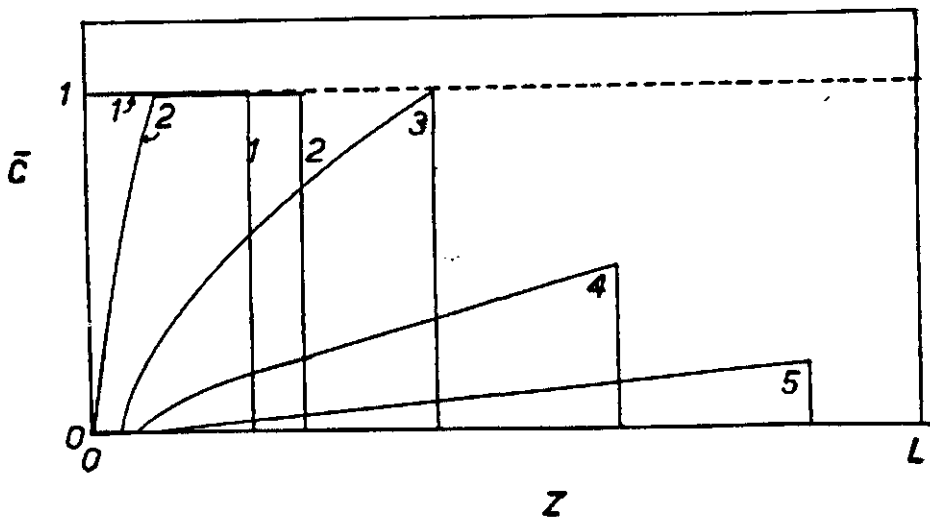
Opgemerkt dient te worden, dat in veel gevallen waarin P-profielen getoond worden voor percelen een geleidelijk front waargenomen wordt, als gevolg van de later te bespreken horizontale bodemheterogeniteit [Lexmond et al., 1982, Van Riemsdijk et al., 1983, Beek, 1979]. Dergelijke geleidelijke afname van P (bijvoorbeeld P_{ox}) als functie van de diepte is niet in tegenspraak met het scherpte front op een enkele lokatie zoals zojuist besproken werd [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986b].

In de meeste, voor het protocol interessante, gevallen zal in de afgelopen jaren de jaarlijkse overdosering van P groot zijn. Voor die situaties waarvoor continuering van de overdosering niet is toegestaan kan de volgende schematisatie uitgevoerd worden. Voor deze bodems is de bovengrond met P verzadigd tot een bepaalde diepte (L_s) en treedt niet langer een overmaat P (ten opzichte van de gewasopname) het profiel in. Dientengevolge zal P in de bovengrond desorberen, omdat aldaar c daalt. Dit is te simuleren door te veronderstellen, dat dan $c_0 = 0$ het profiel binnen treedt. Indien voor deze situatie het concentratie profiel berekend wordt, dan leidt dit tot het beeld zoals dit schematisch is weergegeven in Figuur 23. In de bovengrond daalt de concentratie (weergegeven als $\bar{c} = c/c_0$) en het naar dieper lagen gespoelde P adsorbeert aan de ondergrond. Op een gegeven moment haalt het front van dalende concentraties het P-front in, en begint de maximale concentratie in de kolom te dalen. Na enige tijd treedt een nagenoeg 'driehoekig' concentratieprofiel op, waarbij \bar{c} geleidelijk met de diepte toeneemt van 0 tot \bar{c}_{max} bij het front alwaar \bar{c} abrupt daalt. In Figuur 24 wordt een gesimuleerd \bar{c} -profiel getoond voor verschillende tijdstippen (in jaar). Voor deze situatie blijkt de voorschrijding van het P-front in de ondergrond na 20 jaar nog gering te zijn. Bovendien loopt de concentratie sterk terug door adsorptie in de ondergrond, zelfs indien precipitatie verwaarloosd wordt zoals in de figuur. Een aantal variabelen beïnvloeden de vorm en snelheid in de ondergrond van het front [Van der Zee et al., 1990 in voorbereiding].

Zoals blijkt uit Figuur 24 beïnvloedt de waarde van K zowel de concentratiedaling in de bovengrond, als de snelheid van het front in de ondergrond zodanig, dat lagere concentraties en hogere frontsnelheid optreedt bij toename van K. Naarmate de initiaal P-verzadigde laag dikker is zal de frontsnelheid groter worden. Bij een gelijkblijvende diepte van het freatisch vlak is natuurlijk ook de hoeveelheid P, die in de ondergrond geborgen kan worden, kleiner. Daardoor is het moment waarop uitspoeling optreedt vroeger en nemen de uitspoelende concentraties toe. Een tweede faktor van groot belang voor de hoeveelheid P die in de ondergrond geborgen kan worden is het adsorptie maximum in de ondergrond. In Figuur 24 is deze gelijk aan Q_m van de bovengrond en treedt uitspoeling naar verwacht pas op na langere tijd. In Figuur 25 is Q_m van de ondergrond slechts een kwart van Q_m van de bovengrond. Het front verplaatst zich navenant sneller en reeds na 20 à 30 jaar komen hoge concentraties aan bij het freatisch vlak. Het concentratieprofiel op de langere termijn wordt in Figuur 26 duidelijker getoond. Na ca. 20 jaar is $\bar{c} \approx 0.02$ op $z = 0.9$ m. Dit komt overeen met $c \approx 0.06$ mol.m⁻³,



Figuur 22: Fronten van \bar{Q} en \bar{F} voor de situatie van Fig. 17 wanneer na 20 jaar de voedingsconcentratie nihil wordt. Uit: Van der Zee [1988].



Figuur 23: Geschematiseerd beeld van het concentratiefront als na een aantal jaren c_0 gereduceerd wordt tot nul. Fase 1: Blokfront voor $c_0 > 0$, Fase 2: Blokfront met desorptie in bovenste cm's voor $c_0 = 0$, Fase 3: Het "desorptie"-front heeft het blokfront ingehaald, Fase 4: Concentraties dalen bovenstrooms van het blokfront en leiden na lange tijd (Fase 5) tot een praktisch driehoekig front: van het maaiveld af neemt de concentratie nagenoeg evenredig met de diepte toe, tot bij het benedenstroomse blokfront, waar de hoogste concentratie aangetroffen wordt.

hetgeen ca. 20-60 maal zo hoog is als de concentratie waarbij in oppervlakte water entrofiering kan optreden. Door deze relatief hoge concentratie is de hoeveelheid P die geadsorbeerd is bijna op het maximum Q_m (Figuur 27).

Dit impliceert dat door concentratie buffering als gevolg van desorptie op langere termijn, de concentratie zeer langzaam zal afnemen in de kolom. Voor de getoonde situatie is de kans dan ook zeer groot dan \bar{c} in de orde van 0.01 à 0.02 daadwerkelijk zal uitspoelen na 20 à 25 jaar, en dat dit het geval zal zijn voor een behoorlijk lange termijn.

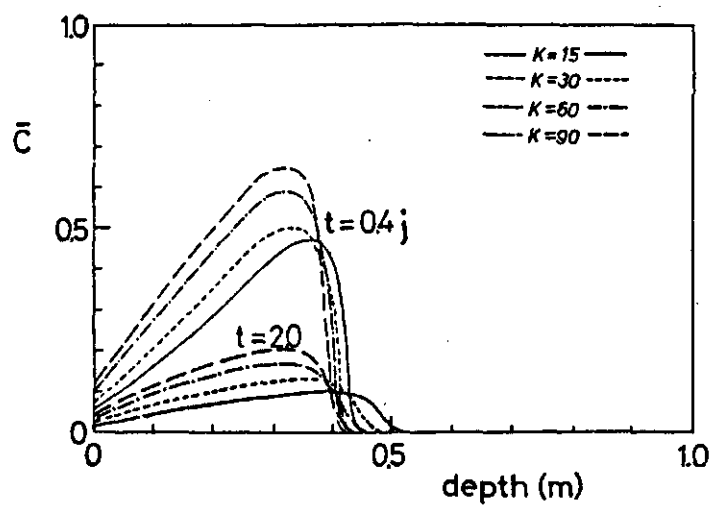
De significantie voor het protocol is dat deze geschematiseerde berekeningen aangeven, dat indien de bodem teveel P bevat, die niet in de ondergrond kan worden geborgen, de situatie verslechtert voor zeer lange termijn.

4.5 Heterogeniteit: algemene formulering

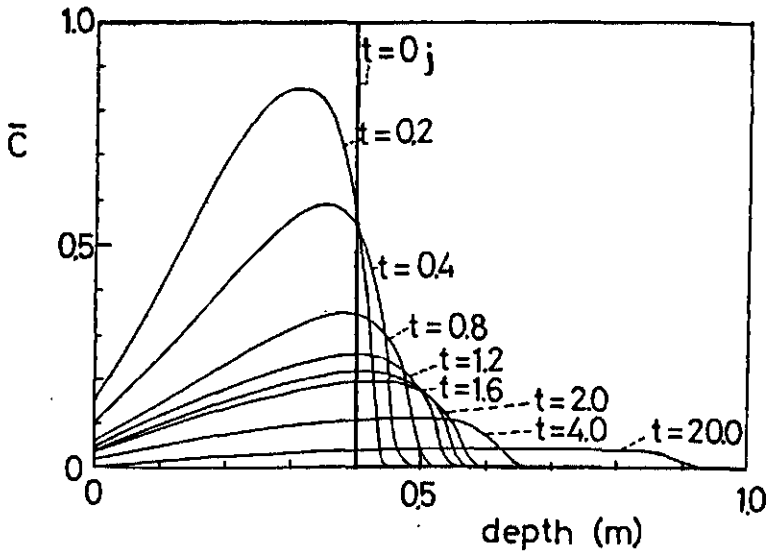
Zoals te zien was in 4.4. is het front van totaal- P (dus opgelost, geadsorbeerd en geprecipiteerd P , gesommeerd tot P_t) scherp. De grootste verandering van totaal- P in de diepte vindt plaats in een laag die dun is ten opzichte van de totaal beschouwde diepte (L). Hoewel in andere situaties een minder scherp profiel mogelijk is, is op grond van de vastleggingskinetiek en de concentratie afhankelijkheid hiervan in het algemeen te verwachten, dat een nogal abrupte verandering van P_t in de diepte plaats vindt. Desondanks wordt dit in veldsituaties niet vaak waargenomen [Beek, 1979; Lexmond et al., 1982, Van Riemsdijk et al., 1983]. Dit is onder andere het gevolg van de methode om de veldsituatie te karakteriseren. In de drie genoemde rapporten werd namelijk binnen een perceel een groot aantal boringen geplaatst, en werd de verandering van P_t als functie van de diepte weergegeven, gemiddeld voor alle boorpunten. Dit leidt tot een geleidelijke afname van P_t met toenemende diepte, gemiddeld voor een perceel, indien hierin verschillen voorkomen van o.a. de gedoseerde hoeveelheid P , de vastleggingscapaciteit, etc. In het horizontale vlak. Dat dergelijke verschillen zullen voorkomen, zij het in uiteenlopende mate voor verschillende percelen, is te zien in Figuur 28.

