

NN31396.1951.2

STICHTING VOOR BODEMKARTERING

WAGENINGEN



Rapport nr. 1951

Een fosfaattransportmodel voor
toepassing op regionale schaal.

Rapport nr. 1951

Een fosfaattransportmodel voor
toepassing op regionale schaal.

STICHTING VOOR BODEMKARTERING

Project nr. 316.45.73

Postbus 98

6700 AB WAGENINGEN

Tel. 08370-19100

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

Rapport nr. 1951^{II}

Een fosfaattransportmodel voor
toepassing op regionale schaal.

O.F. Schoumans

W. de Vries

A. Breeuwsma

Wageningen, juli 1986

7 OKT. 1986



Inhoud	blz.
Voorwoord	6
1 Inleiding	7
2 Reaktiemechanismen	9
3 Transportmodel	11
3.1 Inleiding	11
3.2 Transportformulering	12
3.3 Aannamen in het fosfaattransportmodel	14
4 Fosfaatbinding	24
4.1 Inleiding	24
4.2 De reaktiekinetiek	25
4.3 De invloed van de fosfaatconcentratie	31
4.4 Relatie met Al- en Fe-gehalte	35
5 Toepassing van het model op regionale schaal	45
6 Literatuur	47
 <u>Tabel</u>	
1 De invloed van de concentratie op de reaktiekinetiek (naar Berghuys-van Dijk, 1981).	28
 <u>Figuren</u>	
1 Totaal fosfaatbindend vermogen, bij een geëxtrapoleerde reaktietijd (5 jaar) en concentratie (90 ppm P), als functie van oxalaat-extraheerbaar aluminium (Al_{ox}) en ijzer (Fe_{ox}). Extrapolatie via "modified Freundlich" vergelijking.	40

- 2 Totaal fosfaatbindend vermogen, bij een geëxtrapoleerde reaktietijd (5 jaar) en concentratie (90 ppm P), als functie van oxalaat-extraheerbaar aluminium (Al_{ox}) en ijzer (Fe_{ox}).
Extrapolatie via "Freundlich-Elovich" vergelijking. 41

Bijlagen

- 1 Fosfaatprecipitatie als functie van de belasting, wateropname, gewasonttrekking en de diepte. 53
- 2 Het fosfaatbindend vermogen als functie van de reaktietijd ($c = 50$ ppm P) voor 3 profielen van podzolgronden (naar Korzilius en Breeuwsma, 1983). 60
- 3 Het fosfaatbindend vermogen als functie van de fosfaatconcentratie ($t = 1$ dag). 61
- 4 Het totale fosfaatbindend vermogen als functie van de concentratie en de reaktietijd voor A, B en C horizonen van podzolen eerdgronden. 62
- 5a De coëfficiënten voor de bepaling van het totaal fosfaatbindend vermogen als functie van $Al_{ox} + Fe_{ox}$ volgens drie methoden n.l. lineaire regressie met intercept, zonder intercept en middeling (extrapolatie via vgl. 29a; "Freundlich-Elovich" vergelijking). 66

- 5b De coëfficiënten voor de bepaling van het totaal fosfaatbindend vermogen als functie van $Al_{ox} + Fe_{ox}$ volgens drie methoden n.l. lineaire regressie met intercept, zonder intercept en middeling (extrapolatie via vgl. 29b; "modified Freundlich" vergelijking). 67
- 6 Het totale fosfaatbindend vermogen als functie van de concentratie en de reaktietijd van monsters met een laag Al- en Fe-gehalte. 68
- 7 Het totale fosfaatbindend vermogen in hoogbelaste percelen. 69

VOORWOORD

Dit rapport bevat de beschrijving van een fosfaattransportmodel, waarmee de voortschrijding van het fosfaatverzadigingsfront, voor een gegeven fosfaatbemestingsscenario en bodemeenheid, gesimuleerd wordt. Dit rekenmodel is ontwikkeld in het kader van een opdracht van de Ministeries van Landbouw en Visserij en Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer naar de ontwikkeling van de fosfaatverzadiging in de bodem in mestoverschotgebieden.

Een belangrijk aspect van het model vormt de beschrijving van de fosfaatbinding in afhankelijkheid van de reaktietijd, de fosfaatconcentratie en het gehalte aan amorf aluminium en ijzer in de bodem. De in dit kader verrichte schudexperimenten werden uitgevoerd door R. Koning.

De modelvalidatie benodigde monsters van proefvelden werden genomen door W. van der Voort. Het model werd ontwikkeld door O.F. Schoumans en Ir. W. de Vries. Schoumans leidde het onderzoek en verzorgde de reportage. Het geheel werd begeleid door Dr. Ir. Breeuwsma.

De directeur van de
Stichting voor Bodemkartering

Dr. Ir. F. Sonneveld.

1. Inleiding

Door de opkomst van de intensieve veehouderij, die zich in het zandgebied geconcentreerd hebben, treden hoge mestoverschotten op, die ten dele door de (particuliere) mestbanken worden afgevoerd. Het overgrote deel van de mest (fosfaatbron) wordt uitgereden over landbouwgronden, voornamelijk maispercelen, omdat mais geen schadelijke effecten van deze mestgiften ondervindt (Schroder, 1984). Deze fosfaatgiften zijn soms 10 à 20 maal hoger dan de voor mais benodigde hoeveelheid fosfaat (Breeuwsma en Schoumans, 1986). De fosfaatverontreiniging van het oppervlaktewater door de landbouw is desondanks op het ogenblik nog gering (ca. 5%), omdat de bodem nu nog als fosfaatfilter fungeert (de Haan, 1980). In de nabije toekomst zullen echter, bij ongewijzigd beleid, de gronden verzadigd raken. Het fosfaatbindend vermogen van de bodem is dan volledig verbruikt (Lexmond et al, 1982; Breeuwsma, 1984; Breeuwsma en Schoumans, 1986). Verdere bemesting van verzadigde percelen zal leiden tot een ongestoord transport van fosfaat naar het oppervlaktewater. Deze fosfaatverontreiniging van het oppervlaktewater kan tot eutrofiering (algengroei) leiden.

Een belangrijke (beleids)vraag met betrekking tot bovengenoemde milieuproblematiek betreft de actuele en op termijn te verwachten bijdrage van de landbouw aan de totale fosfaatbelasting van het oppervlakte water in Nederland (WFL, 1985). Om deze vraag te kunnen beantwoorden is het noodzakelijk om het transport van fosfaat in de onverzadigde en verzadigde zone te beschrijven als functie van de fosfaat(mest)gift en de fosfaatbinding. In dit kader is door de Stiboka, in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM) en het ministerie van Landbouw en Visserij (LV), een rekenmodel ontwikkeld waarmee het oppervlak aan zandgrond kan worden berekend, die in de loop van de tijd tot aan een bepaalde diepte met fosfaat verza-

digd raakt. Bij het maken van een voorspelling, die beperkt is tot zandgronden in gebieden met intensieve veehouderij, is rekening gehouden met de mestgiftverdeling binnen het zandgebied (CBS gegevens) en het fosfaatbindend vermogen van de verschillende bodemeenheden (Breeuwsma en Schoumans, 1986). Naar het fosfaatbindend vermogen van zandgronden is momenteel reeds veel onderzoek verricht (Lexmond et al, 1982; Korzilius en Breeuwsma, 1983; van Riemsdijk et al, 1983; Breeuwsma, 1984). Uit dit onderzoek blijkt dat de fosfaatsorptie voornamelijk veroorzaakt wordt door amorf Al en Fe dat met oxalaat extraheerbaar is.

In dit rapport zal worden ingegaan op de simulatie van het fosfaattransport zoals dat in bovengenoemde rekenmodel is ingebracht. De indeling van het rapport is daarbij als volgt : In hoofdstuk 2 wordt kort ingegaan op de reactiemechanismen van fosfaat met de grond, om inzicht te krijgen in de vormen van fosfaatbinding. In het derde hoofdstuk worden de formulering en aannamen van het transportmodel beschreven, waarmee de voortschrijding van het fosfaatverzadigingsfront, voor een gegeven fosfaatgift en bodemeenheid, gesimuleerd wordt. In hoofdstuk 4 wordt de invloed van de reaktietijd en de fosfaatconcentratie op de fosfaatbinding besproken. Vervolgens wordt voor verschillende reaktietijden en fosfaatconcentraties de relatie met het Al_{ox} en Fe_{ox} gehalten gegeven en vergeleken met de in het veld gevonden relaties. In Hoofdstuk 5 wordt de toepassing van het fosfaatmodel in bovengenoemd rekenmodel aangegeven.

2. Reaktiemechanismen

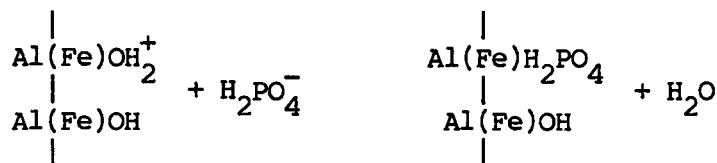
In dit hoofdstuk zal kort het reaktiemechanisme van fosfaat worden besproken. Voor meer gedetailleerde informatie wordt verwezen naar de literatuur (Breeuwsma, 1973; Beek et al, 1978; de Haan et al, 1978; Beek et al, 1979; Beek, 1979; van Riemsdijk, 1979; Madrid et al, 1985; Farley et al, 1985).

Fosfaat wordt in de bodem vastgelegd aan 1) randen van kleimineralen, 2) aluminium en ijzer(hydr)oxiden, 3) geadsorbeerd aluminium aan klei of organische stof en 4) calciumcarbonaat.

De gronden waarop in ons land de intensieve veehouderij voorkomt, zijn vaak neutrale tot zure zandgronden. Deze zandgronden bezitten een relatief lage pH, waardoor Ca-fosfaten goed oplosbaar zijn. De instabiliteit van de Ca-fosfaten leidt ertoe dat het fosfaat in oplossing gaat en zich daarna aan de aanwezige Al- en Fe-(hydr)oxiden zal hechten.

Vastlegging van fosfaat vindt plaats door een aantal processen. We onderscheiden : adsorptie, diffusie-precipitatie en precipitatie.

Bij lage concentraties (10^{-4} M) vindt hoofdzakelijk adsorptie plaats op het oppervlak van metaal(hydr)oxiden en aan de randen van kleimineralen. Dit is een snelle reactie (enkele uren/dagen). Deze adsorptie, ook wel chemisorptie genoemd, is een ligand uitwisseling van fosfaationen met OH en H_2O groepen aan het oppervlak van Al- en Fe-(hydr)oxiden. Voor het $H_2PO_4^-$ ion kan o.a. de volgende reactie optreden (Breeuwsma, 1973) :



Bij hogere concentraties (10^{-2} M) treedt, volgens van Riemsdijk (1979), diffusie-precipitatie op, d.w.z. dat "coatings" van metaal(Al+Fe)fosfaten worden gevormd op de metaaloxiden. Dit proces vertoont overeenkomsten met het oxidatie-

proces van metalen. In het diffusie precipitatie proces vindt eerst adsorptie aan het oppervlak plaats, waarna de vorming van de "coating" begint. Het fosfaat moet daarna door de steeds dikker wordende oppervlaktelaag van het gevormde precipitaat diffunderen om de reactie, met de Al- en Fe-(hydr)oxiden, te doen voortgaan. Bij voldoende aanwezigheid van fosfaationen zal dit proces in theorie ongestoord door blijven gaan, in praktijk is er waarschijnlijk een limiet. Diffusie-precipitatie is een langzaam proces, waarbij de reaktiesnelheid met de tijd afneemt. Combinatie van de adsorptie en diffusie-precipitatie wordt ook wel sorptie genoemd.

Madrid et al (1985) daarentegen beschreven de sorptie met de hiervoor genoemde snelle adsorptie reactie en een langzame reactie ten gevolge van de mesoporositeit van de aggregaten. In dit porositeitsmodel treedt geen diffusie in de vaste fase op (door een fosfaat-"coating" heen), maar vindt diffusie plaats in de vloeistoffase van de mesoporiën van een aggregaat, waarna adsorptie plaatsvindt aan het oppervlak om de poriën. De structuur van het aggregaat bepaald of fosfaationen makkelijk naar binnen kunnen diffunderen in de poriën.

Bij zeer hoge fosfaatconcentratie (oververzadiging) treedt precipitatie op. Precipitatie neemt toe bij een dalende pH en kan beschouwd worden als een snel proces (van Riemsdijk, 1983). Volgens Farley et al (1985) en Dzombak et al (1985) bestaat er een overgangsfase tussen adsorptie aan (hydr)oxiden en precipitatie in de bulkoplossing die zij oppervlakte-precipitatie noemen. Oppervlakte-precipitatie wordt gekenmerkt door een sterke adsorptietoename bij concentraties vlak voor de concentratie waarbij precipitatie in de bulkoplossing optreedt.

Voor dit rapport is het niet belangrijk hoe fosfaat in de bodem vastgelegd wordt, maar welke bodemfactoren hierbij een rol spelen. Uit bovenstaande blijkt dat het fosfaatbindend vermogen van de bodem een functie is van o.a. de concentratie, de reaktietijd, de pH, het Al- en Fe-gehalte, organische stof en de structuur van de aggregaten. De laatste vier factoren zijn afhankelijk van de horizont van een profiel.

3. Transportmodel

3.1 Inleiding

Voor de simulatie van de fosfaatuitspoeling zijn verschillende modellen ontwikkeld (de Groot, 1981; Berghuys-van Dijk, 1981; Raats et al, 1982a,b,c; Stuanes et al, 1984). Deze modellen, waarin al of niet rekening is gehouden met dispersie en/of diffusie, beschrijven het fosfaattransport in een homogeen profiel en hebben tot doel een voorspelling te geven van het verloop van de fosfaatconcentratie als functie van de tijd en diepte. De profielen zijn daarbij opgesplitst in kleine laagjes voor het inbrengen van numerieke diffusie en dispersie (Remson et al, 1971; Goudriaan, 1973). Voor de berekening van de verzadigingstijd van fosfaat in de onverzadigde zone en de fosfaatuitspoeling naar het oppervlakte water op regionaal niveau zijn deze modellen niet bruikbaar, omdat men daarvoor over veel invoergegevens moet beschikken die vaak niet bekend/aanwezig zijn. Daarnaast zijn voor deze berekeningen de verschillen in profielopbouw (horizont-opvolging) van de voorkomende bodemtypen veel belangrijker, dan de invloed van diffusie en/of dispersie op de vorm en diepte van het fosfaatfront na een bepaalde reaktietijd, aangezien het Al- en Fe-gehalte sterk afhangt van de horizont (Breeuwsma, 1984). Voor de berekening van verzadigingstijden op regionaal niveau kan verder gerekend worden met een grote ruimtelijke en temporele resolutie. Voor de ruimtelijke resolutie wordt de onverzadigde zone gekozen (opgebouwd uit horizonten) in plaats van kleine laagjes, terwijl voor de tijdelijke resolutie in jaren gewerkt wordt.

In de volgende paragrafen wordt een fosfaattransportmodel beschreven waarmee op regionaal niveau de verzadigingstijden van verschillende profielen wordt berekend, voor bepaalde fosfaatgiften.