In deze en de hierop volgende paragrafen wordt het effect van verschillen in het horizontale vlak op het gemiddeld P -transport besproken en wiskundig geanalyseerd. Een belangrijke rol hierbij speelt het gesimuleerde scherpe P -front in een kolom onder veldomstandigheden. Deze situatie kan benaderd worden door een blokfront, waardoor de wiskundige formulering van de volgende analyse aanzienlijk eenvoudiger wordt. Voor een blokfront is de vergelijking af te leiden uit de transportvergelijking, indien dispersie verwaarloosd wordt:

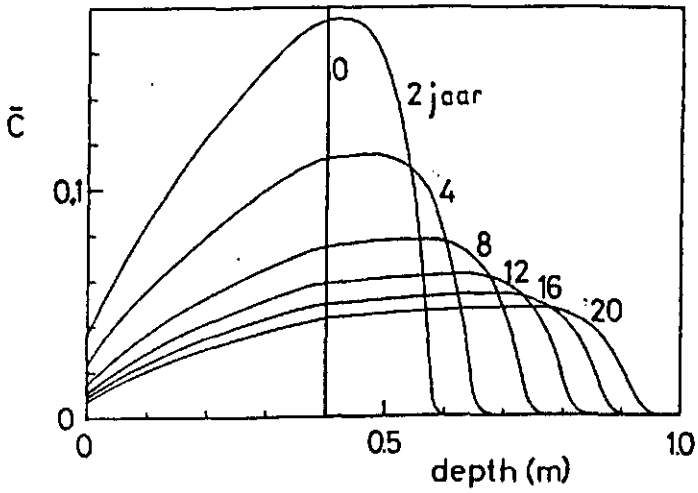
$$\frac{\partial F}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} \quad (40)$$



Figuur 24: Effect van de grootte van de adsorptiecoëfficiënt (K) op de redistributie van P in het bodemprofiel K in $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Uit: Van der Zee [1988].



Figuur 25: Effekt van verschillen in de P-vastleggingscapaciteit tussen boven- en ondergrond. Tijd gegeven in jaren. Uit: Van der Zee [1988].



Figuur 26: Als Figuur 25 met andere schaal van de verticale as.

Hierbij wordt de aanname gemaakt, dat het tweede proces waardoor frontspreiding veroorzaakt wordt, de kinetiek van de vastlegging, benaderd kan worden met een evenwichtsproces. In Figuur 17 is te zien dat dit niet echt het geval is, omdat F slechts op 80 à 90% van F_m komt. Dit is in principe eenvoudig te verrekenen door $\alpha_m = 0.5$ in plaats van 0.6 te kiezen in de navolgende analyse.

Verblijking (40) kan opgelost worden indien bekend is:

(i) welke randvoorwaarden gelden voor c , Q , S

(ii) welke initiële condities gelden voor c , Q , S

In extreme situaties van P-overdosering is de randvoorwaarde

$$c(t) = H(t) \quad z = 0 \quad t > 0 \quad (41)$$

realistisch [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986b, 1987] waarbij H de Heavyside step functie is (Symbolenlijst). De initiële conditie is verwerkt in de hoeveelheid, die alsnog kan worden vastgelegd: $F(c_0) = F_m - F(t = 0)$, en waarbij

$$F_m = \alpha_m M \quad (42)$$

Stellen we eenvoudigheidshalve $F(t = 0) = 0$, zodat we de situatie bekijken vanaf het moment dat overmatige dosering begon, dan geldt dat het fosfaatfront ongeveer gegeven wordt door

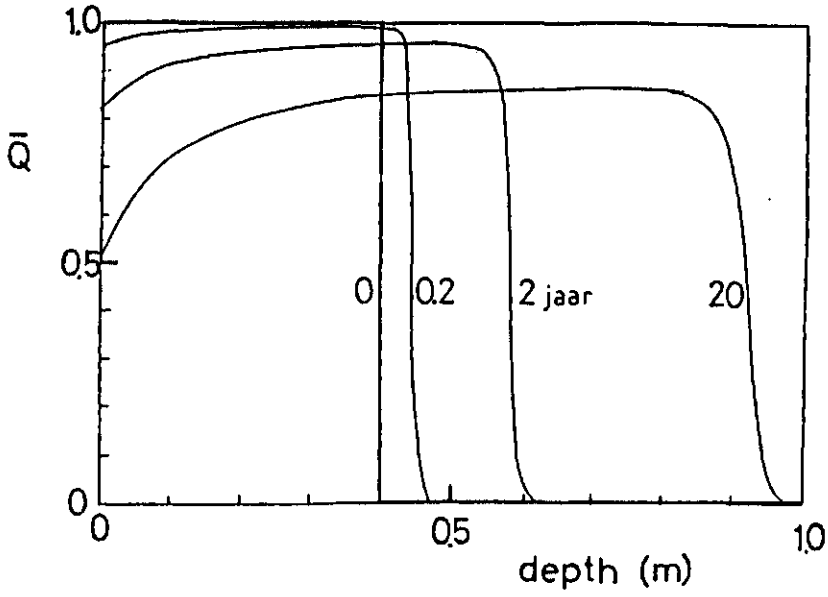
$$F = F_m H\left(\frac{vt}{R} - z\right) \quad (43)$$

waarbij t de reactietijd is, gewogen bij een gemiddelde concentratie van $c = 3 \text{ mol.m}^{-3}$ ($= 1/3$), en waarbij $R = 1 + \rho F_m / \theta c_0$, de retardatie faktor is. Indien niet gedurende de gehele tijd fosfaat met $c = c_0$ het profiel binnendringt, geldt dus dat met een correctiefactor vermenigvuldigd moet worden om t te vinden: $t = \tau t_m$ waarbij τ de werkelijke tijd is en t_m de fraktie van de tijd (τ) waarvoor $c = c_0$ bij het oppervlak. Omdat M en dus F_m en R in de diepte kunnen variëren (Figuur 18) is het praktisch om in navolging van Van der Zee en Van Riemsdijk, [1986b] over te gaan op een over de totale diepte gemiddelde waarde van $M(z)$, $F_m(z)$ en $R(z)$:

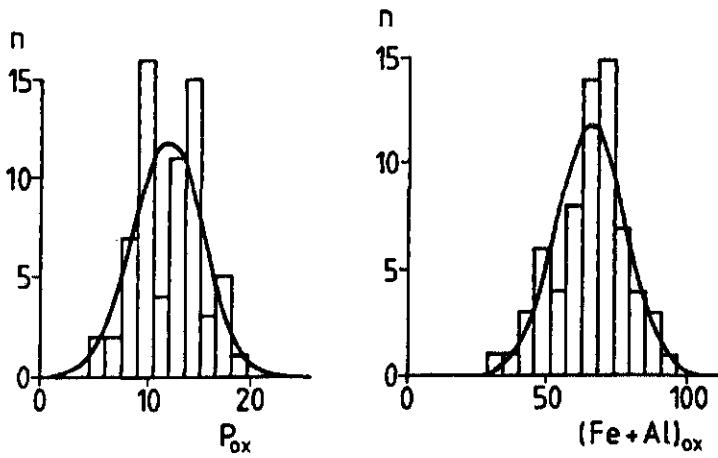
$$M = \int_0^L \rho(z)M(z)dz / \int_0^L \rho(z)dz \quad (44)$$

$$F_m = \int_0^L \rho(z)F_m(z)dz / \int_0^L \rho(z)dz \quad (45)$$

$$R = \int_0^L \rho(z)R(z)dz / \int_0^L \rho(z)dz \quad (46)$$



Figuur 27: Front voor de reversibel geadsorbeerde hoeveelheid (Q) voor de situatie van Fig. 26.



Figuur 28: Frequentieverdelingen voor P_{ox} en M voor een perseel (PSO).

Hierbij geeft de index z de plaatsafhankelijkheid met de diepte weer. Dit is toelaatbaar omdat het voor de frontvorm en -positie niets uitmaakt of al dan niet met gemiddelde waarden te werken, indien ook de diepte getransformeerd wordt volgens

$$\xi = \int_0^z \rho(z)M(z)dz / M \int_0^L \rho(z)dz \quad (47)$$

Indien nu het P-profiel van vgl (43) wordt uitgedrukt in getransformeerde variabelen, dan leidt dit tot

$$\Gamma(\xi, \tau) = H\left(\frac{v t_m \tau}{RL} - \xi\right) \quad (48)$$

waarbij

$$\Gamma(\xi, \tau) = F/F_m = \bar{F} \quad (49)$$

Omdat de totale vastleggingscapaciteit van de kolom tot diepte L gelijk is aan

$$F_T = L\rho F_m = L\rho\alpha_m M \quad (50)$$

waarbij M de over de diepte gemiddelde waarde van het metaal gehalte (vgl. 44) is.

De over de diepte gemiddelde retardatiefactor (R) is nu gelijk aan $1 + (\rho F_m / \theta c_0) \approx \rho\alpha_m M / \theta c_0$ (zie vgl. 50).

De hoeveelheid fosfaat die de kolom binnengekomen is, is gelijk aan $v\theta c_0 t_m \tau$, en deze hoeveelheid moet dus ook in de kolom aangetroffen worden:

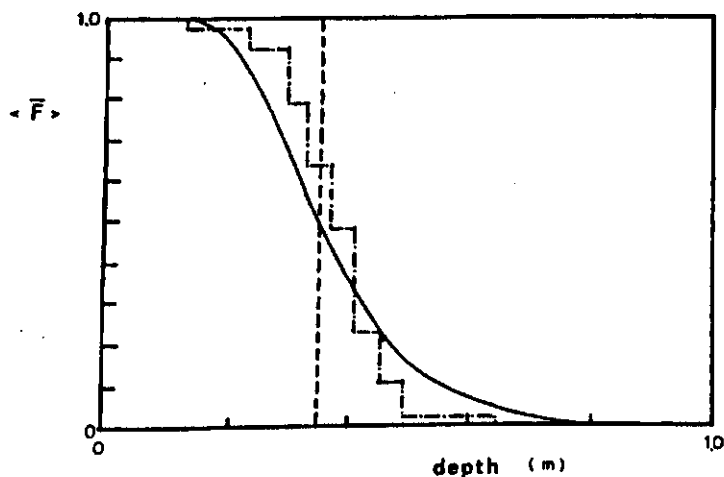
$$A_T = v\theta c_0 t_m \tau = L\rho P_{ox}$$

(Merk op dat A_T de cumulatieve hoeveelheid toegevoegd P is die overmatig gedoseerd werd; door het gewas opgenomen P is dus van de werkelijke P -aanvoer reeds afgetrokken). Nu kan het argument van de Heaviside Stap functie in (48) herschreven worden. We vinden