3.2. Transportformulering

De verplaatsing van een opgelost ion wordt beschreven door de massabalans vergelijking (Bolt, 1979) :

$$\frac{\delta A}{\delta t} = - \nabla j + \nabla Q \quad (1)$$

met

A = hoeveelheid fosfaat per volume eenheid (keq m^{-3})

∇ = divergentie $\left\langle \frac{\delta}{\delta x}, \frac{\delta}{\delta y}, \frac{\delta}{\delta z} \right\rangle$

j = de totale flux van het fosfaat ($\text{keq m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

Q = pos. of neg. produktieterm ($\text{keq m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)

N.B. De produktieterm in vergelijking (1) wordt veelal niet beschreven als divergentie, omdat de waarden van deze Q-termen veelal niet goed bekend zijn als functie van de ruimte. Zoals later zal worden aangetoond (par. 3.3 en bijlage 1), zijn de Q-waarden, waarmee in dit model rekening wordt gehouden, wel bekend en te beschrijven als functie van de ruimte (diepte).

De hoeveelheid fosfaat per volume eenheid kan opgesplitst worden volgens :

$$A = S + \theta c \quad (2)$$

S = geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat (keq m^{-3})

θc = hoeveelheid fosfaat in de bodemoplossing (keq m^{-3})

θ = vochtgehalte ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)

c = concentratie van het fosfaat in de bodemoplossing (keq m^{-3})

De processen die zich voordoen bij het transport van fosfaat door de bodem kan men verdelen in fysische, chemische en biologische processen. Bij de fysische processen vindt transport van fosfaat plaats ten gevolge van watertransport en door diffussie en dispersie in de bodemoplossing. Er is sprake van chemische

processen bij vastlegging van fosfaat aan het oppervlak van de bodemdeeltjes en bij precipitatie van fosfaat. Bij biologische processen kan onderscheid worden gemaakt in opname van fosfaat door de plant en vastlegging en mineralisatie van fosfaat door micro-organismen.

De fysische processen in vergelijking 1 kunnen als volgt geformuleerd worden (Bolt, 1979).

$$\text{Convectie} \quad j^C = J^V c \quad (3)$$

$$\text{Disp/diff} \quad j^D = -\theta D \nabla c \quad (\text{wet v. Fick}) \quad (4)$$

$$\text{Totale Flux} \quad j = J^V c - \theta D \nabla c \quad (5)$$

met

$$j = \text{de totale flux van het fosfaat} \quad (\text{keq m}^{-3} \text{ s}^{-1})$$

$$j^C = \text{convectieve flux (mass-flow)} \quad (\text{keq m}^{-3} \text{ s}^{-1})$$

$$j^D = \text{autonome flux (disp./diff.)} \quad (\text{keq m}^{-3} \text{ s}^{-1})$$

$$J^V = \text{de flux van de bodemoplossing} \quad (\text{m s}^{-1})$$

$$c = \text{concentratie in de bodemoplossing} \quad (\text{keq m}^{-3})$$

$$\theta = \text{vochtgehalte} \quad (\text{m}^3 \text{ m}^{-3})$$

$$D = \text{diffusie/dispersie coefficient in de bodem} \quad (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$$

De massabalans vergelijking (1) kan nu herschreven worden tot :

$$\frac{\delta (S + \theta c)}{\delta t} = - \nabla (J^V c - \theta D \nabla c) + \nabla Q \quad (6)$$

De chemische processen die bij transport van fosfaat in de bodem o.a. een rol spelen zijn sorptie, desorptie en precipitatie. Van fosfaat is bekend dat de fosfaatsorptie beïnvloed wordt door de concentratie (par. 4.3). Daarnaast is de fosfaatsorptie een "niet-evenwichts" sorptie, d.w.z. naarmate de reaktietijd toeneemt neemt de sorptie toe (par. 4.2). Fosfaatprecipitatie treedt op door oververzadiging en wordt bepaald door de concentratie.

De biologische processen (pos/neg produktieterm Q) in vergelijking 1 bestaan o.a. uit de opname van fosfaat door de plant en vastlegging door micro-organismen en het vrijkomen van fosfaat bij mineralisatie.

Op de beschrijving van de hydrologie, sorptie en de produktieterm wordt nader ingegaan in de volgende paragrafen (3.3, 4.2 en 4.3)

3.3. Aannamen in het fosfaattransportmodel

Door middel van de volgende aannamen kan vergelijking (6) vereenvoudigd worden.

- 1 dimensionale stroming.

Door de aanwezigheid van een diffuse bron (mestgift over een areaal) en uitsluitend transport in de onverzadigde zone, is 1-dimensionale stroming aannemelijk.

Dit betekent dat de divergentie (∇) omgezet wordt in een gradient ($\delta / \delta x$)
Vergelijking (6) wordt nu :

$$\frac{\delta (S + \theta c)}{\delta t} = - \frac{\delta (J^V c - \theta D \delta c / \delta x)}{\delta x} + \frac{\delta Q}{\delta x} \quad (7)$$

- stationaire stroming (= constant vochtgehalte in de onverzadigde zone).

Deze aanname is reëel bij simulatie op jaarbasis. Bij constant vochtgehalte geldt :

$$\frac{\delta \theta}{\delta t} = 0 \implies \frac{\delta \theta c}{\delta t} = 0 \frac{\delta c}{\delta t}$$

Vergelijking 7 wordt nu :

$$\frac{\delta S}{\delta t} + \theta \frac{\delta c}{\delta t} = - \frac{\delta J^V c}{\delta x} - \theta \frac{\delta (D \delta c / \delta x)}{\delta x} + \frac{\delta Q}{\delta x} \quad (8)$$

- diffusie/dispersie wordt verwaarloosd, omdat fosfaat preferent wordt geadsorbeerd. Dit betekent dat bij lage concentraties fosfaat al sterk geadsorbeerd wordt, waardoor een scherp front ontstaat; dit in tegenstelling tot veel andere anionen (Cl^- , NO_3^-). Door tegenwerking tussen preferente sorptie en diffusie/dispersie ontstaat een front met een constante vorm, die met een constante snelheid door een "bodemcompartiment" trekt : "steady-state-front" (Bolt, 1979).

De diffusie/dispersie coefficient (D) kan berekend worden volgens (Fried et al, 1971) :

$$D = D_{\text{dif}} + D_{\text{dis}} \quad (9)$$

Voor de diffusie coefficient (D_{dif}) geldt (Perkins et al, 1963; Bolt, 1979) :

$$D_{\text{dif}} = \frac{\theta D_o}{\lambda} \quad (10)$$

met

D_o = diffusie coefficient in water ($\text{m}^2 \text{d}^{-1}$)

θ = volume vochtgehalte ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)

λ = wegverlengingsfactor (labyrintfactor) (-)

Gemiddelde waarden voor het berekenen van de diffusie coefficient zijn :

$$D_o = 8 * 10^{-5} \text{ (m}^2 \text{d}^{-1}\text{)} \quad (\text{Beek, 1979})$$

$$\theta = \text{functie van neerslag en textuur} \approx 0.2 \text{ (m}^3 \text{m}^{-3}\text{)} \quad (\text{v. Lanen, 1984})$$

(voor matig/grof zand en een neerslagoverschot van 300 mm)

$$\lambda = 2 - 3.5 \quad (\text{Bolt, 1979})$$

$$D_{\text{dif}} = 0.5 \text{ à } 0.8 * 10^{-5} \text{ (m}^2 \text{d}^{-1}\text{)}$$

Voor de dispersie coefficient geldt (Rose et al, 1971; Bolt, 1979) :

$$D_{\text{dis}} = L_{\text{dis}} J^V \quad (11)$$

met

L_{dis} = dispersielengte (m)

J^v = gemiddelde jaarlijkse flux (m/d)

In de literatuur vermelde waarden voor het berekenen van de dispersie coefficient zijn :

$L_{dis} = 0.005 - 0.05$ (m) (Gaudet et al, 1977; Beek, 1979;
v. Drecht, 1982 en 1983)

$v = 0.0007 - 0.0008$ (m d⁻¹)

$D_{dis} = 0.35 \text{ à } 4 \cdot 10^{-5}$ (m² d⁻¹)

Hieruit volgt een diffusie/dispersie coefficient van

$D = 0.85 \text{ à } 4.8 \cdot 10^{-5}$ (m² d⁻¹)

Berghuijs-van Dijk (1981) gebruikt een D van $2.8 \cdot 10^{-5}$ en vindt voor de "standaard run" in het programma FOS.FOR (programma dat zowel convectie, diffusie, dispersie als sorptie in een homogeen profiel simuleert) dat na 5 jaar een "steady-state-front" gevormd wordt, waarbij het concentratie front zich verdeelt over over 25 cm. Hieruit volgt dat de afstand van de gemiddelde indringingsdiepte van fosfaat tot aan de "teen" van het concentratiefront kleiner is dan 25 cm. Voor het berekenen van de verzadigingstijd in een profiel tot aan het gemiddelde laagste grondwaterstand (GLG) kan rekening gehouden worden met deze teen door niet tot aan de GLG door te rekenen, maar tot 50 cm boven de GLG, ook wel "kritieke verzadigingsdiepte" genoemd (Breeuwsma en Schoumans, 1986). Deze 50 cm is dan aan de veilige kant omdat, de diff./disp. coefficient hoger kan zijn, dan de waarde waarmee in FOS.FOR is gewerkt. Omdat diffusie/dispersie verder wordt verwaarloosd, kan vergelijking (8) herschreven worden tot :

$$\frac{\delta S}{\delta t} + \theta \frac{\delta c}{\delta t} = - \frac{\delta J^v c}{\delta x} + \frac{\delta Q}{\delta x} \quad (12)$$

- De fosfaattoename in de bodemoplossing wordt verwaarloosd :

Indien $\theta = 0.2 \text{ m}^3/\text{m}^3$; $c_{\text{fos}} = 90 \text{ mgr P/l}$; dikte = 1 m wordt er maximaal ca. 440 kg P_2O_5 opgeslagen in het bodemvocht. Aangezien verschillende bodemeenheden ca. 10 tot 40 ton kunnen vastleggen (Breeuwsma, 1984) levert dit geen grote fout op.

Invullen van $\theta \frac{\delta c}{\delta t} = \theta$ in 12 levert

$$\left(\frac{\delta S}{\delta t} \right)_x = - \left(\frac{\delta J^v_c}{\delta x} \right)_t + \left(\frac{\delta Q}{\delta x} \right)_t \quad (13)$$

- Q wordt beperkt tot de effecten van gewasopname (Q_{pl}) en precipitatie (Q_{pr}).

Vastlegging van fosfaat door micro-organismen en vrijkomen van fosfaat bij mineralisatie worden gelijk geacht. Dit levert :

$$\left(\frac{\delta S}{\delta t} \right)_x = - \left(\frac{\delta J^v_c}{\delta x} \right)_t + \left(\frac{\delta Q_{\text{pl}}}{\delta x} \right)_t + \left(\frac{\delta Q_{\text{pr}}}{\delta x} \right)_t \quad (14)$$

Uitgaande van vergelijking 14 zijn de volgende aannamen gemaakt m.b.t. sorptie, flux en produktie.

I. Sorptie

De sorptie is afhankelijk van het gehalte aan $(\text{Al}+\text{Fe})_{\text{ox}}$ in de bodem en daarmee van de diepte, van de reaktietijd en van de fosfaatconcentratie :

$$S = f(x_{(\text{Al}, \text{Fe})}, c, t).$$

$$1) \quad dx = \Delta x = D_h$$

In dit model wordt gewerkt met laagdikten die gelijk zijn aan de dikten van de onderscheiden horizonten in een profiel. Binnen een horizont is S onafhankelijk van x, omdat het Al en Fe gehalte per horizont constant verondersteld wordt. De horizonten worden als homogene isotrope horizonten beschouwd. Een profiel is in dit model een heterogeen profiel bestaande uit

horizonten, dit in tegenstelling tot veel andere modellen waarbij gewerkt wordt met een homogeen profiel.

$$2) \Delta t = \Delta t = t_1 \text{ jaar}$$

Binnen deze tijdstap veronderstellen we evenwicht, zodat S onafhankelijk is van t . Daarbij nemen we aan dat de sorptie die optreedt gedurende deze reactietijd, bij een vaste concentratie gelijk is aan de sorptiecapaciteit. van Riemsdijk (1983) gebruikt in dit verband het woord "pseudo-sorptie-maximum" wat gedefinieerd kan worden als de waarde waarop de sorptie nagenoeg niet meer meetbaar verandert indien het monster nog langer reageert.

$$3) c_{\text{fos}} = c_{\text{buf}}$$

De fosfaatconcentratie is gebufferd (hier wordt later verder op ingegaan).

De sorptie in een horizont h kan nu als volgt worden beschreven :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta S}{\delta t} \right)_x &= 0 && \text{voor } x \leq x_{\text{verz.}} \\ \left(\frac{\delta S}{\delta t} \right)_x &= \frac{\Delta S_h(c_{\text{buf}})}{\Delta t} && \text{voor } x > x_{\text{verz.}} \end{aligned} \quad (15)$$

ΔS = beschikbaar fosfaatbindend vermogen in een horizont h bij een concentratie c_{buf} ($\text{kg ha}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

$\Delta t = 1 \text{ jaar}$

$x_{\text{verz.}}$ = diepte die met fosfaat verzadigd is (cm)

II : Flux-verdeling

4) Wateropname treedt slechts op aan het maaiveld. Voor de motivering van deze aanname zij verwezen naar III (produktieterm).

Dit heeft tot gevolg dat de flux J^V constant is in de onverzadigde (sorptie) zone en gelijk is aan het netto neerslag overschot (NN) :

Bewijs :

$$\frac{\delta \theta}{\delta t} = - \frac{\delta J^V}{\delta x} + \frac{\delta Q_{wo}}{\delta x} \quad \wedge \quad \frac{\delta \theta}{\delta t} = 0 \quad \implies \quad \frac{\delta J^V}{\delta x} = \frac{\delta Q_{wo}}{\delta x}$$

$$\Delta Q_{wo} : = TWO \quad \text{voor } x = 0$$

$$: = 0 \quad \text{voor } x > 0 \quad \implies \quad J^V = \text{constant} = I - TWO = NN$$

$$\Delta Q_{wo} = \text{wateropname} \quad (m^3 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1})$$

$$I = \text{infiltratie aan het maaiveld} \quad (m^3 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1})$$

$$TWO = \text{totale wateropname in de wortelzone} \quad (m^3 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1})$$

$$NN = \text{netto neerslag overschot} \quad (m^3 \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1})$$

5) De verzadigingstijd van fosfaat voor een horizont (T_h) is groter dan de gekozen tijdstap (Δt) van 1 jaar. Nu geldt dat de uitspoeling van fosfaat uit een horizont verwaarloosbaar is zolang $\Delta t < T_h$ (indien dispersie gering is gaat dit op).

$$\Delta c : = c_{in} \quad \text{voor } x = 0$$

$$: = 0 \quad \text{voor } x = x_{verz.} + D_h$$

De fluxterm kan nu als volgt worden vereenvoudigd :

$$-\left(\frac{\delta J^V c}{\delta x}\right)_t = - NN \left(\frac{\delta c}{\delta x}\right)_t = \frac{NN c_{in}}{\Delta x} \quad (16)$$

$$NN c_{in} = \text{hoeveelheid fosfaat die aan het maaiveld binnenkomt}$$

$$= \text{fosfaatgift (FG)} \quad (kg \text{ ha}^{-1} \text{ j}^{-1})$$

III : Produktieterm

Voor de probleemstelling (fosfaatuitspoeling naar het oppervlakte water) is het niet van wezenlijk belang waar deze processen plaatsvinden. Van belang is welke invloed zij hebben op het gemiddelde indringingsdiepte van het fosfaatfront in de profielen.