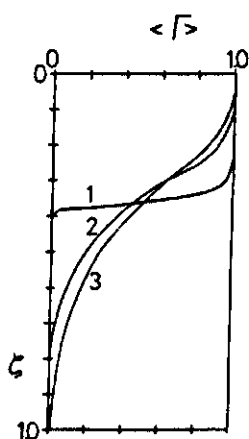
$$\left(\frac{v t_m \tau}{RL} - \xi\right) = \left(\frac{1}{R} \frac{v t_m \tau}{L} - \xi\right) \approx \left(\frac{\theta c_0}{\rho\alpha_m M} \frac{v t_m \tau}{L} - \xi\right) = \left(\frac{A_T}{(F_T/L)} \frac{1}{L} - \xi\right)$$

waarbij voor de laatste stap gebruik is gemaakt van de vergelijkingen (50) en (51). Dit levert dus op:

$$\Gamma(\xi, Y) = H\left(\frac{A_T}{F_T} - \xi\right) \quad (52)$$



Figuur 29: Front van gemiddelde fosfaatverzadiging $\langle \bar{F} \rangle$ berekend voor ruimtelijk variabele A_T en F_T (continue lijn), en experimentele front zoals gemeten voor het perceel PSO. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b]. $\bar{F} = \Gamma$



nr	corr. coef.
1	+1
2	0
3	-1

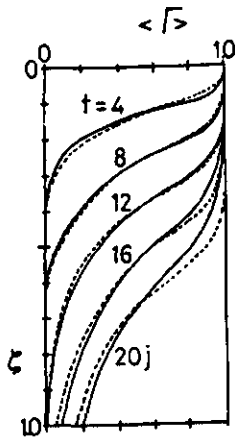
Figuur 30: Effect van correlatie tussen de cumulatief gedoseerde hoeveelheid P en de P -vastleggingscapaciteit op het gemiddelde P -verzadigingsfront. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b]

Vergelijking (52) geeft in feite de mate van fosfaatverzadiging (Γ) als functie van de diepte op een bepaald tijdstip. Verondersteld werd dat P als een blokfront door de bodem beweegt. Boven het front geldt dat c gelijk is aan c_0 terwijl Q, S en F hun maximum waarde hebben bereikt, terwijl beneden dit front zowel c als Q, S en F verwaarloosbaar klein zijn. De transformatie van de reële diepte (z) naar ξ geeft niets anders weer dan dat de diepte gewogen wordt naar het gehalte M, dat varieert met z. Met andere woorden, de diepte van het front waarvoor $\xi = A_T / F_T$ geeft de mate van fosfaatverzadiging aan voor een kolom met de lengte gelijk aan de referentiediepte (L).

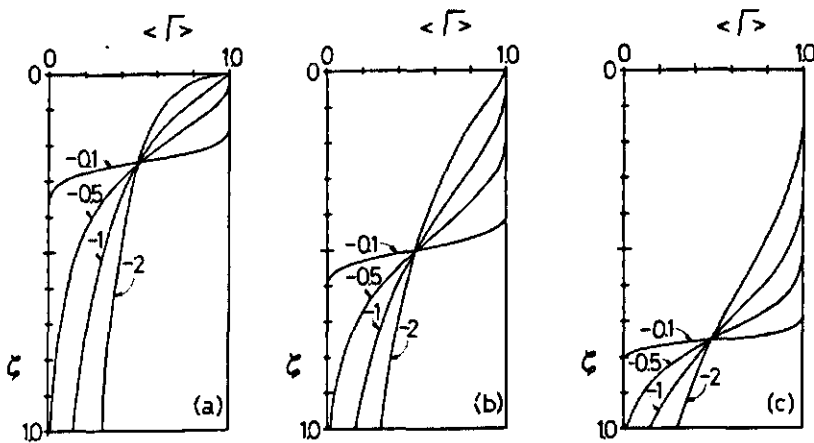
Van belang is dat de mate waarin de kolom met fosfaat verzadigd is ($\xi = A_T / F_T$) ook uitgedrukt kan worden als $\xi = 2P_{ox} / M$ omdat A_T evenredig is met $\alpha_m M$ (vgl. 51) en omdat F_T evenredig is met P_{ox} (vgl. 50). Zoals Fig. 13 echter toont kan zowel P_{ox} als M sterk van plaats tot plaats (in het horizontale vlak) verschillen (verticale variatie is al verdisconteerd door transformatie naar ξ). Dit impliceert onmiddellijk dat ook de mate van fosfaatverzadiging niet voor elke kolom hetzelfde is maar verschilt van plaats tot plaats. We vinden dus dat P_{ox} (of A_T), M (of F_T) en de mate van fosfaatverzadiging ruimtelijk variabele grootheden zijn. Een probleem hierbij is dat vooraf niet bekend is hoe groot deze grootheden op een bepaalde plaats in het perceel zullen zijn. Dit is echter in veel gevallen ook niet nodig. Vaak is het namelijk niet zozeer van belang om te weten waar in een bepaald perceel doorslag plaats vindt, maar veeleer hoeveel P er gemiddeld voor het gehele perceel uitspoelt of uit zal gaan spoelen.

Om dit te beoordelen is ruimtelijke variabiliteit van groot belang [zie Van der Zee e.a. 1987b]. Door de hoge concentratie P die verwacht wordt in P-verzadigde grond zal op die plekken waar het P-front het freatisch vlak bereikt heeft een hoge concentratie uitspoelen. Omdat deze concentratie ca 1000 maal zo hoog is als de concentratie die kan leiden tot oppervlaktewater entrofiering, kan het percolatiewater van 1 m² van een perceel waar doorslag optreedt het percolatiewater van in totaal 1000 m² van het perceel tot de entrofieringsgrens verontreinigen. Zodoende is men dus niet geïnteresseerd in het moment dat het gemiddelde front (voor 50% van het areaal) bij het freatisch vlak arriveert, maar in het moment dat doorbraak optreedt in 1 ‰ van het oppervlak.

Om de kans vast te stellen dat doorbraak voor 1 ‰ van het oppervlak plaats vindt moet gebruik gemaakt worden van stochastische theorie. Hierbij wordt verondersteld dat sterk ruimtelijk variabele eigenschappen niet gekenmerkt worden door èèn (gemiddelde) waarde, maar door een frequentieverdeling. Een perceel of stroomgebied wordt nu voorgesteld als een verzameling van parallelle verticale kolommen, die verschillende waarden hebben voor bepaalde (stochastische) variabelen, X_i ($i = 1, \dots, N$). Deze variabelen X_i (bijv. A_T , F_T) hebben elk een bepaald gemiddelde en een bepaalde variantie. De variantie weerspiegelt enerzijds de analyse onnauwkeurigheid en onzekerheid als gevolg van het sterk vereenvoudigde model, en anderzijds de werkelijk optredende bodemheterogeniteit.



Figuur 31: Voortschrijding van gemiddelde P-verzadigings als functie van de tijd (in jaar) voor het perceel PSO (zie Fig. 29). Tijdstip van monsterneming komt ongeveer overeen met $t = 10$ jaar. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b].



Figuur 32: Het effect van de mate van heterogeniteit (waarde van $CV(\ln Y)$ weergegeven bij de curven) op de vorm van het gemiddelde verzadigingsfront. Uit: Van der Zee en Van Riemsdijk [1987].

Verwijzend voor details naar Bresler en Dagan [1979], Dagan en Bresler [1979] en Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b] geven we de volgende uitdrukking voor de kans dat op een bepaalde tijd (τ) en diepte (ξ) de (dimensieloze) P-verzadigingsgraad (Γ) kleiner is dan een gegeven waarde Γ^* met ($0 \leq \Gamma^* \leq 1$):

$$\Pr(\xi, \tau; \Gamma^*) = \int_0^{\Gamma^*} f_r(\xi, \tau; \Gamma) d\Gamma \quad (53)$$

waarbij f_r de frequentieverdeling van Γ is op diepte ξ en tijd τ .

De gemiddelde verzadigingsgraad $\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle$ op diepte ξ en tijd τ is gegeven door [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1986b]

$$\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle = 1 - \int_0^1 \Pr(\xi, \tau; \Gamma^*) d\Gamma^* \quad (54)$$

Voor het geval, dat in elke kolom een blokfront gevonden wordt is $\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle$ gelijk aan de fractie van het perceeloppervlak waarvoor het front dieper ligt dan de beschouwde diepte ξ . Daarom geldt ook dat

$$\Pr[Y \leq \xi] = \int_0^1 \Pr[\xi, \tau; \Gamma] d\Gamma \quad (55)$$

Waarbij $Y = v t_m \tau / RL$. Zodoende kan $\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle$ bepaald worden indien $\Pr[Y \leq \xi]$ bekend is. Dit betekent, dat de frequentieverdelingen van Y en dus van v , t_m en R vastgesteld moeten worden.

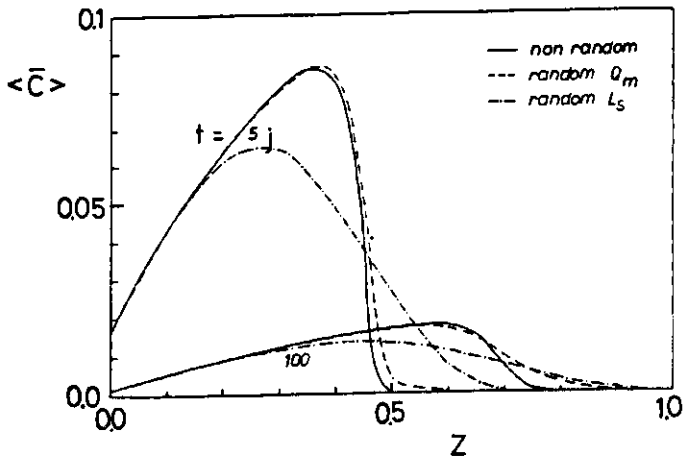
Voor de vorm van de frequentieverdelingen is gekozen voor de normale verdeling (vgl. 29) en de log-normale verdeling (vgl. 30). Van der Zee en Van Riemsdijk [1986] hebben vastgesteld wat de verdelingen zijn van A_T en F_T voor het perceel PER en hoe de ruimtelijke variabiliteit het gemiddelde P-front beïnvloedt, uitgaand van normale verdelingen. In een later artikel [Van der Zee en Van Riemsdijk, 1987] is (voor koper en cadmium) uitgegaan van lognormale verdelingen. De indringingsdiepte (Y) voor een gegeven kolom is gelijk aan [Van der Zee en Bolt, 1988]

$$Y = A_T / F_T = A_T / (\rho L \alpha_m M) \quad (56)$$

Voor homogene kolommen mag geschreven worden met behulp van vgl (50) - (52)

$$Y = P_{ox} / \alpha_m M \quad (57)$$

waarbij P_{ox} en M gemiddelde waarden toe de diepte L zijn.



Figuur 33: Effect van heterogeniteit op de herverdeling van fosfaat. Gemiddelde concentratie (relatief door deling door c_0) als functie van de diepte, voor 5 en 100 jaar na het beëindigen van overmatige dosering ($t = 0$). Hierbij werd Q_m , of L_s als ruimtelijk variabel (random) beschouwd, met een mate van heterogeniteit die overeenkomt met die van het perceel PSO. Uit: Van der Zee [1988].

Volgens Bijlage II geldt, dat

$$m_{\ln Y} = m_{\ln P_{ox}} - m_{\ln \alpha_m} - m_{\ln M}$$

$$s_{\ln Y}^2 = s_{\ln P_{ox}}^2 + s_{\ln \alpha_m}^2 + s_{\ln M}^2 \quad (59)$$

Door combinatie van vgl (54) - (55) en vgl (30) wordt na integratie $\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle$ gevonden:

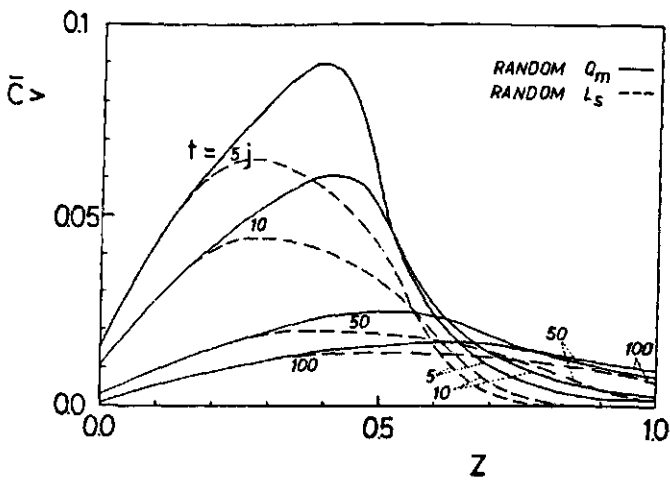
$$\langle \Gamma(\xi, \tau) \rangle = 0,5 \{ 1 - \text{erf}[(\ln \xi - m_{\ln Y}) / (s_{\ln Y} \sqrt{2})] \} \quad (60)$$

waarbij $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x^2) dx$, en x het argument van de error functie erf is. Hiermee is dus, voor stochastisch onafhankelijke P_{ox} , α_m en M de perceelsgemiddelde verzadigingsgraad op diepte ξ (dimensieloos) en tijd τ te berekenen. Ook is het verloop hiervan in de diepte en de waarde bij het freatische vlak (op $\xi = 1$) te berekenen, indien gemiddelde en variantie van $\ln Y$ bekend zijn. Indien alleen de statistieken van Y bekend zijn, dan zijn de statistieken van $\ln Y$ hieruit te berekenen volgens Bijlage II.

4.6 Heterogeen transport bij voortgezette overmatige dosering

Voor gedetailleerd inzicht in het effect van de verschillende variabelen en de correlatie hiertussen op de vorm van het perceelsgemiddelde verzadigingsfront wordt verwezen naar Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b, 1987]. Slechts enige hoofdlijnen worden hier aan de orde gesteld. Op basis van de statistieken voor A_T en F_T vastgesteld in het perceel PSO is berekend hoe het front eruit ziet indien A_T en F_T niet gecorreleerd zijn (Figuur 29). Tevens zijn de experimenteel vastgestelde fronten (op twee wijzen berekend) hierin aangegeven. De experimentele fronten bleken scherper te zijn dan het berekende front doordat A_T en F_T in werkelijkheid licht gecorreleerd waren voor dit perceel. Desalniettemin zijn ook de experimentele profielen minder scherp dan gevonden zou worden in geval van een blokfront (indien gerekend wordt met een gemiddelde waarde voor A_T en F_T) of indien met een realistische waarde voor de dispersiecoëfficiënt, zoals in Figuur 17, gerekend wordt in een kolom met een voor het perceel gemiddelde waarde van F_m . In Figuur 30 wordt aangegeven hoe de correlatie tussen A_T en F_T het fosfaatverzadigingsfront beïnvloedt. Indien deze grootheden perfect negatief gecorreleerd zijn, en dus een grote overmatige dosering plaats vindt op uitgerekend die plekken waar de vastleggingscapaciteit relatief klein is, treedt volgens Figuur 30 het snelste doorbraak op bij het freatisch vlak ($\xi = 1$). Het is van belang om te realiseren dat als $\langle \Gamma \rangle = 0.001$, de doorbraak reeds optreedt in 1 ‰ van het perceel, zodat het percolerend grondwater onder het perceel gemiddeld wordt verontreinigd tot de eutrofiëringsgrensconcentratie.

Indien geschat wordt hoe het verloop van het front in de tijd is, wanneer overmatige dosering niet beëindigd wordt, dan zien we dat doorbraak voor 1 pro mille van het areaal mogelijk reeds 2 jaar na monstername (Figuur 31, tijd van monstername is $t = 10$) het geval is. Hierbij is verondersteld dat A_T en F_T geheel ongecorrleerd zijn, terwijl op elkaar volgende overdoseringen ook ongecorrleerd (stippellijn) of perfect



Figuur 34: Effekt van heterogeniteit van Q_m en de dikte van de initieel met P-verzadigde bovengrond op het gemiddeld fosfaat profiel in geval van herverdeling ($c_0 = 0$). De ondergrond heeft een lager P-vastleggend vermogen dan de bovengrond. De curven hebben betrekking op ruimtelijk variabele Q_m of L_s en de tijden (in jaren) zijn gerekend vanaf het moment dan overmatige dosering gestopt werd. Uit: Van der Zee [1988].

positief gecorreleerd (doorgetrokken lijn) zijn. Op basis van gemiddelde waarden van A_T en F_T zou echter verwacht worden, dat doorslag zich pas over 20 á 30 jaar voordoet! Deze verschillen benadrukken het grote belang van bodemheterogeniteit op P-uitspoeling. Zoals door Van der Zee en Van Riemsdijk [1986b] benadrukt wordt, in de spreiding in A_T en F_T van groot belang om het moment waarop uitspoeling begint akkuraat te schatten, bij voortgaande overmatige doseringen. In Figuur 32 wordt aangegeven hoe sterk verzadigingsprofielen kunnen verschillen bij verschillende variatie coëfficiënten (CV) van de indringingsdiepte, en voor drie gemiddelde indringingsdiepten van het verzadigingsfront. Naarmate $CV(\ln Y)$ meer negatief wordt, neemt de heterogeniteit toe. Omdat $CV(\ln Y)$ afhangt van de variatie coëfficiënten en gemiddelde waarden van P_{ox} , α_m en M wordt een veel vlakker perceelsgemiddeld front verwacht naarmate de variatiecoëfficiënten van P_{ox} , α_m en M toenemen. Met realistische, gemiddelde waarden voor èèn kolom, die als analogon voor het perceel wordt gebruikt, kunnen de verzadigingsfronten zoals in deze paragraaf gegeven niet berekend worden.

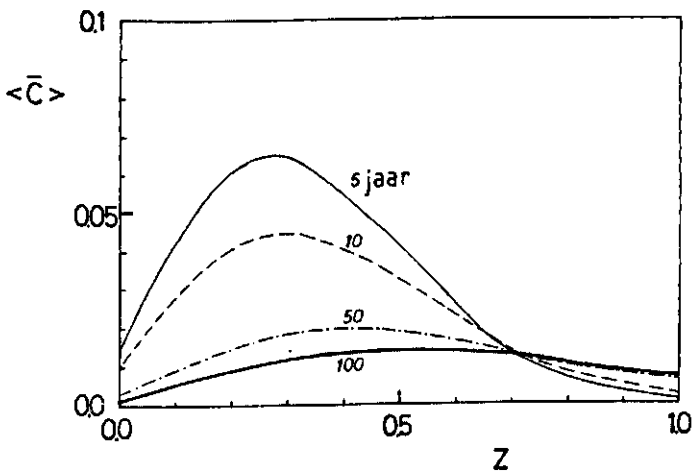
Andere illustraties van het effect van heterogeniteit in het horizontale vlak op transport werden gegeven door De Haan e.d. [1986, 1987] en Van der Zee e.a. [1987a, b] voor P, Cu en Cd.

4.7 Heterogeen transport bij beëindiging van overmatige dosering

Indien overmatige P-dosering gestopt wordt, bijvoorbeeld omdat dit bij toepassing van het Protocol noodzakelijk geacht wordt, dan zal P, dat zich in de bodem bevindt, herverdeeld worden (Hoofdstuk 4.4). Door desorptie en uitspoeling in de bovengrond zal daar de hoeveelheid reversibel geadsorbeerd en opgelost P afnemen. Het fosfaat dat vervolgens de ondergrond binnenkomt zal daar adsorberen en precipiteren. Omdat ten tijde van het schrijven van dit rapport berekeningsresultaten, waarbij rekening wordt gehouden met precipitatie van herverdeeld P in de ondergrond, nog niet beschikbaar waren, worden alleen resultaten getoond waarbij adsorptie plaatsvindt in de ondergrond. Naderhand zal ook voor precipitatie gecorrigeerd worden.

Uit de vorige paragrafen bleek dat de penetratiediepte (Y), de aanwezige hoeveelheid P in de bovengrond ($\xi < Y$), en de vastleggingscapaciteit (F_m) in het horizontale vlak verschillen. Deze horizontale variabiliteit heeft invloed op het transport bij voortzetting van de overdosering, en het is voor de hand liggend dat dit ook van belang is na beëindiging hiervan. Dan zal immers van de hoeveelheid aanwezig P en de vastleggingscapaciteit afhangen hoe ver P de bodem in zal dringen, en met welke concentraties en op welke tijd doorslag bij het freatisch vlak optreedt.

Berekeningen zoals besproken in hoofdstuk 4.4 zijn ook uitgevoerd voor situaties waarbij de hoeveelheid P in de bodem en de adsorptie maxima in boven- en ondergrond ruimtelijke variabelen zijn. Schematisch is dit aangepakt door dit soort berekeningen uit te voeren voor een groot aantal kolommen, waarbij de dikte van de initieel verzadigde laag (L_s , vergelijkbaar met Y) en Q_m per kolom verschillen, terwijl tevens Q_m lager is in de ondergrond dan in de bovengrond. Voor een gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar Van der Zee [1988].



Figuur 35: Zelfde situatie als in Figuur 34, maar zowel Q_m (boven- en ondergrond) als L_s zijn ruimtelijk variabel. De gemiddelde waarden en variatie coëfficiënten zijn vergelijkbaar met die van het perceel PSO, maar Q_m (boven- en ondergrond) en L_s zijn slechts zwak gecorrleerd. Uit: Van der Zee [1988].

Voor het geval dat Q_m constant is in de diepte maar varieert in het horizontale vlak, en $L_s = 0.4$ m, dan wordt het beeld van Figuur 33 berekend. Dit lijkt sterk op de concentratieverdelingen van hoofdstuk 4.4 al is het perceelsgemiddelde front in de ondergrond minder scherp dan in de situatie voor èèn kolom. De overigens geringe verschillen met de resultaten voor èèn kolom zijn het gevolg van de verschillende transportsnelheden voor de fronten in de ondergrond bij verschillen in Q_m , die klein zijn: $m(Q_m) = 11 \text{ mmol.kg}^{-1}$, $s(Q_m) = 2 \text{ mmol.kg}^{-1}$.