6) Fosfaatopname is gekoppeld aan de wateropname en treedt eveneens slechts op aan het maaiveld (dit volgt direct uit 4) :

$$\Delta Q_{pl} : \begin{aligned} &= -TFO && \text{voor } x = 0 \\ &= 0 && \text{voor } x > 0 \end{aligned}$$

TFO = totale fosfaatopname ($\text{kg ha}^{-1} \text{ ha}^{-1}$)

7) Voor zover fosfaat precipiteert c.q. eventueel geprecipiteerd fosfaat weer oplost, gebeurt dit aan het maaiveld. Dit volgt direct uit de punten 3 en 5, aangezien de hoeveelheid fosfaat die maximaal kan oplossen gelimiteerd wordt door het netto neerslagoverschot en de bufferconcentratie.

$$\nabla Q_{pr} : \begin{aligned} &= -TFP && \text{voor } x = 0 \\ &= 0 && \text{voor } x > 0 \end{aligned}$$

TFP = totale fosfaatprecipitatie ($\text{kg ha}^{-1} \text{ ha}^{-1}$)

De produktieterm kan nu als volgt vereenvoudigd worden :

$$\left(\frac{\delta Q_{pl}}{\delta x} \right)_t + \left(\frac{\delta Q_{pr}}{\delta x} \right)_t = \frac{-TFO - TFP}{\Delta x} \quad (17)$$

N.B. in bijlage 1 wordt $\delta Q / \delta x$ berekend op basis van een fluxverandering als functie van de diepte. De reden hiervoor is, om na te gaan in hoeverre oververzadiging de relatie tussen fosfaatbinding en Al- en Fe-gehalten beïnvloedt (zie ook par 4.4).

Invullen van (15), (16) en (17) in (14) levert :

$$\frac{\Delta S_h(c_{buf})}{\Delta t} = \frac{(FG - TFO - TFP)}{\Delta x} = \frac{EFB}{\Delta x} \quad (18)$$

$EFB = J_1^V c_{buf}$ = de effectieve fosfaatbelasting die de onverzadigde zone inkomt ($\text{kg ha}^{-1} \text{ j}^{-1}$)

In het model is FG een bekende jaarlijkse mestgift (afhankelijk van het gebied en de tijds afhankelijk) en TFO is een bekende jaarlijkse gewasonttrekking (gewas afhankelijk). De totale fosfaatprecipitatie of het oplossen van geprecipi-

teerd fosfaat (TFP) wordt in het model onder de volgende voorwaarde berekend :
 Zoals eerder vermeld, is aangenomen dat er een bufferconcentratie in de bodemoplossing optreedt, d.w.z. dat de concentratie niet wordt beïnvloed door de fosfaatbelasting. Lexmond et al (1982) schatte de in praktijk optredende bufferconcentratie op 3 a 5 mmol P/l. In het transportmodel wordt gerekend met een bufferconcentratie van 90 ppm P (≈ 3 mmol P/l). De gekozen bufferconcentratie zorgt ervoor dat er jaarlijks slechts een bepaalde hoeveelheid fosfaat (mest) oplost. We kunnen de relatie tussen fosfaatgift (FG), totale fosfaatopname door de plant (TFO), totale fosfaatprecipitatie (TFP), effectieve fosfaatbelasting (EFB) en bufferconcentratie (c_{buf}) als volgt weergeven :

We definiëren de netto fosfaatbelasting als :

$$NFB = FG - TFO$$

Er zijn nu twee mogelijkheden

- a) De netto fosfaatbelasting is groter dan de maximale hoeveelheid fosfaat die jaarlijks kan oplossen :

$$NFB > NN \cdot c_{buf}$$

In dit geval lost niet al het fosfaat op :

$$EFB = NN \cdot c_{buf}$$

De totale fosfaatopname (TFP) in de bouwvoor wordt :

$$TFP = NFB - NN \cdot c_{buf}$$

Deze hoeveelheid fosfaat komt geheel of gedeeltelijk in oplossing indien

$$NFB < NN \cdot c_{buf} \text{ (tijdbomeffect) (Lexmond et al, 1982)}$$

- b) De netto fosfaatbelasting is kleiner dan de maximale hoeveelheid fosfaat die jaarlijks kan oplossen :

$$NFB < NN \cdot c_{buf}$$

De hoeveelheid eerder geprecipiteerd fosfaat die nu maximaal kan oplossen

is $NN \cdot c_{buf} - NFB$. Er zijn nu 3 mogelijkheden :

1) Er is geen neergeslagen fosfaat aanwezig aan het maaiveld

$$TFP = 0$$

Er lost geen extra fosfaat op :

$$EFB = NFB$$

2) De aanwezige hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat is geringer dan de hoeveelheid die binnen een jaar kan oplossen. Al het geprecipiteerde fosfaat zal oplossen :

$$EFB = NFB + TFP$$

3) De aanwezige hoeveelheid geprecipiteerd fosfaat is groter dan de hoeveelheid die binnen een jaar kan oplossen. Een deel van het geprecipiteerde fosfaat zal oplossen :

$$EFB = NN \cdot c_{buf}$$

In de gevallen 1 en 2 wordt in een deel van het jaar het fosfaat opgelost en getransporteerd (J_1^V), totdat geen fosfaat meer in de bouwvoor aanwezig is. Daarna komt schoon water (J_2^V) in het profiel.

$$J_1^V = \frac{NFB}{c_{buf}} \quad \text{en} \quad c = c_{buf}$$

$$J_2^V = NN - J_1^V \quad \text{en} \quad c = 0$$

De zaksnelheid van fosfaat door een horizont h wordt nu voor een bepaald jaar (vergelijking (18) en de EFB is aan de hand van bovenstaande formuleringen voor een bepaald jaar berekend) :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = v_{fos,i} = \frac{\Delta EFB_i}{\Delta S_h(c_{buf})} \quad (19)$$

$v_{fos,i}$ = de zaksnelheid van fosfaat in een horizont h voor jaar i (cm j^{-1})

De fosfaatverzadigingstijd (T_h) van een horizont h met een horizontsdikte D_h (cm) (of een deel van de horizontsdikte D_h) wordt :

$$T_h = \frac{D_h}{v_{fos,i}} \quad (20)$$

T_h = de fosfaatverzadigingstijd van een (deel van) horizont h (jaren)

D_h = (deel van een) horizontsdikte (cm)

De totale fosfaatverzadigingstijd (T_{fos}) van een profiel tot een bepaalde diepte wordt verkregen uit de sommatie van de afzonderlijke verzadigingstijden van de verschillende horizonten, waarbij eventueel een horizont "afgekapt" dient te worden om op de juiste diepte te komen.

$$T_{fos} = \sum T_h$$

4. Fosfaatbinding

4.1. Inleiding

In hoofdstuk 2 is het bindingsmechanisme van fosfaat besproken. In de volgende paragrafen zal nader worden ingegaan worden op de beschrijving van de fosfaatbinding, omdat bij het transport van fosfaat (hoofdstuk 3) het fosfaatbindend vermogen van de bodem een essentiële rol speelt.

Korzilius en Breeuwsma (1983) en Oudendag, Schoumans en Breeuwsma (1984) beschreven het fosfaatbindend vermogen als een lineaire functie van het aluminium en ijzer gehalte, extraheerbaar in oxalaat (Al_{ox} en Fe_{ox}), bij een concentratie van 50 ppm P en een reaktietijd van 1 dag. Het fosfaatbindend vermogen wordt echter beïnvloed door de concentratie en de reaktietijd, zodat bij andere concentraties en reaktietijden andere relaties (verhoudingen) tussen het fosfaatbindend vermogen en het aluminium- en ijzergehalte gevonden kunnen worden. De laboratorium omstandigheden ($t_0 = 1$ dag en $c_0 = 50$ ppm P) zijn niet bruikbaar voor het berekenen van het fosfaatbindend vermogen in het veld, omdat de reaktietijd langer is (enkele jaren) en waarschijnlijk ook andere bufferconcentraties (90 ppm P) voorkomen. Voor de schatting van het fosfaatbindend vermogen van monsters bij een willekeurige concentratie en reaktietijd zou van elk monster bij verschillende concentraties het fosfaatbindend vermogen bepaald moeten worden met verschillende reaktietijden. Om het aantal analyses te beperken is een andere weg bewandeld. Daarbij is voor een beperkt aantal monsters uit verschillende horizonten de invloed van de reaktietijd op het fosfaatbindend vermogen bepaald bij een vaste concentratie en de invloed van de concentratie bij een vaste reaktietijd. Met behulp van deze resultaten is het mogelijk om het fosfaatbindend vermogen bepaald onder standaard condities ($c = 50$ ppm en $t = 1$ dag) te extrapoleren naar veldomstandigheden (b.v. $c = 90$ ppm en $t = 5$ jaar).

In de volgende paragrafen zal de invloed van de reaktietijd (par 4.2) en de concentratie (par. 4.3) op het fosfaatbindend vermogen besproken worden t.o.v. het fosfaatbindend vermogen bij 50 ppm P en een reaktietijd van 1 dag (standaard condities). Tot slot zal ingegaan worden op de beschrijving van het fosfaatbindend vermogen als functie van het Al_{ox} en Fe_{ox} bij willekeurige concentraties en reaktietijden.

Hiervoor definiëren we eerst :

$FBV_m^t(c_o, t_o)$ = totaal massiek fosfaatbindend vermogen (mmol/kg)
bij $c = c_o$ en $t = t_o$

$FBV_m^b(c_o, t)$ = beschikbaar massiek fosfaatbindend vermogen (mmol/kg)
bij $c = c_o$ en $t = t$

$FBV_m^b(c, t_o)$ = beschikbaar massiek fosfaatbindend vermogen (mmol/kg)
bij $c = c$ en $t = t_o$

P_{ox} = oorspronkelijk fosfaatgehalte (mmol/kg)

$c = c_o$ = standaard concentratie (50 ppm P)

$t = t_o$ = standaard reaktietijd (1 dag)

4.2. De reaktiekinetiek

Voor de beschrijving van de sorptiesnelheid van fosfaat zijn verschillende vergelijkingen gebruikt. (Atkinson, et al 1972; Kuo en Lotse, 1972 en 1974; Chien et al, 1980 b; Elkhatib et al, 1984; v. Riemsdijk, 1979). Van Riemsdijk (1979) vergeleek een aantal reaktiekinetiek vergelijkingen met elkaar. Hieruit bleek dat de Elovich vergelijking de reaktiekinetiek goed beschrijft.

$$\frac{ds}{dt} = k_1 e^{-k_2 s} \quad (21)$$

k_1 = snelheidsconstante bij een gekozen concentratie (mmol/kg*hr)

k_2 = constante bij een gekozen concentratie (kg/mmol)

Indien vergelijking (21) geïntegreerd wordt onder de volgende grensvoorwaarde:

op $t = 0$ is $S = 0$ en op $t = t$ is $S = S$

ontstaat een vergelijking met de sorptie als functie van de tijd.

$$S = \frac{1}{k_2} \ln k_1 k_2 + \frac{1}{k_2} \ln \left(t + \frac{1}{k_1 k_2} \right) \quad (22)$$

Met S = hoeveelheid gesorbeerd fosfaat (mmol/kg) na $t = 0$

Indien $t \gg \frac{1}{k_1 k_2}$ geldt

$$S = \frac{1}{k_2} \ln k_1 k_2 + \frac{1}{k_2} \ln t \quad (23)$$

waarbij $1/k_2$ de richtingscoëfficiënt van de vergelijking is en $\ln(k_1 k_2)/k_2$ het intercept.

Voor de extrapolatie met de tijd is in dit onderzoek uitgegaan van de standaardconditie FBV_{c_o, t_o} . De gegevens van de invloed van de reaktietijd op het fosfaatbindend vermogen zijn afkomstig van Korzilius en Breeuwsma (1983) (Bijlage 2).

Indien t uitgedrukt wordt in dagen is $\ln t = 0$ voor $t = 1$ dag (t_o) en wordt vergelijking (23) met $S = FBV_m^b(c_o, t_o)$

$$FBV_m^b(c_o, t_o) = \frac{1}{k_2} \ln k_1 k_2 \quad (24)$$

Hieruit volgt

$$\begin{aligned} FBV_m^b(c_o, t) &= FBV_m^b(c_o, t_o) + \frac{1}{k_2} \ln t \\ &= FBV_m^b(c_o, t_o) + \frac{FBV_m^b(c_o, t_o)}{\ln k_1 k_2} \ln t \\ &= FBV_m^b(c_o, t_o) (1 + a \ln t) \quad (25) \end{aligned}$$

met

$$a = 1/\ln(k_1 k_2)$$

Door $FBV_m^b(c_o, t)$ uit te zetten tegen $\ln t$ kan met behulp van lineaire regressie, voor elk monster afzonderlijk $a (=1/\ln k_1 k_2)$ berekend worden door de richtingscoëfficiënt $(1/k_1)$ te delen door het intercept $(\ln(k_1 k_2)/k_2)$.

N.B. Bij eerdere berekeningen (Breeuwsma en Schoumans, 1986) is de constante a bepaald door $(FBV_t - FBV_{t_o})/FBV_{t_o}$ uit te zetten tegen $\ln t$ en lineaire regressie toe te passen gefit door de oorsprong. Dit leverde iets andere a 's op, doordat FBV_t gedefinieerd werd t.o.v. het gemeten FBV_{t_o} . Het gemeten FBV_{t_o} lag niet altijd evengoed op de regressie-lijn van FBV_t tegen $\ln t$, waardoor te lage correlatie coëfficiënten werden verkregen.

Uit de gegevens van Korzilius en Breeuwsma (Bijlage 2) kan voor een aantal zandgronden afgeleid worden : $a = 0.118 \pm 0.026$. Er bestond geen verband tussen de gevonden waarde voor a en het AL + Fe gehalte, het oorspronkelijk fosfaatgehalte (P_{ox}) en het fosfaatbindend vermogen van het monster na een bepaalde reaktietijd. De invloed van de reaktietijd is hierbij overigens slechts bij één concentratie bepaald (50 ppm). De vraag is dan ook in hoeverre de waarde a afhankelijk is van de concentratie. Van Riemsdijk (1979) laat zien, dat zowel k_1 als k_2 een functie van de concentratie is. Over het concentratie-traject 0.09 tot 8.86 mmol P/l vond van Riemsdijk (1979) voor een zandgrond empirisch k 's, die (voor dit concentratie-traject) als volgt te beschrijven zijn (Berghuys-van Dijk, 1981).

$$k_1 = 11.72 e^{0.23 c} \quad (\text{mmol/kg*uur})$$

$$k_2 = 0.82 c^{-0.19} \quad (\text{kg/mmol})$$

Met behulp van deze gegevens kan de invloed van de concentratie op de waarde van $a (=1/\ln(k_1 k_2))$ en daarmee op de verhouding S_{1j}/S_{1d} berekend worden. Tabel 1 geeft hiervan een overzicht voor de concentraties die in het veld voor kunnen komen.