Een duidelijker effect van heterogeniteit wordt gevonden indien Q_m gelijk aan 11 is en niet ruimtelijk verdeeld, terwijl L_s verdeeld is met $m(L_s) = 0.4$ m en $s(L_s) = 0.1$ m. Een goed gedefinieerd (scherp) front in de ondergrond wordt niet meer aangetroffen, en in plaats daarvan daalt c geleidelijk voor diepten groter dan waar de hoogste waarde aangetroffen wordt. Het blijkt dat dan de lage perceelsgemiddelde concentraties sneller door de ondergrond reizen, dan in de gemiddelde kolom van Figuur 26. Ingeval zowel Q_m als L_s verondersteld worden ruimtelijk verdeeld te zijn dan overvleugelt het effect van spreiding in L_s het effect van variabiliteit in Q_m , althans voor de gekozen mate van variabiliteit.

Een andere situatie die beschouwd is, is gekenmerkt door een lagere vastlegging in de ondergrond, waarbij de variabiliteit van Q_m in de ondergrond relatief groter is, dan in de bovengrond: $Q_m = 6 \pm 3 \text{ mmol.kg}^{-1}$. Zoals in de Figuren 34 en 35 te zien is treden vergelijkbare patronen op als in Figuur 33 maar doordat Q_m klein is in de ondergrond treedt uitspoeling veel eerder op. Indien Q_m , in boven- en ondergrond, en L_s ruimtelijk verdeeld en onafhankelijk zijn, dan is dit reeds na 5 jaar het geval ($\langle \bar{c} \rangle \approx 0.001$ op diepte $\xi = 1$ m) in tegenstelling tot de tientallen jaren die nodig zijn voor een kolom met gemiddelde parameters.

In de getoonde figuren in deze paragraaf blijkt dat, gemiddeld voor het perceel, de concentratie op de langere termijn zeer langzaam daalt. Dit is het gevolg van het bufferen van de concentratie in dit traject door ad/desorptie. Hierdoor is het dan ook mogelijk, dat wanneer over enige tijd een overschrijding van een concentratie $\langle \bar{c} \rangle \approx 0.001$ optreedt bij het freatisch vlak, het zeer lang kan duren voordat de gemiddelde concentratie weer beneden deze waarde gedaald is. Volgens de Figuur 35 zelfs meer dan 100 jaar. Hieruit blijkt, dat ook al lijkt (op basis van het $\langle \Gamma \rangle$ profiel) de situatie voor een bepaald perceel niet ernstig, op langere termijn wel degelijk duidelijk verhoogde concentraties gedurende lange perioden kunnen uitspoelen. Door de lange termijnen, die dan kunnen verstrijken, is het goed mogelijk en zelfs waarschijnlijk, dat een significante diffuse bijdrage door de landbouw van P in oppervlaktewater, maatregelen op een ander vlak (wasmiddelen) verstoren of compenseren. Dientengevolge zou er van moeten worden uitgegaan, willen de overheidsmaatregelen effectief kunnen zijn, dat voor elk perceel de gemiddelde concentratie in uitspoelend water kleiner is dan de entrofieringsgrenswaarde, nu en in de toekomst, bij voortgezette doch beperkte overdosering, alsook in geval overdosering gestopt wordt. Stoppen van de overdosering neemt geenszins de risico's van significant verhoogde uitspoeling op termijn weg! Resumerend blijkt uit de berekeningen waarbij desorptie en ruimtelijke variabiliteit verdisconteerd zijn, dat als de grenswaarde $\langle \bar{c} \rangle = 0.001$ of $\langle c \rangle = 3 \text{ mmol.m}^{-3}$) eenmaal overschreden is het heel lang kan duren voordat de concentratie die uitspoelt weer gereduceerd is tot beneden de grenswaarde. Overschrijding van de grenswaarde moet dus voorkomen worden!

5 KRITERIA VOOR P-VERZADIGING VAN EEN PERCEEL

5.1 Inleiding

Zoals in hoofdstuk 2 is aangegeven is de beoordeling of een perceel P-verzadigd is, gebaseerd op de te verwachten uitspoeling van P op basis van bodemeigenschappen, en de hoeveelheid P die zich in de huidige situatie (het moment van bodembemonstering) reeds in de bodem bevindt. In de hoofdstukken 3 en 4 is gebleken, dat een groot aantal variabelen en parameters meebepalen, in hoeverre uitspoeling van ongewenst grote vrachten P zal optreden. Het is voor de hand liggend, dat om praktische redenen een analyse zoals in de voorgaande hoofdstukken gegeven, niet kan worden uitgevoerd voor elk perceel, dat verdacht wordt P-verzadigd te zijn. Daarom beogen we in dit hoofdstuk de waargenomen trends te combineren tot een consistent beeld dat, waar dit mogelijk is, zoveel mogelijk vereenvoudigd wordt. Op grond van de uiteindelijke globale voorstelling van zaken wordt een aantal criteria afgeleid die, indien ze nauwgezet worden toegepast, kunnen voorkomen dat door de bijdrage van de landbouw aan de P-problematiek in oppervlaktewater, dit probleem uit de hand loopt. Indien zou blijken dat op termijn de landbouwbijdrage voor de huidige situatie reeds te hoog is, dan levert de set criteria een indruk voor de te verwachten ernst van de zaak.

5.2 Vereenvoudigen

In hoofdstuk 4.4 en 4.7 is aangegeven, wat gebeurt indien overmatige dosering van P beëindigd wordt. Dan begint in de bovengrond P te desorberen en uit te spoelen naar de ondergrond waar vastlegging plaats vindt. Door deze vastlegging daalt de concentratie in de ondergrond en heeft het P-front in de ondergrond een lage snelheid ten opzichte van de snelheid waarmee het bodemvocht perkoleert. Op langere termijn wordt een concentratie profiel (op gegeven tijd) gevonden dat er schematisch uitziet als in Figuur 23. Bij het maaiveld is de concentratie (c) zeer laag, en deze neemt (bijna lineair) toe met de diepte tot de positie van het ondergrond-front, waar c snel afneemt tot de initiële concentratie (hier verwaarloosbaar klein verondersteld). Dit geschematiseerde beeld wordt verder vereenvoudigd. Op de lange termijn komt het front aan bij de referentiediepte op $\xi = L$. Ongeveer geldt dan dat c lineair toeneemt van $c = 0$ op $\xi = 0$ tot $c = \bar{c}$ op $\xi = L$, en vinden we

$$c = r_c z \quad (61)$$

waarbij r_c de richtingscoëfficiënt is in Figuur 23. Voor de beschouwde kolom geldt dus dat $r_c = \bar{c} / L$. De gemiddelde concentratie (\bar{c}_1) in de bovengrond is nu

$$\bar{c}_1 = 0.5 r_c L_s = 0.5 \bar{c} L_s / L \quad 0 < z < L_s \quad (62)$$

en in de ondergrond

$$\bar{c}_2 = 0.5 \bar{c} \left[\frac{L_s + L}{L} \right] = (\bar{c} + 0.5 \bar{c}) \quad L_s < z < L \quad (63)$$

Omdat initieel geprecipiteerd P in de bovengrond, aanwezig wanneer overdosering gestopt wordt niet desorbeert, is dit een constante faktor, die we buiten beschouwing laten. De hoeveelheid die volgens vgl (2) reversibel opgeslagen is in de bovengrond als $c = \bar{c}$ op $z = L$, is dan

$$\bar{q}_1 = \rho L_s \bar{Q}_1 \quad (64)$$

met (voor relatief kleine \bar{c}_1)

$$\bar{Q}_1 = K Q_{m1} \bar{c}_1 / (1 + K \bar{c}_1) \quad (65)$$

De hoeveelheid, die dus in de loop der tijd is gedesorbeerd en uitgespoeld naar grotere diepten is dan

$$q_1 = \rho L_s (Q_{m1} - \bar{Q}_1) \quad (66)$$

waarbij de relatief geringe berging in oplossing $(\theta L_s c_0 - \theta L_s \bar{c}_1)$, verwaarloosd is. Wanneer het ondergrond-front net op $z = L$ is gearriveerd, is de hoeveelheid in de ondergrond vastgelegd P te benaderen door

$$q_2 = \rho (L - L_s) \gamma \epsilon \bar{Q}_2 \quad (67)$$

waarbij

$$\gamma = \alpha_m / \beta_m \quad (68)$$

$$\epsilon = Q_{m1} / Q_{m2} = M_1 / M_2 \quad (69)$$

$$\bar{Q}_2 = K Q_m \bar{c}_2 / (1 + K \bar{c}_2) \quad (70)$$

De parameter ϵ geeft dus aan hoeveel groter of kleiner de vastleggingscapaciteit in de ondergrond is ten opzichte van de bovengrond, en γ geeft een benadering voor de fraktie die adsorbeert ten opzichte van de fraktie totaal vastgelegd. Hierbij wordt dus eenvoudigheidshalve gesteld dat de precipitatie een constant aantal maal geadsorbeerd P is, waarmee precipitatie in de ondergrond in rekening is gebracht.

Voor deze situatie kunnen we stellen, dat de hoeveelheid die de diepte L_s is gepasseerd gelijk is aan de hoeveelheid, die in de ondergrond is opgeslagen. Zodoende vinden we dat $q_1 = q_2$, en kunnen we voor L_s de volgende uitdrukking vinden:

$$L_s = \bar{Q}_2 L \gamma \epsilon / [Q_{m1} - \bar{Q}_1 + \gamma \epsilon \bar{Q}_2] \quad (71)$$

$$= \bar{c}_2 L \gamma \epsilon / \left\{ (1 + K \bar{c}_2) \left[\frac{1}{K} - \bar{c}_1 / (1 + K \bar{c}_1) + \bar{c}_2 \gamma \epsilon / (1 + K \bar{c}_2) \right] \right\} \quad (72)$$

waarbij $c_0/(1 + K c_0) \sim \frac{1}{K}$ gesteld is.

Vanwege de afhankelijkheid van \bar{c}_1 en \bar{c}_2 van L_s is vgl (72) een impliciete vergelijking voor L_s .

Voor het protocol is het van belang om te voorkomen, dat de concentraties in het uitspoelend water zo groot worden, dat hogere concentraties dan ca. 1-3 mmol.m⁻³ uitspoelen. Omdat de concentratie op $z = L$ slechts zeer langzaam zal dalen, betekent dit, dat de concentratie zeker niet hoger mag zijn dan 3 mmol.m⁻³, omdat anders afname tot lager dan ca. 1 mmol.m⁻³ (veilige grens) extreem lang duurt. Indien daarom $\bar{c} = 3$ mmol.m⁻³ gekozen wordt, zodat op lange termijn de uitspoelende concentratie op ongeveer de entrofieringsgrens ligt, dan zijn \bar{c}_1 en \bar{c}_2 kleiner dan 3 mmol.m⁻³. In dat concentratie traject is de isotherm praktisch lineair zodat $\bar{c}_1/(1 + K\bar{c}_1) \approx \bar{c}_1$ en $\bar{c}_2/(1 + K\bar{c}_2) \approx \bar{c}_2$. Dan wordt voor L_s gevonden

$$L_s = \bar{c}_2 \cdot L \gamma \epsilon / [K^{-1} - \bar{c}_1 + \gamma \epsilon \bar{c}_2] \quad (73)$$

Anderzijds kunnen we veronderstellen dat $\bar{c}_1 \approx \bar{c}_2 \approx \bar{c}$, in welk geval vgl (72) wordt beschreven tot

$$\begin{aligned} L_s &= \bar{c} \cdot L \gamma \epsilon / \left\{ (1 + K\bar{c}) \left[K^{-1} + (\gamma \epsilon - 1) \bar{c} \left(\frac{1}{1 + K\bar{c}} \right) \right] \right\} \\ &= \bar{c} \cdot L \gamma \epsilon / \{ K^{-1} + \bar{c} + (\gamma \epsilon - 1) \bar{c} \} \\ &= \bar{c} L \gamma \epsilon / \{ K^{-1} + \gamma \epsilon \bar{c} \} \end{aligned} \quad (74)$$

5.3 Toegestane verzadigingsgraad

De vergelijking die de toegestane verzadigingsgraad toont is vgl (74). In termen van verzadigingsgraad (L_s/L) voor een over de diepte gehomogeniseerde kolom luidt deze

$$L_s/L = K \gamma \epsilon \bar{c} / (1 + K \gamma \epsilon \bar{c}) \quad (75)$$

Hiervoor is echter ook nog een tweede relatie voorhanden, te weten

$$L_s/L = A_T / F_T \quad (76)$$

Vergelijking (76) kan experimenteel gekwantificeerd worden en vervolgens getoetst worden aan vgl (75). Als L_s/L uit vgl (76) groter is dan die gevonden uit vgl (75) dan is in principe sprake van een fosfaatverzadigde grond. In principe zou op basis van (75) en (76) de kans moeten worden berekend dat ongewenst hoge uitspoeling van fosfaat op zal treden. Gegeven de relatief kleine variatie coëfficiënten van de grootheden in deze vergelijkingen kan echter afgeleid worden dat indien de gemiddelde uitspoelende P-concentratie van de orde van grootte van \bar{c} is, variabiliteit gecompenseerd wordt: binnen een perceel compenseert het oppervlak met relatief lage P-uitspoeling het oppervlak met relatief hoge P-uitspoeling. Zodoende hoeft

het criterium voor fosfaatverzadiging (75-76) niet in stochastische wijze geformuleerd te worden en kan dit criterium gebaseerd worden op de gemiddelde mate van fosfaatverzadiging, zoals gegeven. Wel leidt ruimtelijke variabiliteit tot onzekerheid, waar in het protocol rekening mee wordt gehouden.

De gegeven relaties zijn zeer eenvoudig te noemen gezien de complexiteit van het fosfaat transportprobleem. Er zijn dan ook een aantal beperkingen te noemen.

1. De relaties gelden enkel indien de toelaatbaar geachte concentratie die gemiddeld uitspoelt op $z = L$ (het referentievlak) laag is en in het bijna lineaire deel van de isotherm gelegen is. Zodoende mag c niet vrijelijk gevarieerd worden naar hogere waarden.
2. Evaluatie op basis van een (voor het perceels gemiddelde), uitspoelende concentratie is toegestaan omdat de onafhankelijke variatie van de variabelen in vgl (75) en (76) beperkt is. Indien èèn der variabelen significante uitschieters vertoont, of indien sterke correlaties waargenomen worden, dan hoeven hoge en lage, lokaal uitspoelende, concentraties elkaar niet te compenseren. Als voorbeeld mag gelden een perceel waarvoor een sterke trend in opgebracht mest (A_T) geldt. Hiervoor zou plaatselijk veel meer P opgebracht worden op een beperkt deel van het perceel, dan gemiddeld. Een dergelijke lokale verontreiniging betekent dat het zwaarst belaste deel van het perceel maatgevend wordt voor uitspoeling van fosfaat.
3. De gegeven relaties zijn niet-lineair in K , γ , ϵ , en c , dan wel A_T en F_T . Onzekerheid in de juiste waarden van met name K en γ , die volledig gebaseerd zijn op de beperkte experimentele informatie die voorhanden is, heeft dus een groot effect op de toelaatbare mate van P-verzadiging.
4. Indien een perceel niet homogeen is doordat ϵ , de maat voor de reaktiviteiten in boven- en ondergrond, niet overal in het perceel hetzelfde is, kan dit tot fouten aanleiding geven.

5.4 Discussie

De in de vorige paragraaf genoemde beperkingen zijn het gevolg van enerzijds de behoefte om een eenvoudig en routinematig hanteerbaar protocol op te leveren, en anderzijds de beperkte experimentele informatie die beschikbaar is. Vereenvoudigingen die op het praktische vlak nogal wat consequenties kunnen hebben zijn de veronderstelde scherpte van het fosfaatfront binnen een grondkolom, de vaste verhouding (γ) tussen geadsorbeerd en geprecipiteerd fosfaat, de veronderstelling dat èèn waarde voor ϵ een perceel kan karakteriseren, en de veronderstelde onafhankelijkheid en variabiliteit van stochastische variabelen. Door de beperkte beschikbare tijd is het niet mogelijk geweest systematisch aan te geven in welke gevallen de gemaakte veronderstellingen wel of niet te rechtvaardigen zijn. Mogelijk zou een dergelijke analyse tijdrovend zijn, omdat de bruikbaarheid van de veronderstellingen gegeven zou moeten worden op basis van praktisch hanteerbare gegevens of metingen, wil deze kennis in het protocol ingebouwd kunnen worden.

Een soortgelijk probleem doet zich voor bij de keuze van de grootte K en γ . Het zou gewenst zijn om de grootte van deze parameters te bepalen voor een groter aantal verschillende bodemtypen en voor zowel boven- als ondergrondmonsters. Ten aanzien van γ is het gebruik van referentie profielen, zoals door de Stiboka gebruikt worden, wellicht een goed alternatief. Bij voorkeur wordt dan tevens de variatie binnen bodem-eenheden meegenomen. Omdat de referentieprofielen van de Stiboka, en de variatie hierbij, echter niet door de Stiboka gerapporteerd zijn, is deze verbetering tot op heden niet mogelijk gebleken.

De benodigde informatie is bij de Stiboka, op basis van vele jaren onderzoek, waarschijnlijk wel aanwezig, zodat in de toekomst een dergelijke analyse, waarbij Fe en Al-gehalten als functie van de diepte gegeven worden voor verschillende bodemeenheden, wellicht tot de mogelijkheden behoort.

Ook voor de feitelijke, huidige fosfaattoestand in de relevante gebieden in Nederland ontbreken tot dusver de gegevens. Het is voor de hand liggend dat voor die gebieden waar het P-probleem het meest nijpend is, deze informatie in de loop van de komende jaren gegenereerd zal worden. Indien de in het kader van het toepassen van het protocol vergaarde gegevens centraal verzameld worden en gebruikt om het P-probleem op waarde te schatten, zal dit voor toekomstig beleid haar vruchten kunnen afwerpen.

LITERATUUR

PROTOKOL

- De Haan, F.A.M. and W.H. van Riemsdijk, Behaviour of inorganic contaminants in soil, In: J.W. Assink and W.J. van den Brink (eds.), *Contaminated Soil*, 19-32, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986.
- Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk, and F.A.M. de Haan, Variatie in het fosfaatbindend vermogen, geïllustreerd met waarnemingen in de provincie Gelderland, *Bedrijfsontwikkeling*, 16, 180-184, 1985.
- Van de Zee, S.E.A.T.M., and W.H. van Riemsdijk, Transport of phosphate in a heterogeneous field, *Transp. Porous Media* 1, 339-359, 1986b.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., A. Gjaltema, W.H. van Riemsdijk, and F.A.M. de Haan, Simulation of phosphate transport in soil under field conditions, II, Simulation results, In voorbereiding, 1990b.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and G.H. Bolt, Deterministic and stochastic modeling of reactive solute transport, *J. Contaminant Hydrology* (in press), 1990.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and Gjaltema, Simulation of phosphate transport in soil under field conditions, I, Model development, In voorbereiding, 1990a.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and W.H. van Riemsdijk, Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil, *J. Environ. Qual.* 17 (1), 35-41, 1988.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and W.H. van Riemsdijk, Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil, *Proc. Conf. Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*, Ghent, Belgium, 24-29 August 1986 Kluwer- Martinus Nijhoff Publ., The Hague, 1990.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and W.H. van Riemsdijk, Sorption kinetics and transport of phosphate in Sandy Soil, *Geoderma* 38, 293-309, 1986a.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., L.G.J. Fokkink and W.H. van Riemsdijk, A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 599-604, 1987a.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., M.M. Nederlof, W.H. van Riemsdijk, and F.A.M. de Haan, Spatial variability of phosphate adsorption parameters, *J. Environ. Qual.* 17 (4), 682-688, 1988.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems, *Dissertatie*, LUW, 283 pp, Wageningen, 1988.
- 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, 1987b.
- Van Riemsdijk, W.H., e.a., Nutriëntenbelasting in het Dommeldal, *Landbouwniversiteit, Rapport*, 1985a.
- Van Riemsdijk, W.H., S.E.A.T.M. van der Zee, Th.M. Lexmond en Dommeldal, *Bedrijfsontwikkeling*, 16, 175-179, 1985b.

LITERATUUR

ALGEMEEN

- Barrow, N.J., and T.C. Shaw, Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by anion exchange resin, *Geoderma* 18, 309-323, 1977.
- Barrow, N.J., A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil, *J. Soil Sci.*, 34, 733-750, 1983.
- Barrow, N.J., and T.C. Shaw, The slow reactions between soil and anions, part 2 and 5, 1975.
- Barrow, N.J., L. Madrid, and A.M. Posner, A partial model for the rate of adsorption and desorption of phosphate by goethite, *J. Soil Sci.*, 32: 399-407, 1981.
- Barrow, N.J., Reactions with variable charge soils.
- Beek, J., and W.H. van Riemsdijk, Interaction of orthophosphate ions with soil, in *Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models*, edited by G.H. Bolt, pp. 259-284, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- Beek, J., Phosphate retention by soil in relation to waste disposal, Ph.D. thesis, Agric. Univ., Wageningen, 1979.
- Berghuis-Van Dijk, J.T., FOS.FOR, een model ter beschrijving van het gedrag van fosfaat uit varkensdrijfmest in de bodem, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, LUW, Wageningen, 1981.
- Bolt, G.H., Movement of solutes in soil: Principles of adsorption/exchange chromatography, in: G.H. Bolt (ed.) *Soil Chemistry B. Physico-chemical Models*, Elsevier, Amsterdam, 285-348, 1982.
- Bowden, J.W., Models for ion adsorption on mineral surfaces, Ph.D. thesis, University Western Australia, 1973.
- Bowden, J.W., S. Nagarajah, N.J. Barrow, A.M. Posner, and J.P. Quirk, Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface, *Austr. J. Soil Res.*, 18, 49-60, 1980
- Breeuwsma, A., E.J. Jansen, en R. Visschers, Fosfaatverzadiging en kopertoestand van bouwlandpercelen in de gemeente Ambt-Delden, Rapport 1896, Stiboka, Wageningen, 1987.
- Breeuwsma, A., en O.F. Schoumans, Fosfaatophoping en-uitspoeling in de bodem van mestoverschotgebieden, Rapport 1866, Stiboka Wageningen, 1986.
- Breeuwsma, A., J.H.M. Wösten, J.J. Vleeshouwer, A.M. van Slobbe and J. Bouma, Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 186-190, 1986.
- Bresler, E., and G. Dagan, Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: II. Applications, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 467-472, 1979.
- Burrough, P.A., Multiscale sources of spatial variation in soil, parts I and II, *J. Soil Sci.*, 34(3), 577-620, 1983.
- Campbell, L.B., en G.J. Racz, Organic and inorganic P content, movement and mineralization in soil beneath a feed lot, *Can. J. Soil Sci.*, 55, 457-466, 1975.
- Cottenie, A., Soil, water, plant relationship as influenced by intensive use of effluents from Livestock, in: J.H. Voorburg (ed.), *Utilization of manure by land spreading*, 225-246, 1976.
- Dagan, G., and E. Bresler, Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: I. Theory, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 461-467, 1979.