Tabel 1. De invloed van de concentratie op de reaktiekinetiek.

(naar Berghuys-van Dijk, 1981)

conc.		k_1	k_2	$1/\ln(k_1 k_2)$	S_{1j}/S_{1d}
mmol	ppm	mmol kg * dag	kg mmol		
1					
0.8	25	338.16	0.86	0.176	2.04
1.6	50	406.32	0.75	0.175	2.03
3.0	90	560.88	0.67	0.169	1.99
5.0	150	888.24	0.60	0.159	1.94

Uit tabel 1 blijkt dat de invloed van de concentratie op k_1 en k_2 groot is. Echter de invloed van de concentratie op $1/\ln(k_1 k_2)$ is gering, waaruit volgt dat de concentratie nagenoeg geen effect heeft op de verhouding S_{1j}/S_{1d} (voor het concentratietraject 25 tot 150 ppm P). Op grond hiervan zal worden aangenomen dat de invloed van de concentratie op de reaktiekinetiek gering is.

De door ons berekende gemiddelde waarde van a (0.118) ligt in de orde van grootte van waarden die op grond van literatuurgegevens te berekenen zijn. De in tabel 1 berekende waarden voor een zandgrond liggen hoger ($0.159 < a < 0.176$). In mindere mate geldt dit ook voor de gegevens van Lexmond et al (1985), die voor de verhouding $S_{1j}/S_{40\text{uur}}$ de factor 1.7 vonden bij een concentratie van 90 ppm P. Omgerekend naar S_{1j}/S_{1d} wordt deze verhouding 1.8. Dit komt overeen met een a waarde van 0.139. Uit gegevens van Ryden et al (1977) en Chien et al (1980) voor twee zandgronden zijn a waarden te berekenen van 0.08 en 0.11, het-

geen wat lager ligt dan de door ons berekende gemiddelde waarden.

In het model is gerekend met $a = 0.118$. Invullen in vergelijking (25) levert :

$$FBV_m^b(c_o, t) = FBV_m^b(c_o, t_o) (1 + 0.118 \ln t) \quad (26a)$$

De verhouding tussen het fosfaatbindend vermogen na 1 jaar en het fosfaatbindend vermogen na 1 dag wordt nu :

$$\frac{FBV_m^b(c_o, 1j)}{FBV_m^b(c_o, 1d)} = 1 + 0.118 \ln 365 = 1.70$$

De tijdsafhankelijkheid van de fosfaatsorptie kan ook worden beschreven met de "modified Freundlich" vergelijking (Barrow, 1983; Elkhatab et al 1984; Bolan et al, 1985).

$$S = k c^n t^m$$

met

S = hoeveelheid gesorbeerd fosfaat (mmol/kg) na $t = 0$

c = concentratie

t = reaktietijd

k, n, m = constanten

Uitgaande van een constante concentratie kan deze vergelijking herschreven worden tot $S = k' t^m$ ofwel $\ln S = \ln k' + m \ln t$. Indien $\ln S$ wordt uitgezet tegen $\ln t$, met $S = FBV_m^b(c_o, t)$, dan is k gelijk aan $FBV_m^b(c_o, t_o)$.

Met behulp van gevonden gegevens over fosfaatsorptie als functie van de tijd (bijlage 2), is de macht m van de "modified Freundlich" vergelijking berekend :

$$m = 0.127 \pm 0.033 (\pm 26.1\%).$$

Uit de resultaten bleek dat het gemiddelde van de verklaarde varianties (v^2) voor de Elovich vergelijkingen 86.9% was, terwijl voor de "modified Freundlich" vergelijkingen 83.0% werd gevonden (voor het tijdsinterval 1 uur tot en met 28 dagen). Op grond van dit geringe verschil is geen duidelijke uitspraak mogelijk welke vergelijking gebruikt moet worden voor tijdsextrapolatie bij een korte termijn.

De "modified Freundlich" vergelijking wordt nu (bij een constante concentratie) :

$$FBV_m^b(c_o, t) = FBV_m^b(c_o, t_o) * t^{0.127} \quad (26b)$$

De verhouding tussen het beschikbare fosfaatbindend vermogen na een jaar en het beschikbare fosfaatbindend vermogen na een dag wordt met de "modified Freundlich" vergelijking 25% hoger, dan bij de Elovich gevonden waarde :

$$FBV_{1j}/FBV_{1d} = 365^{0.127} = 2.12$$

Lexmond et al (1982) vergeleken ook de Elovich vergelijking met de "modified Freundlich" vergelijking. Zij vonden op basis van zeer korte termijnproeven (tot 2 dagen), gemeten met de fosfato-stat-methode, dat extrapolatie van de tijd met de Elovich vergelijking naar 129 dagen en 249 dagen een onderschatting van het fosfaatbindend vermogen gaf t.o.v. het gemeten fosfaatbindend vermogen bij deze reaktietijden met lange termijn schudproeven, van resp. gemiddeld 7% ($\pm 54\%$) en 19% ($\pm 28\%$). Bij tijdsextrapolatie met behulp van de "modified Freundlich" vergelijking werd het fosfaatbindend vermogen na deze reaktietijden gemiddeld goed geschat, maar de spreiding was groter : 0% ($\pm 67\%$) en 0% ($\pm 53\%$).

Concluderend kan het volgende gesteld worden : Zowel de Elovich als de "modified Freundlich" vergelijking beschrijven het fosfaatbindend vermogen als

functie van de tijd bij korte termijnproeven (tot 1 maand) goed. Voor extrapolatie op lange termijn zijn echter meer gegevens nodig, met name gegevens vanaf 1 maand tot 1 jaar, om een uitspraak te doen welke vergelijking voor extrapolatie van de tijd gebruikt moet worden.

4.3. De invloed van de fosfaatconcentratie.

Veel gebruikte vergelijkingen voor de beschrijving van de invloed van de concentratie op de sorptie (adsorptie isotherm) zijn de Langmuir vergelijking ($S = S_{\max} K c / (1 + K c)$) en de Freundlich vergelijking ($S = k c^n$).

De Langmuir vergelijking wordt veelal gebruikt bij lage fosfaatconcentraties en voor het berekenen van het sorptiemaximum ($S_{\max}$). Daarbij wordt de Langmuir vergelijking vaak in 2 stukken opgesplitst n.l. a) voor de snelle adsorptie die hoofdzakelijk in het begin optreedt en b) voor de langzame sorptie die daarna volgt. De snelle reactie is een uitwisseling tussen fosfaationen en hydroxylionen aan het oppervlak van gronddeeltjes. De langzame reactie is de diffusie-precipitatie (zie hoofdstuk 2).

Voor het berekenen van de invloed van de concentratie op het fosfaatbindend vermogen van monsters (bij een standaard reaktietijd van 1 dag) is gekozen voor de (empirische) Freundlich vergelijking omdat de deze over een groot concentratietraject opgaat. Barrow (1979) laat zien dat er nagenoeg geen verschil gevonden wordt tussen de beschrijving van de fosfaatsorptie met de Langmuir vergelijking en met de Freundlich vergelijking. Daarnaast heeft het bepalen van het theoretisch sorptiemaximum met behulp van de Langmuir vergelijking onder deze omstandigheden (n.l. een korte reaktietijd van 1 dag) weinig waarde.

De invloed van de concentratie op het fosfaatbindend vermogen is onderzocht aan 18 monsters (bijlage 3). Elk monster werd 24 uur geschud met 4 con-

concentraties volgens Schoumans en Koning (1985). De concentraties waren 25, 50, 75 en 100 ppm P, hetgeen concentraties zijn die in het veld kunnen voorkomen.

De waarde voor k in de Freundlich vergelijking kan geelimineerd worden door het FBV bij een willekeurige concentratie te relateren aan de waarde bij de standaard concentratie (50 ppm).

Daartoe is de logaritme van $FBV_m^b(c, t_o)$ uitgezet tegen de logaritme van c/c_o en vervolgens lineaire regressie toegepast.

$$\log FBV_m^b(c, t_o) = \log FBV_m^b(c_o, t_o) + n \log c/c_o \quad (27)$$

Voor de 18 adsorptie isothermen (bijlage 3) wordt een gemiddelde factor n gevonden van 0.25 ± 0.12 . Er bestond geen verband tussen de gevonden n 's en het AL + Fe gehalte, het oorspronkelijke fosfaatgehalte en het fosfaatbindend vermogen van het monster na 1 dag. De gemiddelde macht van de Freundlich vergelijking blijkt een grote spreiding te hebben. Deze spreiding wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de A_1/A_p horizonten, die een relatief hoge macht en een grote spreiding bezitten (0.458 ± 0.154). A_2 - en B-horizonten bezitten een lagere macht en een redelijke spreiding (0.246 ± 0.049). De laagste macht wordt verkregen uit C-horizonten. (0.189 ± 0.058). De waarde van de macht lijkt afhankelijk te zijn van het percentage organische stof. Relatief veel organische stof in de A_1/A_p horizonten ($>5\%$), matig in de A_2 - en B-horizonten (2 tot 5%) en relatief laag in de C-horizonten ($<2\%$). Dit betekent dat de fosfaatadsorptie aan organische stof relatief sterker concentratie gevoelig is, dan de sorptie aan Al- en Fe-(hydr)oxiden. Voor de schatting van de invloed van de concentratie is gewerkt met de gemiddelde macht. De Freundlich vergelijking wordt nu :

$$FBV_m^b(c, t_o) = FBV_m^b(c_o, t_o) \left(\frac{c}{c_o} \right)^{0.25} \quad (28)$$

Kuo en Lotse (1974) onderzochten de fosfaatsorptie aan hematiet en gibb-siet bij verschillende concentraties en reaktietijden. Zij beschreven de sorptie met de Freundlich vergelijking en vonden dat de macht onafhankelijk was van de reaktietijd. De initiele concentratie varieerde van 1 tot 300 ppm P. De eindconcentratie lag in het traject 0.4 tot 200 ppm P.

Bolan et al (1985), die eveneens de invloed van de fosfaatconcentratie op de fosfaatsorptie onderzochten, concludeerden dat de n-macht van de Freundlich vergelijking wel beïnvloed werd door de reaktietijd. Uit hun grafieken blijkt dat dit alleen geldt bij korte reaktietijden. Bij reaktietijden langer dan 1 dag lagen de lijnen (logaritme van de sorptie uitgezet tegen de logaritme van de concentratie) parallel, hetgeen overeen komt met de resultaten van Kuo et al (1974).

De gemiddelde waarde van n komt goed overeen met waarden die op grond van literatuurgegevens kan worden berekend. Kurtz et al (1946) onderzocht de invloed van de concentratie op fosfaatsorptie van vier gronden bij een reaktietijd van 24 uur. De gronden werden geschud met verschillende fosfaat(aanvangs)-concentraties. De fosfaatsorptie werd berekend uit de daling van de fosfaatconcentratie in de oplossing na een bepaalde reaktietijd. De verschillende concentraties na sorptie werden uitgezet tegen de sorptie. Zij vonden voor 4 gronden een gemiddelde n van 0.29 bij evenwichts concentraties die varieerden tussen 0 en 12 ppm P. Kuo en Lotse (1974) vonden bij een soortgelijke proef voor gibb-siet een n van 0.25 en voor hematiet een n van 0.30.

Bij de hierboven genoemde proeven werd de fosfaatsorptie bepaald met behulp van de concentratiedaling in de fosfaatschudoplossing. De concentratie waarbij fosfaat sorbeert, is niet constant. De concentratie na een bepaalde

reaktietijd is geen maat voor de concentratie waarbij fosfaat heeft gereageerd, deze concentratie is hoger dan de gemeten eindconcentratie. Het uitzetten van de logaritme van de eindconcentratie tegen de logaritme van de sorptie kan tot gevolg hebben dat steilere lijnen gevonden worden. In de door Stiboka ontwikkelde methode is gekozen voor een lage grond-vloeistof verhouding. Dit heeft tot gevolg dat de concentratie tijdens sorptie weinig verandert, zodat de eindconcentratie ongeveer gelijk is aan de beginconcentratie. De fosfaatsorptie wordt dan ook niet berekend uit de daling van de fosfaatconcentratie, maar door bepaling van de hoeveelheid gesorbeerd fosfaat aan de grond, vermindert met de hoeveelheid oorspronkelijk fosfaat aan het monster aanwezig (Schoumans en Koning, 1985).

Uit literatuurgegevens (Kuo en Lotse, 1974; Bolan et al, 1985) blijkt dat de macht n in de Freundlich vergelijking bij fosfaatsorptie niet beïnvloed wordt door de reaktietijd (langer dan 1 dag). Dit maakt het mogelijk om de kinetiekvergelijking, waarvoor geldt dat de richtingscoëfficiënt ($a=1/\ln(k_1 k_2)$) onafhankelijk is van de concentratie, in de Freundlich vergelijking in te bouwen.

Combinatie van vergelijking 26a en 28 levert (met $c_0 = 50$ ppm en $t_0 = 1$ dag) :

$$FBV_{c,t}^b = FBV_{50,1d}^b \left(\frac{c}{50} \right)^{0.25} (1 + 0.108 \ln t) \quad (29a)$$

Evenzo levert combinatie van 26b met 28 :

$$FBV_{c,t}^b = FBV_{50,1d}^b \left(\frac{c}{50} \right)^{0.25} t^{0.127} \quad (29b)$$

4.4. Relatie met Al- en Fe-gehalten .

Als aan een aantal grondmonsters, bij dezelfde tijd en concentratie, sorptieproeven worden uitgevoerd, dan worden onderlinge verschillen in het fosfaatbindend vermogen gevonden. Deze verschillen kunnen grotendeels verklaard worden door verschillen in het Al- en Fe-gehalte van de monsters (Beek, 1979; van Riemsdijk, 1979; Lexmond et al, 1982; Korzilius en Breeuwsma, 1983; Breeuwsma, 1984; Oudendag et al, 1984; Lexmond et al, 1985).

Voor de bepaling van het fosfaatbindend vermogen als functie van het Al- en Fe-gehalte is het gebruik van Al en Fe extraheerbaar in oxalaat nauwkeuriger dan het gebruik van het totaal gehalte aan Al en Fe, omdat slechts een deel van het totale gehalte aan Al en Fe met fosfaat zal reageren. Alleen de reaktieve fractie aan Al en Fe is van belang voor de bepaling van het totaal fosfaatbindend vermogen (Lexmond et al, 1982; Breeuwsma, 1984b).

De monsters, voor het bepalen van de relatie tussen het fosfaatbindend vermogen en het Al- en Fe-gehalte, zijn afkomstig uit verschillende horizonten van podzolgronden en eerdgronden (bijlage 4). Het fosfaatbindend vermogen werd bepaald bij een reaktietijd van 1 dag en 50 ppm P (Schoumans en Koning, 1985). Met de in paragrafen 4.3. besproken vergelijking (29a of 29b) is het mogelijk om het totale fosfaatbindend vermogen bij verschillende concentraties en reaktietijden per monster te berekenen volgens :

$$FBV_m^t(c,t) = FBV_m^b(c,t) + P_{ox} \quad (30)$$

Voor de berekening van het fosfaatbindend vermogen in het veld zijn de onderzochte monsters geextrapoleerd naar een reaktietijd van 5 jaar en een

concentratie van 90 ppm P (bijlage 4). De concentratie van 90 ppm P is arbitrair, omdat nog niet veel gegevens bekend zijn omtrent de bufferconcentratie in de bodemoplossing. Waarschijnlijk ligt deze concentratie in het traject tussen 50 en 90 ppm P. Er is voor een reaktietijd van 5 jaar gekozen (dit is de reaktietijd waarbij het pseudo sorptie maximum bereikt wordt), omdat de bovengrond van hoogbelaste percelen veelal 10 à 15 jaar met fosfaat gereageerd heeft en de ondergrond een veel kortere tijd.