- De Haan, F.A.M., M.G. Keizer, Th.M. Lexmond, W.H. van Riemsdijk, and S.E.A.T.M. van der Zee, Some recent developments and approaches in soil protection research, *Neth. J. Agric. Sci.*, 34, 361-370, 1986.
- De Haan, F.A.M., S.E.A.T.M. van der Zee, and W.H. van Riemsdijk, The role of soil chemistry and soil physics in protecting soil quality; Variability of sorption and transport of Cd as an example, *Neth. J. Agric. Sci.*, 35, 347-359, 1987.
- De Smedt, F., and P.J. Wieringa, Solute transfer through columns of glass beads, *Water Resour. Res.*, 20: 225-232, 1984.
- De Willigen, P., P.A.C. Raats, and R.G. Gerritse, Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils, II Computer simulation, *Agric. Environment* 7, 161-174, 1982.
- Enfield, C.G., and D.S. Shew, Comparison of two predictive non-equilibrium one-dimensional models for phosphorus sorption and movement through homogeneous soils, *J. Environ. Qual.*, 4, 198-202, 1975.
- Enfield, C.G., C.C. Harlin, and B.E. Bledsoe, Comparison of five kinetic models for orthophosphate reactions in mineral soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 40, 243-249, 1976.
- Enfield, C.G., T. Phan, and D.M. Walters, Kinetic model for phosphate transport and transformation in calcareous soils, II, Laboratory and field transport, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1064-1070, 1981b.
- Enfield, C.G., T. Phan, D.M. Walters and R. Ellis, Jr., Kinetic model for phosphate transport and transformation in calcareous soils, I, Theory, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 1959-1064, 1981a.
- Fordham, A.W., and U. Schwertmann, Composition and reaction of liquid manure (Gülle) with particular reference to phosphate, I and II, *J. Environ. Qual.* 6, 133-139, 1977.
- Gamboa, A., La fertilisation du maïs, Worblaufen-Berne, Inst. Intern. de la Potasse, Bull. IIP no 5, 1978.
- Gerritse, R.G., and I. Zucec, The phosphorus cycle in pig slurry measured from ³²P distribution rates, *J. Agric. Sci. (Cambr.)*, 88, 101-109, 1977.
- Gerritse, R.G., Ophoping en uitspoeling van fosfaat uit organische mest en kunstmest in de bodem, *Bedrijfsontwikkeling*, 12, 973-976, 1981.
- Gerritse, R.G., P. de Willigen, and P.A.C. Raats, Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils, III Experimental case study of acid sandy soil columns heavily treated with pig slurry, *Agric. Environm.*, 7, 175-185, 1982.
- Gerritse, R.G., Phosphate compounds in pig slurry and their retention in the soil, Seminar Landspreading Manures, Modena, Italy, 13-21, 1976.
- Gerritse, R.G., Phosphorus compounds in pig slurry and their retention in the soil, in: J.H. Voorburg (ed.), Utilization of manure by land spreading, 257-266, 1976.
- Gerritse, R.G. and R. Eksteen, Dissolved organic and inorganic phosphorus compounds in pig slurry: effect of drying, *J. Agric. Sci. (Cambr.)*, 90, 39-45, 1978.
- Gershon, N.D., and A. Nir, Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous media, *Water Resour. Res.*, 5, 830-839, 1969.
- Goldberg, S., and G. Sposito, A chemical model of phosphate adsorption by soils, I, Reference oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 772-778, 1984a.
- Goldberg, S., and G. Sposito, A chemical model of phosphate adsorption by soils: II, Noncalcareous soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 779-783, 1984b.
- Indicatief Meerjaren Programma Milieubeheer (IMP) 1985-1989, Ministeries VROM, Landbouw en Visserij en Verkeer-en Waterstaat, Den Haag, 1985.

- Kolenbrander, G.J. en L.C.N. De La Lande Cremer, *Stalmest en gier*, Veenman, Wageningen, 1967.
- Korzilius, E., en A. Breeuwsma, *Het fosfaatbindend vermogen van zandgronden*, Rapport 1745, Stiboka Wageningen, 1983.
- Kuo, S., and E.G. Lotse, Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite, *Soil Sci.*, 116, 400-406, 1974.
- Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk, and F.A.M. de Haan, *Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij*, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, LUW, Report, 1982.
- Mansell, R.S., H.M. Selim, and J.G.A. Fiskell, Simulated transformation and transport of phosphorus in soil, *Soil Sci.*, 124, 102-109, 1977.
- Mansell, R.S., P.J. McKenna, E. Flaig, and M. Hall, Phosphate movement in columns of sandy soil from a waste water irrigated site, *Soil Sci.*, 140, 59-68, 1985.
- McLaughlin, J.R., J.C. Ryden, and J.K. Syers, Development and evaluation of a kinetic model to describe phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel, *Geoderma* 18, 295-307, 1977.
- Munns, D.N., R.L. Fox, The slow reaction which continues after phosphate adsorption: kinetics and equilibrium in some tropical soils, *Soil Sci. Am. Proc.*, 40, 46-51, 1976.
- Murphy, J. and J.P. Riley, A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36, 1962.
- Papoulis, A., *Probability, random variables and stochastic processes*, McGraw-Hill, Kogakusha Ltd, Tokyo, 1965.
- Parker, J.C., and M.Th. Van Genuchten, Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments, *Bull. 84-3, Va. Agric. Exp. Stat., Vicksburg*, 1984b.
- Parker, J.C., and M.Th. Van Genuchten, Flux-averaged and volume averaged concentrations in continuum approaches to solute transport, *Water Resour. Res.*, 20, 866-872, 1984a.
- Prins, W.H., en P.J.M. Snijders, Negative effects of animal manure on grassland due to surface spreading and injection, in: H.G. van der Meer (e.a.), *Animal manure on Grassland and Fodder Crops. Fertilizer or Waste?*, *Dev. Plant Soil Sci.*, Martinus Nijhoff Publ., 119-136, 1987.
- Raats, P.A.C., P. de Willigen, and R.G. Gerritse, Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils, I Physico-Mathematical model, *Agric. and Environm.*, 7, 149-160, 1982.
- Rinsema, W.T., *Bemesting en Meststoffen*, 12e druk, Stam/Robijn, Culemborg, 1979.
- Schoumans, O.F., W. de Vries, en A. Breeuwsma, *Een fosfaattransport model voor toepassing op regionale schaal*, Rapport 1951 Stiboka Wageningen, 1986.
- Schröder, J., en K. Dilz, Cattle slurry and farmyard manure as fertilizers for forage maize, in H.G. van der Meer (e.a.), *Animal manure on Grassland and Fodder Crops. Fertilizer or Waste?*, *Dev. Plant Soil Sci.*, Martinus Nijhoff Publ., 137-156, 1987.
- Schwertmann, U., Differentenzierung der Eisenoxiden des Bodens durch Extraction mit Ammonium Oxalaat Loesung, *Z. Pflanzenernahrung Duengung und Bodenkunde*, 105, 194-202, 1964.
- Shah, D.B., G.A. Coulman, L.T. Novak, and B.G. Ellis, A mathematical model for phosphorus movement in soils, *J. Environ. Qual.*, 4, 87-92, 1975.
- Sibbesen, E., An investigation of the anion-exchange resin method for soil phosphate extraction, *Plant Soil*, 50, 305-321, 1978.
- Sigg, L., and W. Stumm, The interactions of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface, *Colloid Surf.*, 2, 101-117, 1981.

- Siman, G., A. Dam Kofoed, K.E. Larsen, E. Kemphainen, en S. Steineck, Utilization of nitrogen from slurry applied to fodder crops. Research report from the Nordic countries, Denmark, Finland, and Sweden, in: H.G. van der Meer (e.a.), *Animal manure on Grassland and Fodder Crops. Fertilizer or Waste?*, Dev. Plant Soil Sci., Martinus Nijhoff Publ., 157-174, 1987.
- Stevenson, F.J., *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
- Van der Meer, H.G., et al., (eds.), *Animal manure on grassland and fodder crops, Fertilizer or waste?* Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1987.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., and 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., F. Leus, and M. Louer, Prediction of phosphate transport in small columns with an approximate sorption kinetics model, *Water Resour. Res.*, 25, 1353-1365, 1989.
- Van der Zee, S.E.A.T.M., W.H. van Riemsdijk, Th.M. Lexmond, and F.A.M. de Haan, Vulnerability in relation to physico-chemical compound behaviour, and spatially variable soil properties, *Proc. Int'l Conf. Vulnerability of soil and groundwater to pollutants*, TNO-CHO Publ. no. 38, 515-525, 1987.
- Van Genuchten, M.Th., and J.C. Parker, Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 703-708, 1984.
- Van Genuchten, M.Th. and J.C. Parker, Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:
- Van Riemsdijk, W.H., and F.A.M. de Haan, Reaction of orthophosphate with a sandy soil at constant supersaturation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 261-266, 1981.
- Van Riemsdijk, W.H., and J. Lyklema, Reaction of phosphate with gibbsite, $Al(OH)_3$, beyond the adsorption maximum. *J. Colloid Interface Sci.*, 76: 55-66, 1980.
- Van Riemsdijk, W.H., and S.E.A.T.M. van der Zee, Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil, in: *Proc. Workshop "interactions at the Soil Colloid/Soil Solution interface*, Kluwer, Dordrecht (1990).
- Van Riemsdijk, W.H., and S.E.A.T.M. van der Zee, Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil, in: *Proc. Workshop "Interactions at the Soil Colloid/Soil Solution interface"*, Kluwer, Dordrecht (1986/1990).
- Van Riemsdijk, W.H., L.J.M. Boumans, and F.A.M. de Haan, Phosphate sorption by soils, I, A diffusion precipitation model for the reaction of phosphate with metaloxides in soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 537-541, 1984.
- Van Riemsdijk, W.H., Reaction mechanisms of phosphate with $Al(OH)_3$ and sandy soil, Ph.D. thesis, Agric. Univ. Wageningen, 1979.
- Van Riemsdijk, W.H., Th.M. Lexmond, en F.A.M. de Haan, Fosfaat en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland, Rapport, Bodemkunde en Plantevoeding, LUW, Wageningen, 1983.
- Van Riemsdijk, W.H. van A.M.A. Van Der Linden, Phosphate sorption by soil, II, Sorption measurement technique. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 541-544, 1984b.
- Van Riemsdijk, W.H., Th.M. Lexmond, C.G. Enfield, and S.E.A.T.M. van der Zee, Phosphorus and heavy metals: accumulation and consequences, in: *Animal manure on grassland and fodder crops, Fertilizer or waste?*, H.G. van der Meer et al. (eds.), Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 212-228, 1987.
- Voortopige Technische Commissie Bodembescherming (VTCB), Advies besluit gebruik dierlijke meststoffen, Rapport, Leidschendam, 30 pp, 1986.

Wadman, W.P., C.M.J. Sluijsmans, and L.C.N. de la Lande Cremer, Value of animal manure: Changes in perception, In: Animal manure on Grassland and Fodder Crops, Fertilizer or Waste? H.G. van der Meer et al. (eds.) Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, 1-16, 1987.

Webster, R., Quantitative and numerical methods in soil classification survey, Clarendon Press, London, 1984.

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. Extremiteiten 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 kleilige 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 extraktie staat beschreven in bijlage 1A*. In het extrakt worden bovengenoemde drie componenten gemeten volgens bijlage 1B.*

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 $Z_n = A/F = 2P/M$

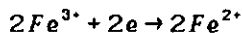
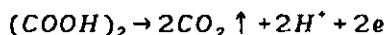
* van dit rapport

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.

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 amorfe 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 onbepikt 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 maatkolffje 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.

BEPALING VAN IJZER (COLORIMETRISCH)**PRINCIPE**

Fe^{2+} -ionen vormen met orthophenantroline een roodgekleurd complex bij een pH tussen 2 en 9. Om te voorkomen dat eventueel aanwezige Al^{3+} -ionen met fosfaat een neerslag vormen, waardoor de oplossing troebel zou worden, worden deze gecomplexed met citraat. Voor de omzetting van Fe^{3+} in Fe^{2+} wordt een reductie-oplossing toegevoegd. Aangezien de zwavelzuurconcentratie in het te analyseren destryaat hoog is, wordt ammonia toegevoegd om het zwavelzuur gedeeltelijk te neutraliseren.

REAGENTIA

Reductie-oplossing: los 0,1 g 4-(methylamino-) fenolsulfaat + 13,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (of 0,5 g Na_2SO_3) 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 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml ammonia (25% NH_3) op in 1 liter gedemineraliseerd water.

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

Standaardoplossing 400 mg L^{-1} Fe: los 2,808 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ op in 250 ml gedemineraliseerd water waaraan is toegevoegd 20 ml geconcentreerd H_2SO_4 .

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 reageerbulzen van de standaardreeks 2,0 ml en van de destryaten 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 destryaten in deze volgorde toe:

0,2 ml reductie-oplossing

0,1 ml orthophenantroline-oplossing

2,5 ml natriumcitraat-ammonia-oplossing

Meng na ledere 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 destruat. 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 destruaat 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 destruaat. 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 destryaat 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.

BIJLAGE II: STATISTIEK/STOCHASTIEK

Uitgaand van de normaal verdeelde grootheid X kunnen de statistieken (parameters welke de distributie karakteriseren) van $Y = \exp(X)$ eenvoudig berekend worden. De statistieken van X zijn met momententheorie vast te stellen:

m_x = modus, mediaan en (rekenkundig) gemiddelde

s_x = standaardafwijking: $s_x^2 =$ variantie

CV_x = variatie coëfficiënt (= s_x / m_x)

We geven de verdeling van X aan als $X = N(m_x, s_x^2)$.

Stel dat ($b \neq 0$)

$$X = a + \sum_{i=1}^n b_i X_i \quad (II.1)$$

dan vinden we, als $X_i (i = 1, \dots, n)$ onafhankelijk met elk als gemiddelde m_i en als variantie s_i^2 , de volgende verdeling voor X :

$$X = N\left(a + \sum_i b_i m_i, \sum_i b_i^2 s_i^2\right) \quad (II.2)$$

Dit betekent dat de reproducerende eigenschap optelbaarheid is. Relevant is dat voor een verdeelde grootheid X het proces MX (vermenigvuldiging van een verdeelde grootheid) niet gelijk is aan $X(1) + X(2) + \dots + X(M)$ (M maal opgeteld). In het laatste geval kan elke realisatie van X onafhankelijk zijn van de voorgaande realisatie. Daarom geldt voor vermenigvuldiging

MX : in vgl. (II.2) is $b_1 = M$, en $i = 1$,

en voor op telling

$X(1) + \dots + X(M)$: in vgl. (II.2) is $b_i = 1$, en $i = 1, \dots, M$

Wanneer X normaal verdeeld is, is $Y = \exp(X) =$ lognormaal verdeeld (immers $\ln(Y)$ is normaal verdeeld). Deze verdeling geven we weer met $Y = \Lambda(m_x, s_x^2)$. Hoewel het verrassend kan lijken dat Y gekarakteriseerd wordt door de statistieken van X , is dit bij nader inzien nogal voor de hand liggend. Immers, als $Y = \exp(X)$, dan geldt dat de kans dat $X < X_0$ gelijk is aan de kans dat $X < X_0 = \exp(X_0)$. Algemeen geschreven leidt dit tot

$$f_Y dY \stackrel{\text{def}}{=} f_X dX \quad (II.3)$$

Dit klopt omdat (zie vgl. (29) en (30) van de hoofdstekst)

$$f_Y dY = \frac{1}{Y} f_X dY = f_X d \ln Y = f_X dX \quad (11.4)$$

De lognormale verdeling betekent dat de betreffende variabele (Y) alleen positief kan worden, terwijl de normaal verdeelde X ook negatief kan worden. Voor de besproken variabelen is het dus meer voor de hand liggend om te veronderstellen dat deze lognormaal verdeeld zijn dan dat deze normaal verdeeld zijn. Wanneer echter CV_X klein is, beschrijven de lognormale en normale frequentieverdelingen (f) nagenoeg dezelfde (praktisch normale of Gauss) curve.

Relevant is voorts de schatting van het gemiddelde (verwachtingswaarde), de variantie, etc., van Y . Deze volgen rechtstreeks uit m_X en s_X .

$$m_Y = \exp[m_X + 0.5 s_X^2] \text{ gemiddelde of verwachtingswaarde van } Y = \exp(X)$$

$$s_Y^2 = \exp(2m_X + s_X^2) [\exp(s_X^2) - 1] \text{ variantie van } Y, \text{ ook gelijk aan } m_Y^2 [\exp(s_X^2) - 1]$$

$$m_Y^{\ddagger} = \exp(m_X) \text{ mediaan van } Y$$

$$m_Y^{\circ} = \exp[m_X - s_X^2] \text{ modus van } Y$$

Voor de mediaan geldt dat de kans dat $Y < m_Y^{\ddagger}$ gelijk is aan 50%. Dit is in overeenstemming met (11.3) omdat de kans dat $X < m_X$ eveneens 50% is. Verder is de variatiecoëfficiënt van Y aan

$$CV_Y = \frac{s_Y}{m_Y} = \sqrt{\exp(s_X^2) - 1}$$

Deze is dus onafhankelijk van m_X en alleen afhankelijk van s_X . Tenslotte kan uit de statistieken van Y ook die van X afgeleid worden:

$$m_X = \ln(m_Y) + 0.5 s_Y^2$$

$$s_X^2 = \ln[1 + (CV_Y)^2]$$

Wanneer Y_1 en Y_j onafhankelijk lognormaal verdeelde variabelen zijn dan geldt ook dat

$$Y = r \prod_{i=1}^M Y_i^{p_i} / u \prod_{j=1}^M Y_j^{q_j} \quad (11.5)$$

lognormaal verdeeld is. Dan geldt dus dat $Y = \Lambda(m_X, s_X^2)$ waarbij

$$m_X = \ln(r) - \ln u + \sum_i p_i m_i - \sum_j q_j m_j \quad (11.5a)$$

$$s_x^2 = \sum_i p_i^2 s_i^2 + \sum_j q_j^2 s_j^2 \quad (II.5b)$$

De reproducerende eigenschappen van de lognormale verdeling zijn dus multiplicatief: producten en quotiënten zijn wederom lognormaal verdeeld omdat als

$$Y = Y_1 \cdot Y_2 / Y_3$$

ook geldt dat

$$X = \ln Y = \ln Y_1 + \ln Y_2 - \ln Y_3 = X_1 + X_2 - X_3$$

(zie vgl. II.1). Merk wederom op dat in dit geval $Y = Y_1 \cdot Y_2$ niet het zelfde is als $Y = (Y_1)^2$ [Van der Zee, 1988].

Op basis van de frequentieverdelingen f_x of f_y kan de kans berekend worden dat X of Y groter of kleiner is dan een bepaalde waarde. Zo is

$$\Pr[X \leq A] = \int_{-\infty}^A f_x \, dX$$

$$\Pr[Y \leq \exp(A)] = \int_0^{\exp(A)} f_y \, dY$$

Beide kansen zijn evengroot als $X = \ln Y$.

SYMBOLENLIJST

A	toegevoegd fosfaat
a_0, a_1, a_2	parameters
b	parameters
c	concentratie
c_0	voedingsconcentratie
c_e	evenwichtsconcentratie, effluentconcentratie
D	diffusie/dispersie coefficient
f	frequentieverdeling
F	totaal vastgelegd fosfaat met maximum F_m
F_r	totaal vastgelegd fosfaat minus initieel fosfaat (P_{ox})
F_r^1	totaal vastgelegd fosfaat bij $c = 3 \text{ mol m}^{-3}$ en $t = 40$ uur minus P_{ox}
l	blootstelling integraal
j	flux
K	Langmuir coefficient
k	snelheid coefficient
k_a, k_d	adsorptie- en desorptiesnelheidscoefficient
k_s	parameter
k^*	parameter (= k M)
L	kolomlengte, referentiediepte
M	oxalaat extraheerbaar Fe plus Al
P_{ox}	oxalaat extraheerbaar fosfaat
Q	geadsorbeerd fosfaat
Q_m	adsorptiemaximum
Q_{in}	initieel geadsorbeerd P
R	retardatie faktor
S	geprecipiteerd fosfaat
S_m	precipitatie maximum
t	tijd
v	watersnelheid (interstitieel)
x, y	variabele
z	diepte
α	P-verzadigings parameter met maximum α_m
β	P-verzadigings parameter voor geadsorbeerd P met maximum β_m
γ	P-verzadigings parameter voor geprecipiteerd P met maximum γ_m ; parameter (vgl. 6)
θ	volumetrische vocht fractie
ρ	droge bukdichtheid
μ	rekenkundig gemiddelde
σ	standaard afwijking