Het fosfaatbindend vermogen is evenredig met het Al- en Fe-gehalte. Er zijn nu 3 methoden om dit evenredige verband te bepalen :

- 1) $FBV_m^t(c,t) = a_1 + a_2 (Al_{ox} + Fe_{ox})$ (lin. regr. met intercept)
- 2) $FBV_m^t(c,t) = a_1 (Al_{ox} + Fe_{ox})$ (lin. regr. zonder intercept)
- 3) $\frac{FBV_m^b(c,t)}{Al_{ox} + Fe_{ox}} = a_1$ (middeling)

Wanneer bij lineaire regressie een significant intercept gevonden wordt, is methode 1 de beste methode. Bij afwezigheid van een significant intercept is lineaire regressie zonder intercept mogelijk of de middelingsmethode. Welke van deze twee methoden de beste schatting voor het fosfaatbindend vermogen levert, hangt af van het verloop van de variantie in het fosfaatbindend vermogen als functie van het Al- en Fe-gehalte. Als de variantie van het fosfaatbindend vermogen onafhankelijk is van, of evenredig is met, het Al- en Fe-gehalte, geeft lineaire regressie zonder intercept de beste schatting. Daarbij dient in het geval van een lineair verband tussen de variantie in het fosfaatbindend vermogen en het Al- en Fe-gehalte gewogen lineaire regressie te worden toegepast volgens de methode van Montgomery en Peck (1982). De middelingsmethode is de beste schatter als de variantie kwadratisch toeneemt met het Al- en Fe-gehalte (de Gruiter, pers. mededeling, 1985).

Indien de variantie in het totale fosfaatbindend vermogen uitgezet wordt tegen $\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$ blijkt dat de variantie significant lineair toeneemt met het $\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$. Dit betekent dat monsters met een hoger Al- en Fe-gehalte een relatief grotere spreiding bezitten in het fosfaatbindend vermogen dan monsters met een laag Al- en Fe-gehalte. Een reden hiervoor kan zijn dat bij monsters met veel ijzer het ijzer in concreties kan zitten waardoor het specifiek (sorptie) oppervlak daalt. Verder werd zichtbaar dat monsters met een laag Al- en Fe-gehalte onwaarschijnlijk hoge $\text{FBV}^t/(\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}})$ verhoudingen bezaten en monsters met een zeer hoge Al- en Fe-gehalten relatief lagere verhoudingen bezaten. Voor het vergelijken van de 3 methoden zijn monsters met een Al- en Fe-gehalte kleiner dan 10 mmol/kg en groter dan 150 mmol/kg buiten beschouwing gelaten. In het tussenliggende traject (10-150 mmol/kg) liggen ook de meeste gehalten aan $\text{Al}_{\text{ox}} + \text{Fe}_{\text{ox}}$ die in het veld voorkomen (Breeuwsma, 1984). In de regressie analyse is rekening gehouden met de lineaire toename in de variantie van het fosfaatbindend vermogen (Montgomery en Peck, 1982).

In bijlage 5a en 5b zijn, m.b.v. respectievelijk vergelijking 29a en 29b, voor verschillende reaktietijden en concentraties, de coëfficiënten van het totaal fosfaatbindend vermogen als functie van het Al- en Fe-gehalte berekend, volgens de bovengenoemde drie methoden. Voor de reaktietijden is gekozen 1 dag (laboratorium reaktietijd), 1 jaar en 5 jaar (als mogelijke reaktietijden waarbij het pseudo-sorptie maximum optreedt). Voor de concentraties is gekozen 50 ppm (laboratorium concentratie en mogelijke veldconcentratie), 90 ppm en 150 ppm (ook wel gebruikte laboratorium concentraties, waarvan 90 ppm een mogelijke veldconcentratie is).

- Uit bijlage 5a en 5b blijkt dat de drie genoemde methoden elk een andere beschrijving geven van het totaal fosfaatbindend vermogen. De meest vlakke lijn

wordt beschreven door lineaire regressie met intercept. Een steilere lijn wordt verkregen met lineaire regressie gefit door de oorsprong. Dit verschil wordt geheel verklaard door het weglaten van een positief intercept. De invloed van het Al- en Fe-gehalte is het sterkst bij de middelingsmethode (de vergelijking met de sterkste helling).

Het verschil tussen lineaire regressie zonder intercept en de middelingsmethode is te verklaren uit het feit dat, bij de middelingsmethode monsters met een hoge $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ -verhouding (veelal monsters met een laag Al- en Fe-gehalte; zie bijlage 4) sterker gewaardeerd worden dan bij lineaire regressie zonder intercept.

Uit de toepassing van de t-toets (NEN, 1970) op het fosfaatbindend vermogen als functie van het Al- en Fe-gehalte blijkt dat een intercept significant is. Dit kan verklaard worden door het feit dat in afwezigheid van Al en Fe, extraheerbaar in oxalaat, toch sorptie optreedt aan bijvoorbeeld organische stof en randen van kleimineralen. Dit verklaart ook waarom monsters met een laag Al- en Fe-gehalte een relatief hoog fosfaatbindend vermogen kunnen bezitten. In bijlage 6 zijn monsters opgenomen met een zeer laag gehalte aan $Al_{ox} + Fe_{ox}$ (minder dan 10 mmol/kg grond). Deze monsters bezitten een oorspronkelijke veldverhouding van gemiddeld 0.33 mmol P/kg per mmol $Al_{ox} + Fe_{ox}$. Na bepaling van het beschikbaar fosfaatbindend vermogen wordt de verhouding 0.86. Voor de beschrijving van het totale fosfaatbindend vermogen van gronden als functie van het $Al_{ox} + Fe_{ox}$ zal statistisch gezien een lineaire vergelijking met intercept gebruikt moeten worden.

- Uit bijlage 5a en 5b blijkt verder dat het concentratie effect boven de 50 ppm P is gering, omdat het fosfaatbindend vermogen evenredig is met de vierde machtswortel van de concentratie (par. 4.3).

- Ook het tijds effect na 1 jaar is vrij gering, met name bij extrapolatie met de Elovich vergelijking. Dit volgt uit de sterk dempende werking van de natuurlijke logaritme van de tijd op het fosfaatbindend vermogen (par. 4.2). In geringere mate treedt treedt dit effect ook op bij de "modified Freundlich" vergelijking. Het verschil tussen de tijdsextrapolatie gebaseerd op de Elovich vergelijking (29a; bijlage 5a) en de "modified Freundlich" vergelijking (29b; bijlage 5b) is groot, hetgeen te verwachten was (zie par. 4.2). Op grond van deze laboratoriumgegevens (en extrapolatie) is het niet mogelijk om aan te geven welke vergelijking voor het bepalen van het totaal fosfaatbindend vermogen gebruikt moet worden. Hiervoor zullen eerst lange termijnproeven uitgevoerd moeten worden tot minimaal 1 jaar.

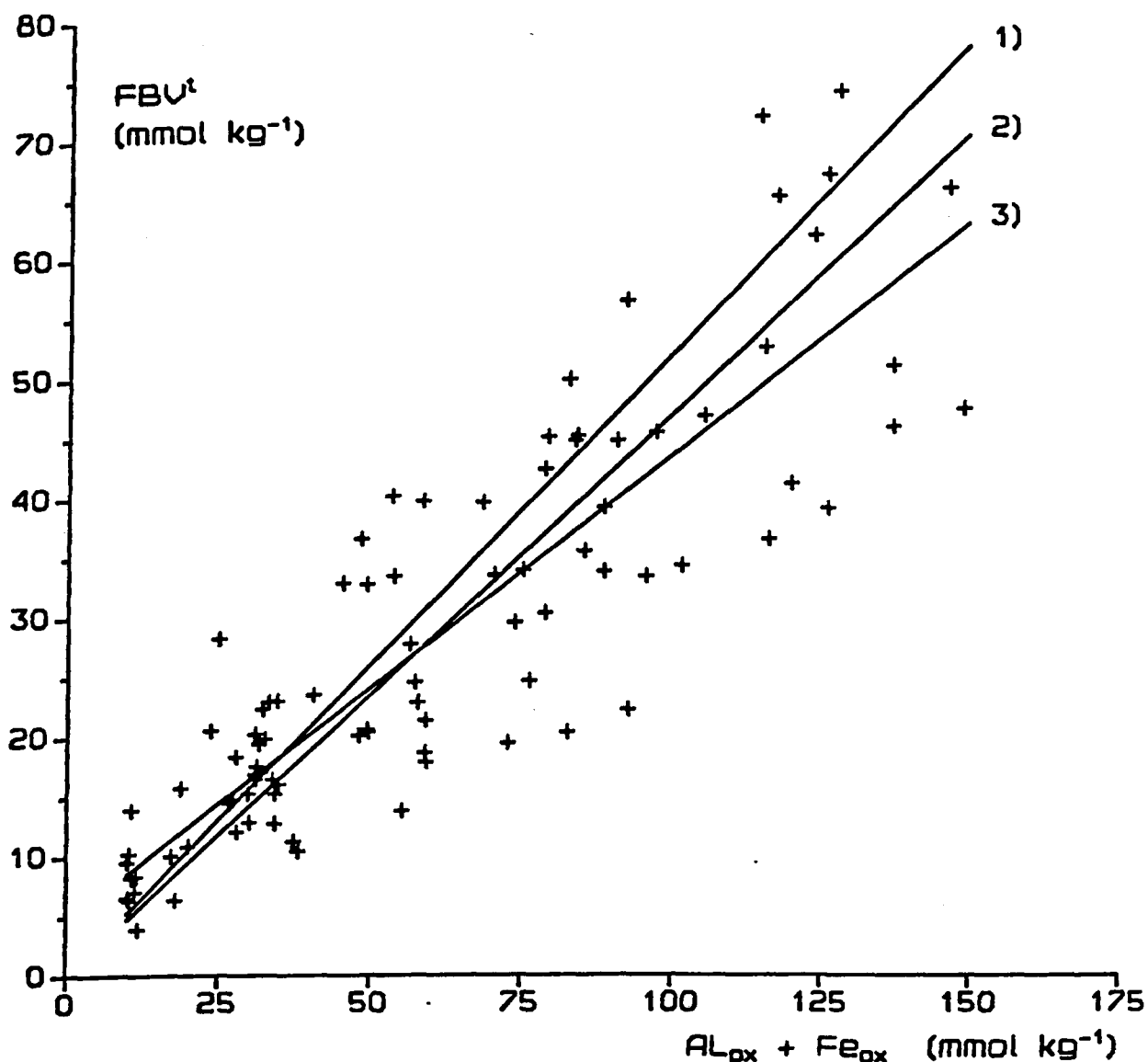
Het verschil tussen beide extrapolaties wordt verder geïllustreerd door de figuren 1 en 2. Hierbij is het fosfaatbindend vermogen, bij een reaktietijd van 5 jaar en een concentratie van 90 ppm P, uitgezet tegen het in oxalaat-extraheerbaar aluminium en ijzer voor resp. extrapolatie met de "modified Freundlich" vergelijking en de "Freundlich-Elovich" vergelijking. van het Al- en Fe-gehalte voor het beschrijven van het fosfaatbindend vermogen als functie van het Al- en Fe-gehalte.

De hier gevonden waarden kunnen vergeleken worden met de in het veld gemeten waarden en met de in de literatuur vermelde waarden.

Beek (1979) vond voor enkele gronden verhoudingsgetallen (totaal fosfaatbindend vermogen gedeeld door $Al_{ox} + Fe_{ox}$) die varieerden tussen 0.3 en 0.4, gemeten bij concentraties tussen 10.2 en 16.4 ppm P. Lexmond et al (1982) vonden voor monsters uit de bovengrond (0 - 20 cm.) bij $c = 155$ ppm P en $t = 249$ dagen, verhoudingsgetallen tussen 0.44 en 1 met een gemiddelde verhouding van 0.61. Voor de ondergrond (30 - 50 cm) werd bij dezelfde reaktietijd en een

Fig. 1

Totaal fosfaatbindend vermogen, bij een geextrapoleerde reaktietijd (5 jaar) en concentratie (90 ppm P), als functie van oxalaat-extraheerbaar aluminium (Al_{ox}) en ijzer (Fe_{ox})



%s = procentuele standaardafwijking

V^2 = percentage verklaarde variantie

extrapolatie via 'modified Freundlich' vergelijking

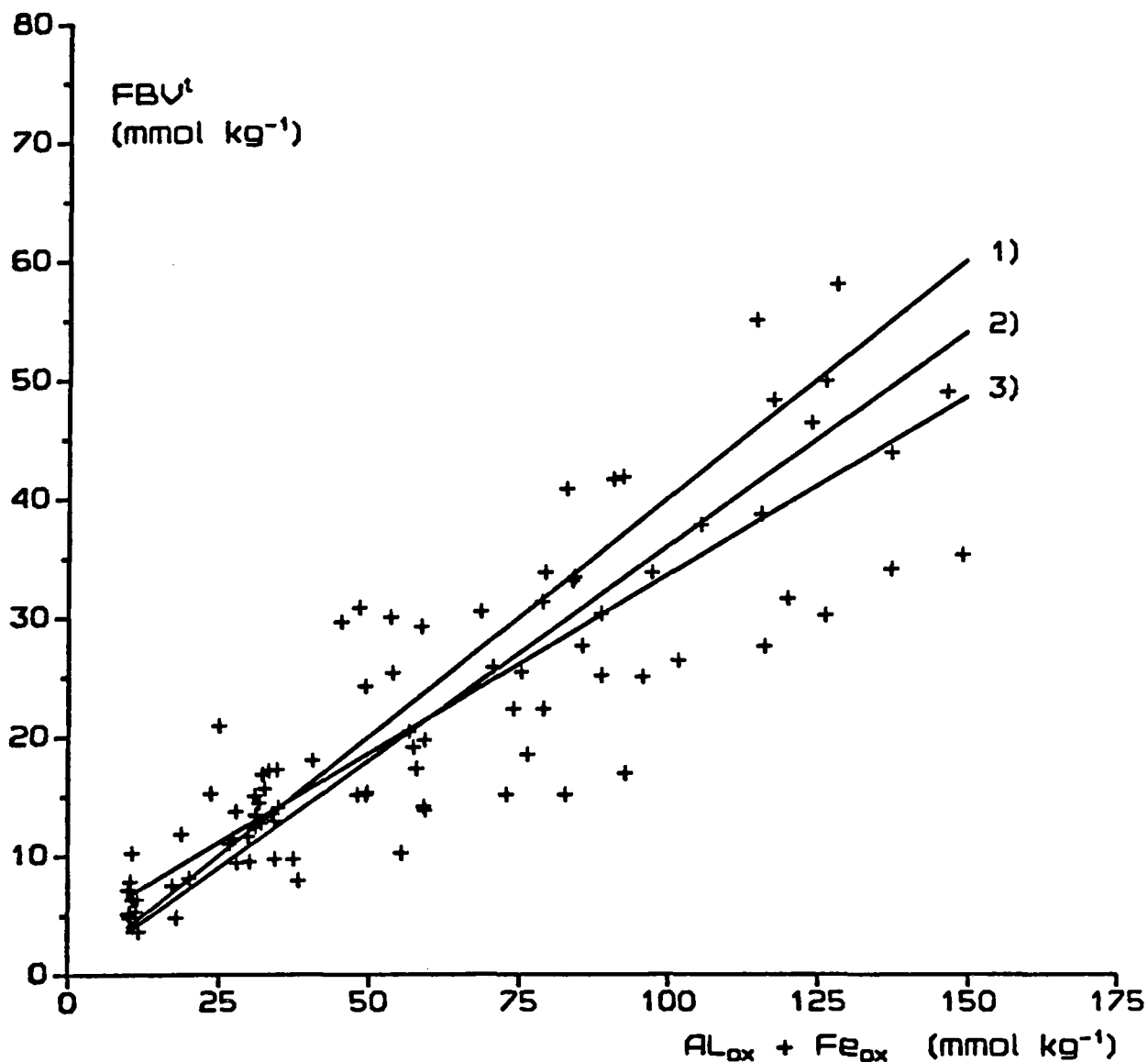
1) $0.52 \times (AL_{ox} + Fe_{ox})$ (%s = 36.3) (middeling)

2) $0.47 \times (AL_{ox} + Fe_{ox})$ (V^2 = 73.8) (lin. regressie)

3) $4.6 + 0.39 \times (AL_{ox} + Fe_{ox})$ (V^2 = 78.6) (lin. regressie)

Fig. 2

Totaal fosfaatbindend vermogen, bij een geextrapoleerde reaktietijd (5 jaar) en concentratie (90 ppm P), als functie van oxalaat-extraheerbaar aluminium (Al_{ox}) en ijzer (Fe_{ox})



$\%s$ = procentuele standaardafwijking

V^2 = percentage verklaarde variantie

extrapolatie via "Freundlich-Elovich" vergelijking

1) $0.40 \propto (AL_{ox} + Fe_{ox})$ ($\%s = 35.5$) (middeling)

2) $0.36 \propto (AL_{ox} + Fe_{ox})$ ($V^2 = 73.5$) (lin. regressie)

3) $3.6 + 0.30 \propto (AL_{ox} + Fe_{ox})$ ($V^2 = 78.3$) (lin. regressie)

concentratie van 15.5 ppm P een gemiddeld verhoudingsgetal gevonden van 0.34.

Lexmond et al (1985) vonden in de provincie Gelderland in de bovengrond van hoogbelaste percelen, waarvan ook de nog beschikbare hoeveelheid fosfaat-bindend vermogen bepaald werd, $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ -verhoudingsgetallen van 0.5 ± 0.1 bij een concentratie van 3 mmol P/l (Dit is de maximale concentratie die gemeten werd bij bemesting met varkensdrijfmest).

De hoge verhoudingen, die soms in de bovengrond van hoog belaste percelen gevonden worden, kunnen echter ook veroorzaakt worden door fosfaatneerslag bij continue overbemesting. In het transportmodel (hoofdstuk 3) is aangenomen dat het fosfaat direct aan het maaiveld neerslaat, indien de fosfaatgift groter is dan de hoeveelheid die in het netto-neerslagoverschot (NN) op kan lossen tot de bufferconcentratie (c_{buf}). Daarbij werd aangenomen dat de wateropname aan het maaiveld plaatsvond. Deze aanname heeft voor het transportmodel geen effect, omdat daarmee de fosfaatverzadigingsdiepte in de loop van de tijd voor verschillende bodemeenheden in verschillende landbouwgebieden (varierend in belasting) berekend wordt (zie hfst. 5). Hierbij speelt de plaats waar fosfaatneerslag optreedt (aan het maaiveld, in de bouwvoor of over de gehele bewortelingsdiepte) geen rol. In werkelijkheid zal bij overbemesting echter niet alleen fosfaatneerslag aan het maaiveld plaatsvinden, maar ook over een grotere diepte (de wortelzone) ten gevolge van fluxverandering door wateropname. In bijlage 1 is uitgewerkt hoe de fosfaatneerslag, in de bovengrond, verdeeld wordt ten gevolge van fluxverandering als aangenomen wordt dat de wateropname lineair afneemt met de diepte. Hieruit blijkt dat in de bovenste 50 cm per jaar gemiddeld 0.8 mmol P per kg kan neerslaan. Met name in de Gelderse Vallei, waar de laatste 10 jaar veel overproductie (gemiddeld ca. 1250 kg P_2O_5 per ha maisland per jaar; Breeuwsma en Schoumans, 1986) is geweest, kan deze fosfaatprecipitatie optreden. Bij de bepaling van de hoeveelheid fosfaat die in de bovengrond aanwezig is (P_{ox}), wordt geen onderscheid gemaakt in gesorbeerd fosfaat en gepre-

cipiteerd fosfaat (Schoumans en Koning, 1985). Deze totale hoeveelheid fosfaat die gemeten wordt kan hierdoor tot hoge $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ -verhoudingen in de bovengrond leiden, indien hiervoor niet gecorrigeerd wordt.

In bijlage 7 zijn een aantal monsters opgenomen uit gronden van hoogbelaste percelen van 2 proefboerderijen waarop 11 jaar lang 300 ton runderdrijfmest is gebracht. Deze fosfaatgift (ca. 495 kg P_2O_5 per ha per jaar) kan jaarlijks oplossen in het netto neerslag overschot, indien een bufferconcentratie van 90 ppm wordt aangenomen. Uit het verloop van de verhouding $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ met de diepte kan worden afgeleid dat niet alleen de bouwvoor (0-20 cm) met fosfaat verzadigd was maar ook lagen beneden de bouwvoor tot ca. 30 cm. De gronden zijn enkeerdgronden met daaronder vaak een podzolprofiel. In de monsters werd geen calciumfosfaat neerslag gevonden (de hoeveelheid uitwisselbaar calcium was gelijk aan de totale hoeveelheid Ca die in verdund zuur oploste). Er was in dit geval dus geen sprake van oververzadiging. Bij monsternamen bezaten de monsters uit de bovengrond een gemiddelde $P_{ox}/(Al+Fe)_{ox}$ -verhouding van 0.44 (± 0.01). Indien wordt aan genomen dat de grond gedurende de helft van het jaar met fosfaat gereageerd heeft (de fosfaatconcentratie fluctueert sterk over het jaar) zou deze gemiddelde verhouding overeen moeten komen met een reaktietijd van ongeveer 5 jaar. Door het vaststellen van een reaktietijd, waarbij het "pseudo-sorptie-maximum" optreedt. De "Freundlich-Elovich" extrapolatie geeft bij 5 jaar en 90 ppm P een gemiddelde verhouding van 0.40, terwijl bij de "modified Freundlich" onder gelijke omstandigheden de waarde 0.52 geeft. Uiteraard is het altijd mogelijk (hetzij met de "modified Freundlich" vergelijking, hetzij met de "Freundlich-Elovich" vergelijking) de in het veld gevonden waarden te schatten door de extrapolatietijd te variëren (met randvoorwaarde t is kleiner dan 11 jaar).

Op grond van bovenstaande wordt niet duidelijk welke van de twee extrapolaties het beste gebruikt kan worden om de veldsituatie te berekenen. Het ver-

schil tussen de gemeten en voorspelde waarde is 10 à 20 procent. Uiteraard wordt dit verschil mede bepaald door de gekozen extrapolatietijd en bufferconcentratie.

5. Toepassing van het model op regionale schaal

Het fosfaattransportmodel vormt een onderdeel van een rekenmodel waarmee een schatting van de fosfaatverzadigingsgraad en de fosfaatuitspoeling op regionaal niveau kan worden gemaakt (computermodel FOSVERM, FOSVERzadigd Maisareaal). De tijdsduur waarin uitspoeling optreedt, wordt daartoe bepaald op basis van de mestoverschotverdeling in de loop van de tijd en het fosfaatbindend vermogen van de bodemtypen die voorkomen. Als zodanig is dit rekenmodel toegepast op de zandgebieden in Nederland (gebieden met intensieve veehouderij).

Bij de berekening van de mestoverschotproduktie, in de loop van de tijd, is het zandgebied opgesplitst in landbouwgebieden, omdat de mestoverschotproducties per landbouwgebied sterk verschillen. De mestoverschotten per landbouwgebied per jaar zijn vervolgens verdeeld over het aanwezige maisareaal van dat jaar. Er werd vanuit gegaan dat maispercelen niet veranderden qua bodemgebruik aangezien het maisareaal sterk is toegenomen in de tijd. Het verloop van het maisareaal en de mestoverschotproduktie is ingebracht op basis van gegevens van het CBS tot 1983. Van 1983 tot 1986 werd het maisoppervlak en de mestproduktie constant verondersteld.

Het fosfaatbindend vermogen van de bodemtypen is berekend op basis van de gehalten aan $Al_{ox} + Fe_{ox}$ in de verschillende horizonten tot aan de diepte die maximaal met fosfaat verzadigd mag raken. Deze verzadigingsdiepte kan een vaste diepte zijn of een diepte afhankelijk van de grondwaterstand, waarop de verschillende bodemeenheden voorkomen. De verdeling van de bodemtypen met de bijbehorende grondwatertrappen, die volgens de topografische kaart in het landbouwgebied onder het bouwland voorkwamen, werd geacht ook de verdeling te zijn onder de maispercelen.

Om het effect van een (gefaseerde) fosfaatnorm vanaf 1986 te kunnen doorrekenen, is vanaf dit tijdstip de fosfaatbemesting per landbouwgebied variabel in te voeren in het rekenmodel. Het fosfaattransportmodel berekent per bodemeenheid per jaar de gemiddelde fosfaatverzadigingsdiepte. Indien de verzadigingsdiepte dat jaar dieper is dan de opgegeven maximale verzadigingsdiepte wordt het maisoppervlak, dat deze bodemeenheid dat jaar vertegenwoordigt, opgeteld bij het totale verzadigde oppervlak van dat jaar.

De resultaten van dit onderzoek zijn beschreven in "Ophoping en uitspoeling van fosfaat in de bodem van mestoverschotgebieden" door Breeuwsma en Schoumans (1986).

LITERATUUR

- Atkinson, R.J., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1972. Kinetics of heterogeneous reactions : derivation of an Elovich equation. Proc. R. Soc. A., Vol. 324 : 247-255.
- Barrow, N.J., 1979. The description of phosphate adsorption curves. Journal of Soil Science, Vol. 29 : 447-462.
- Barrow, N.J., 1983. On the reversibility of phosphate sorption by soils. Journal of Soil Science, Vol. 34 : 751-758.
- Barrow, N.J., 1983. A mechanism model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. Journal of Soil Science, Vol. 34 : 733-750.
- Barrow, N.J. and T.C. Shaw, 1975. The slow reaction between soil and anions : 5. Effects of period of prior contact on the desorption of phosphate from soils. Soil Science, Vol. 119 : 311-320.
- Beek, J., 1979. Phosphate retention by soil in relation to waste disposal. Dissertatie Landbouwniversiteit, Wageningen.
- Beek, J. en W.H. van Riemsdijk, 1979. Interaction of orthophosphate ions with soil. Uit : Soil Chemistry. B. Physico-chemical models. Ed. G.H. Bolt, 1979. Elsevier, Amsterdam.
- Berghuys-van Dijk, J.T., 1981. FOS.FOR een model ter beschrijving van het gedrag van fosfaat uit varkensdrijfmest in de bodem. Doctoraalverslag bodemhygiene, Landbouwniversiteit, Wageningen.
- Blanchar, R.W. en G.K. Stearman, 1985. Prediction of Phosphate sorption in soils from regular solid-solution theory. Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 49 : 578-583.

- Bolan, N.S., N.J. Barrow, A.M. Posner 1985. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminium hydroxides. *Journal of Soil Science*, Vol. 36 : 187-197.
- Bolt, G.H., 1979. *Soil Chemistry. B. Physico-chemical models*. Elsevier, Amsterdam.
- Bolt, G.H. and M.G.M. Bruggenwert, 1978. *Soil Chemistry A. Basic Elements*. Elsevier, Amsterdam.
- Borggaard, O.K., 1983. The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *Journal of Soil Science* Vol. 34 : 333-341.
- Bovy, M.W.L. en K. Wieringa, 1986. *Landbouw en eutrofiering*. Instituut voor milieu en systeem Analyse (IMSA) rapport, 69 pp.
- Breeuwsma, A., 1973. Adsorption of ions on hematite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dissertatie Landbouwuniversiteit, Wageningen, 123 pp.
- Breeuwsma, A., 1984. De fosfaathuishouding van zandgronden in relatie tot de waterkwaliteit. Stichting voor Bodemkartering, rapport nr. 1840, 19 pp.
- Breeuwsma, A., 1984b. Bodemverontreiniging en bodemkartering : nieuwe wijn in oude zakken? In : *Bodem en Landschap kwalitatief en kwantitatief bekeken*, Pudoc, Wageningen, 56-66.
- Breeuwsma, A. en O.F. Schoumans, 1986. Ophoping en uitspoeling van fosfaat in de bodem van mestoverschotgebieden. Stichting voor Bodemkartering, rapport nr. 1866.
- Chien, S.H., W.R. Clayton and G.H. McClellan, 1980. Kinetics of Dissolution of phosphate rocks in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J*, Vol. 44 : 260-264.
- Chien, S.H., W.R. Clayton, 1980. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Sci. Soc. Am J*. Vol. 44 : 265-268.
- Drecht, G. van, 1982. Verticaal transport van opgeloste stoffen in de onverzadigde zone. RIVM rapport, 32 pp.

- Drecht, G. van, 1983. Simulatie van het verticale, niet-stationaire transport van water en een daarin opgeloste stof in de grond. Rid-mededeling, 56 pp.
- Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel, 1985. Sorption of Cadmium on Hydrous Ferric Oxide at high Sorbate/Sorbent Ratios : Equilibrium, Kinetics, and Modelling. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 112 : 588-598
- Elkhatib, E.A., O.L. Bennet and R.J. Wright, 1984. Kinetics of arsenite sorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J, Vol. 48 : 758-762.
- Farley, Kevin J., David A. Dzombak and Francois M.M. Morel, 1984. A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 106 : 226-242.
- Fried, J.J. and M.A. Combarous, 1971. Dispersion in porous media. Adv. Hydrosci, Vol. 7 : 169-282.
- Gaudet, J.P., H. Jegat, G. Vachaud and P.J. Wierenga, 1977. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. Soil Sci. Soc. Am. J, Vol. 44 : 665-671.
- Goudriaan, J., 1973. Dispersion in simulation models of population growth and salt in the soil. Neth. J. agric. Sci, Vol. 21 : 269-281.
- Groot, W.T. de, 1981. Het gedrag van fosfaat bij duininfiltratie. H₂O, 7 : 152-158.
- Haan, F.A.M. de and P.J. Zwerman, 1978. Pollution in soil. Uit : Soil Chemistry. A. Basic Elements. Eds. G.H. Bolt And M.G.M. Bruggenwert. Elsevier, Amsterdam.
- Haan, F.A.M. de, 1980. Bodemaantasting en bodembescherming. Vakgroep bodemkunde en bemestingsleer, Landbouwniversiteit, Wageningen.
- Kafkafi, U., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1967. Desorption of phosphate from kaolinite. Soil Sci. Soc. Am. Proc, Vol. 31 : 348-353.
- Korzilius, E en A. Breeuwsma, 1983. Het fosfaatbindend vermogen van zandgronden. Stichting voor Bodemkartering, rapport nr. 1745, 57 pp.

- Kuo, S. and E.G. Lotse, 1972. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. Soil Sci. Soc. Am. Proc, Vol. 36 : 725-729.
- Kuo, S. and E.G. Lotse, 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. Soil Science, Vol. 116, : 400-406.
- Kurtz, T., E.E. DeTurk and R.H. Bray, 1946. Phosphate Adsorption by Illinois Soils. Soil Science, Vol. 61 : 111-124.
- Lanen, H.A.J., 1984. Verblijftijd van water in de onverzadigde zone van zandgronden in gebieden met diepe grondwaterspiegels. H₂O 17 : 9-16.
- Lexmond, Th. M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1982. Fosfaat en koper in de bodem in gebieden met intensieve veehouderij.
Bodembeschermingsreeks nr. 9, vroegere min. Volksgezondheid en Milieuhygiene, Staatsuitgeverij, 159 pp.
- Lexmond, Th. M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1985. Variatie in het fosfaatbindend vermogen van de bodem, geïllustreerd met waarnemingen in de provincie Gelderland. Bedrijfsontwikkeling, 1985, nr. 5 : 180-184.
- Madrid, L. and P. de Arambarri, 1985. Adsorption of phosphate by two iron oxides in relation to their porosity. Journal of Soil Science, Vol. 36 : 523-530.
- Montgomery, D.C. and E.A. Peck, 1982. Measures of model adequacy to linear regression analysis. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Nagarajah, S., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1968. Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. Soil Sci. Soc. Am. Proc, Vol. 32 : 507-510.
- Oudendag, D, O.F. Schoumans en A. Breeuwsma, 1984. Vereenvoudigingen in de bepaling van het fosfaatbindend vermogen. Stichting voor Bodemkartering, rapport nr. 1849, 55 pp.
- Perkins, T.K. O.C. Johnston, 1963. A review of diffusion and dispersion in porous media. Soc. Petr. Eng. J. 3 : 70-84.

- Raats, P.A.C., P. de Willigen and R.G. Gerritse, 1982. Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils.
- I. Physico-Mathematical Model. Agric. Environm. : 149-160.
- Raats, P.A.C., P. de Willigen and R.G. Gerritse, 1982. Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils.
- II. Computer simulation. Agric. Environm. : 161-174.
- Raats, P.A.C., P. de Willigen and R.G. Gerritse, 1982. 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. : 175-185.
- Remson, I., G.M. Hornbergen and F.J. Molz, 1971. Finite-difference methods applied to transient-flow problems. Numerical Methods in Subsurface Hydrology : 63-121.
- Riemsdijk, W.H. van, 1979. Reaction mechanism of phosphate with $Al(OH)_3$ and a sandy soil. Dissertatie, Landbouwniversiteit, Wageningen.
- Riemsdijk, W.H. van, J. Lyklema, 1980. The reaction of phosphate with aluminium hydroxide in relation with phosphate bonding in soil. Colloids and Surface : 33-44.
- Riemsdijk, W.H. van, J. Lyklema, 1980. Reaction of phosphate with gibbsite ($Al(OH)_3$) beyond the adsorption maximum. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 76 : 55-66.
- Riemsdijk, W.H. van, Th. M. Lexmond and F.A.M. de Haan, 1983. Fosfaat en kopertoestand van de cultuurgrond in de provincie Gelderland. Rapport Sectie Bodenhygiene en Bodemverontreiniging, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwniversiteit, Wageningen, 75 pp.
- Riemsdijk, W.H. van, Th. M. Lexmond and F.A.M. de Haan 1983. Risico van fosfaatuitspoeling bij hoge mestdoseringen op pleistocene zandgronden. Bedrijfsontwikkeling 14 : 669-674.

- Riemsdijk, W.H. van. S.E.A.T.M. van der Zee, Th. M. Lexmond en F.A.M. de Haan, 1985. Fosfaatbelasting van de bodem in het Dommeldal. Bedrijfsontwikkeling : 175-179.
- Rose, D.A. and J.B. Passioura, 1971. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. Soil Science, Vol. 111 : 252-257.
- Ryden J.C., J.R. McLaughlin and J.K. Syers, 1977. Time-dependent sorption of phosphate by soils and hydrous ferric oxides. Journal of Soil Science, Vol. 28 : 585-595.
- Schoumans, O.F. en R.A. Koning, 1985. Vergelijking van de fosfaat-schudmethode met de fosfato-statmethode. Stichting voor Bodemkartering, rapport nr. 1867, 32 pp.
- Schroder, J., 1984. De invloed van grote giften runderdrijfmest op de groei, opbrengst en kwaliteit van snijmais en op de bodemvruchtbaarheid en waterverontreiniging; Cranendonck-Maarheze 1974-1982. Rapport PAGV, 98 pp.
- Stuanes, A.O. and C.G. Enfield, 1984. Prediction of phosphate movement through some selected soils. J. Environm. Qual. 13 : 317-320.
- Verhagen, J.H.G., 1982. Dispersie van fosfaten in de grond. Nota 58. Laboratorium voor hydraulica en afvoerhydrology, Landbouwuniversiteit, Wageningen, 16 pp.
- Werkgroep Fosfaten uit de Landbouw, 1985. De fosfaatbelasting van het oppervlaktewater vanuit de landbouw. Rapport van de ministeries van VROM, L&V en V&W.
- Zoetelief, J., 1985. De fosfaatbelasting van het oppervlaktewater vanuit de landbouw. Bedrijfsontwikkeling : 205-210.

Bijlage 1

Fosfaatprecipitatie als functie van de belasting, wateropname, gewasonttrekking en de diepte.

In het fosfaatmodel treedt neerslag op als de netto fosfaatgift (fosfaatgift vermindert met de gewasonttrekking) groter is dan $J^V_{c_{buf}}$, waarbij voor J^V het netto neerslag overschot is gekozen. Dit betekent voor het transportmodel dat het fosfaat direct in de bovengrond neerslaat. Dit is een sterk vereenvoudigde weergave, omdat pas voorbij de wortelzone J^V gelijk is aan het netto neerslag overschot. Totaan de diepte van de wortelzone is J^V een functie van de diepte ($J^V(x)$). Dit betekent dat fosfaat ook zal neerslaan als functie van de diepte. Met behulp van een eenvoudig model is de fosfaatophoping door precipitatie als functie van de diepte te beschrijven.

Hydrologische processen

We definiëren :

N	= regenval	(m ³ /ha*jr)
E _i	= interceptie verdamping	(m ³ /ha*jr)
I	= infiltratie aan het maaiveld	(m ³ /ha*jr)
TWO	= totale wateropname in de wortelzone	(m ³ /ha*jr)
WO(x)	= wateropname op diepte x	(m ³ /ha*jr*m)
WO(X)	= wateropname tot diepte x	(m ³ /ha*jr)
J ^V (x)	= de flux op diepte x	(m ³ /ha*jr)
NN	= netto neerslagoverschot	(m ³ /ha*jr)
DWZ	= dikte van de wortelzone	(m)

Algemeen geldt :

$$I = N - E_i \quad (1)$$

$$NN = I - TWO \quad (2)$$

$$WO(X) = \int_0^x WO(x) \, dx \quad (3)$$

$$J^V(x) = I - WO(x) \quad (4)$$

Indien de wateropname lineair met de diepte afneemt, geldt vanaf het maaiveld tot aan de wortelzone :

$$WO(x) = c (DWZ - x) \quad (5) \quad \text{en}$$

$$TWO = \int_0^{DWZ} WO(x) \, dx = \int_0^{DWZ} c (DWZ - x) \, dx = \left[c DWZ x - 1/2 c x^2 \right]_0^{DWZ}$$

$$\Rightarrow TWO = 1/2 c DWZ^2 \quad (6)$$

(6) gesubstitueerd in (5) levert :

Wateropname op diepte x

$$WO(x) = 2 \frac{TWO}{DWZ} \left(1 - \frac{x}{DWZ} \right) \quad (7)$$

$$\text{met } WO(0) = 2 TWO/DWZ$$

$$\text{en } WO(DWZ) = 0$$

Wateropname tot diepte x wordt dan (vgl. 3)

$$WO(X) = 2 \frac{TWO}{DWZ} x - TWO \left(\frac{x}{DWZ} \right)^2 \quad (8)$$

$$\text{met } TWO(0) = 0$$

$$\text{en } TWO(DWZ) = TWO$$

De flux op diepte x wordt :

$$J^V(x) = I - TWO(x) = I - 2 \frac{TWO}{DWZ} x + TWO \left(\frac{x}{DWZ} \right)^2 \quad (9)$$

met $J^V(0) = I$

en $J^V(DWZ) = I - TWO = NN$

Chemische processen

We definiëren :

NG	= netto fosfaatgift	(kg P_2O_5 /ha*j)
BG	= bruto fosfaatgift	(kg P_2O_5 /ha*j)
TOP	= totale ophoping aan fosfaat	(kg P_2O_5 /ha*j)
TGO	= totale gewasonttrekking in de wortelzone	(kg P_2O_5 /ha*j)
OP(x)	= ophoping aan fosfaat op diepte x	(kg P_2O_5 /ha*j*m)
OP(X)	= ophoping aan fosfaat tot diepte x	(kg P_2O_5 /ha*j)

Algemeen geldt :

$$\frac{d(S + \theta c)}{dt} = - \frac{dJ^V_c}{dx} + \frac{dQ}{dx} \quad (10)$$

Aannamen :

- verzadigde grond

$$\frac{d(S + \theta c)}{dt} = 0 \quad (11)$$

- concentratie is constant (bufferconcentratie)

$$\frac{dJ^V_c}{dx} = c_{buf} \frac{dJ^V}{dx} \quad (12)$$

Er zijn twee mogelijkheden voor de gewasonttrekking n.l. :

A) Gewasonttrekking is geen functie van de diepte.

B) Gewasonttrekking is een functie van de diepte.

ad A) Gewasonttrekking is geen functie van de diepte.

- de gewasonttrekking wordt verdisconteerd in de netto fosfaatgift.

$$NG = BG - TGO \quad (\text{kg } P_2O_5/\text{ha} \cdot \text{j}) \quad (13)$$

- de produktieterm bestaat alleen uit ophoping

$$Q(x) = - OP(x) \quad (14)$$

Indien (11), (12), (14) gesubstitueerd worden in (10) :

$$OP(x) = - \frac{dJ^V(x)}{dx} * c_{buf} \quad (15)$$

Vergelijking (9) gedifferentieerd levert :

$$\frac{dJ^V}{dx} = -2 \frac{TWO}{DWZ} + \frac{2 TWO}{DWZ^2} x \quad (16)$$

(16) in (15) ingevuld levert de ophoping op diepte x :

$$OP(x) = - c_{buf} \frac{dJ^V}{dx} = \frac{2 TWO}{DWZ} \left(1 - \frac{x}{DWZ} \right) c_{buf} \quad (17)$$

$$\text{met } OP(0) = 2 \frac{TWO}{DWZ} c_{buf}$$

$$\text{en } OP(DWZ) = 0$$

De ophoping tot diepte x wordt nu :

$$OP(x) = NG - J^V(x) c_{buf} \quad (18)$$

$$= NG - (I - WO(x)) c_{buf} \quad (19)$$

$$= NG - I c_{fos} + WO(x) c_{buf} \quad (20)$$

$$\text{met } OP(0) = NG - I c_{buf}$$

$$\text{met } OP(DWZ) = NG - (I - TWO) c_{buf} = NG - NN c_{buf}$$

ad B) Gewasonttrekking is een functie van de diepte.

Tot nu toe is de gewasonttrekking verdisconteerd in de netto fosfaatgift. Om een beter beeld te krijgen van de fosfaatneerslag als functie van de diepte moet men ook rekening houden met de gewasonttrekking als functie van de diepte ($GO(x)$).

We definiëren :

$GO(x)$ = gewasonttrekking op diepte x (kg P_2O_5 /ha*j*m)

$GO(X)$ = gewasonttrekking tot diepte x (kg P_2O_5 /ha*j)

$NOP(x)$ = netto ophoping aan fosfaat op diepte x (kg P_2O_5 /ha*j*m)

$NOP(X)$ = netto ophoping aan fosfaat tot diepte x (kg P_2O_5 /ha*j)

Stel dat de gewasopname lineair afneemt met de diepte dan geldt vanaf het maaiveld tot aan de wortelzone :

$$GO(x) = c (DWZ - x) \quad (21) \quad \text{en}$$

$$TGO = \int_0^{DWZ} GO(x) dx = \int_0^{DWZ} c (DWZ - x) dx = \left[c DWZ x - \frac{1}{2} c x^2 \right]_0^{DWZ}$$

$$\Rightarrow TGO = \frac{1}{2} c DWZ^2 \quad (22)$$

(22) gesubstitueerd in (21) levert :

Gewasonttrekking op diepte x

$$GO(x) = \frac{2 TGO}{DWZ} \left(1 - \frac{x}{DWZ} \right) \quad (23)$$

$$\text{met } WO(0) = 2 TGO/DWZ$$

$$\text{en } WO(DWZ) = 0$$

Gewasonttrekking tot diepte x wordt :

$$GO(X) = \int_0^{DWZ} GO(x) dx = \frac{2 TGO}{DWZ} x - TGO \left(\frac{x}{DWZ} \right)^2 \quad (24)$$

$$\text{met } TGO(0) = 0$$

$$\text{en } TGO(DWZ) = TGO$$

Netto ophoping van fosfaat (ophoping verminderd met gewasonttrekking) op diepte x wordt :

$$NOP(x) = OP(x) - GO(x) =$$

$$= 2 \frac{TWO}{DWZ} \left(1 - \frac{x}{DWZ} \right) c_{buf} - 2 \frac{TGO}{DWZ} \left(1 - \frac{x}{DWZ} \right) \quad (25)$$

$$\text{met } NOP(0) = \frac{2}{DWZ} (TWO c_{buf} - TGO)$$

$$\text{en } NOP(DWZ) = 0$$

Netto ophoping van fosfaat tot diepte x wordt :

$$NOP(X) = OP(X) - GO(X)$$

$$= BG - J^V c_{buf} - GO(X)$$

$$= BG - (I - WO(X)) c_{buf} - GO(X) \quad (26)$$

$$\text{met } NOP(0) = BG - I c_{buf}$$

$$\text{en } NOP(DWZ) = BG - (I - TWO) c_{buf} - TGO = BG - NN c_{buf} - TGO$$

Netto ophoping van fosfaat t.g.v. de fluxverandering over een dikte

$X_2 - X_1$ wordt dan :

$$NOP(X_2) - NOP(X_1) = [WO(X_2) - WO(X_1)] c_{buf} - [GO(X_2) - GO(X_1)]$$

met

$$NOP(DWZ) - NOP(0) = (I - NN) c_{buf} - TGO$$

Toepassing

De ophoping in het profiel t.g.v. de fluxverandering kan b.v. per 10 cm uitgerekend worden.

$$\begin{aligned}\text{Stel :} \quad \text{DWZ} &= 1.0 \text{ (m)} & : \quad I &= 6000 \text{ (m}^3\text{/ha*jr)} \\ \text{Two} &= 3000 \text{ (m}^3\text{/ha*jr)} & : \quad \text{NN} &= 3000 \text{ (m}^3\text{/ha*jr)} \\ c_{\text{buf}} &= 3.0 \text{ (mmol P/l)} = 3.0 * 10^3 \text{ (mmol P/m}^3\text{)} \\ \text{TGO} &= 75 \text{ (kg P}_2\text{O}_5\text{/ha*j)} = 1.056 * 10^6 \text{ (mmol P/ha*jr)} \\ \text{dichtheid} &= 1500 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

diepte	$\text{NOP}(X_2) - \text{NOP}(X_1)$
cm	(mmol P/kg*j)
0-10	1.0062
10-20	0.9003
20-30	0.7944
30-40	0.6885
40-50	0.5825
50-60	0.4766
60-70	0.3707
70-80	0.2648
80-90	0.1589
90-100	0.0530
	gemiddeld :
	0.530

= netto ophoping tot DWZ

= $\text{NOP}(\text{DWZ}) - \text{NOP}(0)$

= $(I - \text{NN}) c_{\text{buf}} - \text{TGO}$

= $(6000 - 3000) * 3.0 * 10^3 - 1.056 * 10^6$

= $9 * 10^6 - 1.056 * 10^6$

= $7.944 * 10^6 \text{ (mmol P/ha*jr)}$

= $0.530 \text{ (mmol P/kg*jr)}$

Bijlage 2

Het fosfaatbindend vermogen als functie van de reactietijd ($c = 50$ ppm P) voor
3 profielen van podzolgronden (Naar Korzilius en Breeuwsma, 1983).

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{lu} ^b	FBV _{5u} ^b	FBV _{1d} ^b	FBV _{7d} ^b	FBV _{28d} ^b	a	v ²	m	v ²
mmol/kg grond												
10206	A ₁	18.1	1.3	0.6	2.0	1.8	3.0	4.2	0.177	83.8	0.224	69.6
10209	B _{2h1}	84.4	2.5	7.6	12.1	13.4	14.2	17.0	0.070	62.1	0.079	56.5
10210	B _{2h2}	127.2	3.9	12.3	16.1	21.1	22.8	22.7	0.088	84.4	0.095	81.0
10211	B ₂₂	428.9	7.9	18.9	24.0	32.7	40.7	45.6	0.133	99.2	0.139	97.4
10212	B ₃	248.1	3.5	16.3	17.3	27.8	30.7	34.4	0.120	90.9	0.125	88.0
10213	C ₁₁	58.5	1.4	6.2	7.5	9.9	11.0	13.8	0.118	96.1	0.119	97.0
10214	C ₁₁	30.7	0.8	4.2	5.5	7.3	8.7	8.5	0.106	90.3	0.113	87.5
10239	A ₂	10.3	0.7	1.1	1.7	2.3	2.1	2.3	0.089	64.8	0.101	62.3
10240	A ₂	26.8	1.1	2.7	2.1	3.7	4.4	4.1	0.093	61.1	0.096	53.8
10241	B ₂₁	106.5	2.3	11.7	11.6	13.5	16.8	19.9	0.090	87.9	0.087	90.4
10242	B ₂₂	139.8	2.2	9.4	15.2	20.0	24.4	25.8	0.136	95.7	0.151	87.9
10243	B ₂₂	102.6	1.1	10.1	11.4	16.2	17.6	21.1	0.112	94.8	0.115	94.1
10244	B ₃₁	65.3	0.8	4.6	7.2	9.3	12.3	12.7	0.142	96.7	0.156	91.2
10245	B ₃₂	41.5	0.7	3.5	5.4	6.9	9.3	8.7	0.131	89.1	0.144	85.9
10248	C	28.8	1.5	6.1	7.6	9.6	10.3	10.6	0.081	89.5	0.085	86.0
10272	B ₁	37.0	7.0	3.2	5.4	6.3	6.5	8.9	0.125	86.8	0.133	82.4
10273	B ₂	88.1	7.0	6.3	9.2	13.5	14.1	15.4	0.120	88.2	0.133	82.7
10274	B ₃	125.3	7.5	7.2	11.6	15.8	15.4	19.7	0.125	87.2	0.137	81.5
10275	B ₃	105.7	6.9	7.6	9.6	12.7	15.2	18.3	0.130	98.9	0.134	98.6
10276	C	72.1	3.7	5.4	6.8	10.3	11.8	14.2	0.143	97.7	0.150	96.1
10277	C	35.7	1.8	3.1	5.8	7.3	7.6	9.7	0.136	89.7	0.153	80.1
10278	B _{2t}	31.0	1.8	5.8	7.7	9.2	8.7	11.7	0.089	80.0	0.091	80.6
10279	C _g	15.2	1.8	1.7	3.4	4.1	4.1	6.3	0.153	82.9	0.168	79.0

a = $1/\ln(k_1 k_2)$ (richtingscoefficient in de Elovich vergelijking)

m = macht uit de "modified Freundlich" vergelijking

v² = percentage verklaarde variantie

Bijlage 3

Het fosfaatbindend vermogen als functie van de fosfaatconcentratie (t = 1 dag)

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV ₂₅ ^b	FBV ₅₀ ^b	FBV ₇₅ ^b	FBV ₁₀₀ ^b	n	v ²
mmol/kg grond									
10271	A ₁	33.6	5.3	6.7	7.3	8.0	8.4	0.585	99.1
10206	A ₁	8.3	0.5	1.4	1.6	2.0	2.3	0.503	92.6
11162	A ₁ ^b	37.7	7.9	11.8	12.4	13.5	13.5	0.286	90.4
10240	A ₂	16.7	0.2	3.1	3.6	4.0	4.7	0.301	93.2
11163	A ₂ ^b	43.2	8.0	12.9	13.6	14.2	14.5	0.208	99.5
11387	B ₂	74.7	5.1	13.4	16.9	17.8	17.4	0.301	76.1
10243	B ₂₂	79.7	0.5	6.6	7.4	8.4	9.2	0.255	95.9
11260	B ₂₁	75.1	1.6	13.4	14.4	16.1	18.2	0.237	86.3
11164	B ₂ ^b	80.3	9.0	16.5	17.0	17.8	18.9	0.190	84.5
11388	B ₃	48.5	1.8	7.8	9.1	10.6	10.5	0.292	92.5
11165	B ₃ ^b	119.9	8.0	19.5	19.8	21.6	22.9	0.186	75.9
11389	C	33.8	0.7	5.5	6.1	7.2	7.5	0.264	93.3
11241	C	29.7	1.6	5.0	5.6	6.1	6.3	0.240	99.1
11685	C	5.0	0.8	3.0	3.1	3.5	3.6	0.185	82.6
11264	C	26.8	1.2	6.6	7.1	7.3	8.3	0.175	78.1
11684	C	8.7	0.7	3.2	3.3	3.6	3.9	0.173	80.0
11166	C	73.4	3.8	13.0	13.6	13.9	14.4	0.098	96.9
11686	G	4.9	1.0	3.1	3.2	3.2	3.4	0.082	66.1

n = macht-waarde van de Freundlich vergelijking

v² = percentage verklaarde variantie

Bijlage 4

Het totale fosfaatbindend vermogen als functie van de concentratie en de reaktietijd voor A, B en C horizonten van podzol- en eerdgronden.

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{1d,50} ^t	FBV _{5j,90} ^{t 1)}	FBV _{5j,90} ^{t 2)}

mmol/kg grond						
11923	C ₁₁ g	10.1	0.5	3.5	7.1	9.5
11086	C ₁₁ g	10.2	1.4	3.1	5.1	6.5
11277	CG	10.4	0.9	2.7	4.8	6.3
12092	G	10.4	1.5	4.4	7.8	10.2
11078	C ₁₁ g	10.7	0.4	4.9	10.2	13.9
11920	C ₁₁ g	10.8	1.3	3.6	6.3	6.2
11276	C ₁₂ g	11.3	0.7	2.8	5.3	7.0
12090	G	11.5	0.8	3.3	6.3	8.3
10206	A ₁	11.8	2.7	3.1	3.6	3.9
11910	D ₂	17.3	0.7	3.8	7.5	10.0
11259	A ₁	18.0	0.6	2.5	4.8	6.3
12019	B ₂ ^b	18.8	1.3	6.1	11.8	15.7
10240	A ₂	20.1	0.9	4.2	8.1	10.8
10278	B ₂ ^t	23.7	1.0	7.5	15.2	20.5
10248	C ₁	25.0	1.7	10.5	20.9	28.2
11848	C ₁₄ g	26.8	1.8	6.0	11.0	14.4
11253	A ₂	27.4	2.4	6.5	11.4	14.7
10247	BC	27.9	1.5	7.1	13.7	18.3
10215	C ₁₂	28.0	2.4	5.6	9.4	12.0
10214	C ₁₁	29.9	2.0	6.4	11.6	15.2
11275	C ₁₁ g	30.1	0.5	4.6	9.5	12.8
11264	C	31.0	1.0	7.4	15.0	20.2
11380	C ₁₃ g	31.1	4.2	8.4	13.4	16.8
10277	C ₁₂	31.1	1.7	6.6	12.4	16.4

1) = extrapolatie m.b.v. vergelijking 29a ("Freundlich-Elovich" vergelijking)

2) = extrapolatie m.b.v. vergelijking 29b ("modified Freundlich" vergelijking)

vervolg

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{1d,50} ^t	FBV _{5j,90} ^t	FBV _{5j,90} ^t
---------	-----	-----------------------	-----------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

mmol/kg grond

11379	C _{12g}	31.3	1.9	7.1	13.3	17.5
11143	C _{1g}	31.7	1.1	7.2	14.4	19.4
11248	D	32.0	1.1	6.4	12.7	17.0
11847	C _{13g}	32.3	2.2	8.9	16.8	22.3
11422	C _{12g}	32.6	4.5	9.6	15.6	19.8
11102	C _{13g}	33.3	1.6	8.7	17.1	22.9
10272	B ₂₁	33.9	5.9	9.4	13.5	16.4
12015	A _p	34.3	6.8	9.6	12.9	15.2
10246	B ₃₃	34.3	1.6	5.3	9.7	12.7
12088	D ₁	34.7	1.7	8.8	17.2	23.0
11085	A _p	34.9	8.8	11.2	14.0	16.0
10245	B ₃₂	38.2	1.1	4.2	7.9	10.4
11669	C ₁₁	40.6	3.4	10.1	18.0	23.5
11702	AC _b	45.4	20.6	24.7	29.6	32.9
11003	C _{12g}	48.1	1.8	7.9	15.1	20.1
11922	A _p	48.4	15.3	22.4	30.8	36.6
11100	C _{11g}	49.4	1.5	11.9	24.2	32.8
11123	C _{11g}	49.5	0.5	7.2	15.1	20.6
11257	C ₁	49.7	1.5	7.8	15.3	20.4
11103	C _{14g}	53.6	2.9	15.3	30.0	40.2
11670	C ₁₂	53.9	3.7	13.6	25.3	33.5
10244	B ₃₁	55.4	0.6	5.0	10.2	13.8
11263	B ₃₂	56.6	1.0	9.9	20.4	27.8
11237	A ₁	57.4	4.2	11.0	19.1	24.6

vervolg

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{1d,50} ^t	FBV _{5j,90} ^t	FBV _{5j,90} ^t
---------	-----	-----------------------	-----------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

mmol/kg grond

10213	C ₁₁	57.9	2.2	9.1	17.3	22.9
11101	C _{12g}	58.7	1.0	13.9	29.2	39.8
11027	C _{11g}	59.1	1.9	7.5	14.1	18.7
11919	A _{pg}	59.2	15.1	17.2	19.7	21.4
11002	C _{11g}	59.3	2.9	7.9	13.8	17.9
11131		68.6	6.0	17.2	30.5	39.7
11678	C _{12g}	70.6	5.0	14.5	25.8	33.6
10276	C ₁₁	72.9	3.3	8.7	15.1	19.5
11238	B ₂₁	74.0	3.1	11.9	22.3	29.6
10209	B _{2h1}	75.3	2.7	13.1	25.4	33.0
11256	B ₃	76.4	1.9	9.5	18.5	24.7
10241	B ₂₁	78.9	1.6	15.2	31.3	42.5
11008	D _{2g}	79.0	0.9	10.7	22.3	30.4
11668	B ₃	79.4	3.4	17.3	33.8	45.2
10243	B ₂₂	82.7	0.9	7.4	15.1	20.4
11378	A _p	82.9	16.3	27.5	40.8	50.0
11262	B ₃₁	83.9	1.9	16.2	33.1	44.9
11260	B ₂₁	84.3	1.7	16.2	33.4	45.3
10273	B ₂₂	85.5	6.4	16.1	27.6	35.6
11679	C _{13g}	88.8	6.5	17.4	30.3	39.3
11240	B ₃	88.8	1.7	12.4	25.1	33.9
11026	A _{1pg}	90.9	32.6	36.7	41.6	44.9
11261	B ₂₂	92.5	2.5	20.5	41.8	56.6
10232	B ₂	92.9	2.5	9.1	16.9	22.3
11239	B ₂₂	95.8	2.5	12.8	25.0	33.5
10229	B ₂₂	97.4	2.3	16.7	33.8	45.6
10274	B ₃₁	101.8	5.2	14.9	26.4	34.4

vervolg

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{1d,50} ^t	FBV _{5j,90} ^t	FBV _{5j,90} ^t
---------	-----	-----------------------	-----------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

mmol/kg grond

11142	A _p	105.6	13.6	24.7	37.8	47.0
11667	B ₂	115.0	9.6	30.4	55.0	72.1
10242	B ₂₂	115.8	1.6	18.6	38.7	52.7
10223	B ₃	116.4	3.8	14.7	27.6	36.6
10219	B ₂ ^h	117.9	2.9	23.7	48.3	65.4
11077	AC	120.2	5.8	17.6	31.6	41.3
11132	A ₁ ^{gb}	124.1	4.7	23.8	46.4	62.1
10210	B ₂ ^h ₂	126.4	3.8	24.9	49.9	67.2
10275	B ₃₂	126.4	6.4	17.3	30.2	39.2
11099	A _p	128.3	15.0	34.7	58.0	74.2
11676	A _{pg}	137.4	24.7	33.5	43.9	51.2
11247	B ₃	137.4	2.2	16.8	34.1	46.1
10220	B ₂ ^h	146.7	3.6	24.4	49.0	66.1
11133	C ₁₁ ^g	149.2	2.5	17.5	35.3	47.6

Bijlage 5a

De coëfficiënten voor de bepaling van het totaal fosfaatbindend vermogen als functie van $Al_{ox} + Fe_{ox}$ volgens drie methoden n.l. lineaire regressie met intercept, zonder intercept en middeling.

(extrapolatie via vgl. 29a; "Freundlich-Elovich" vergelijking)

methode 1 : lineaire regressie met intercept.

conc. (ppm)	50			90			150		
tijd	a_1	a_2	v^2	a_1	a_2	v^2	a_1	a_2	v^2
1 dag	2.0	0.17	(68.2)	2.2	0.19	(71.3)	2.4	0.20	(73.6)
1 jaar	2.9	0.25	(76.7)	3.2	0.28	(77.8)	3.6	0.31	(78.4)
5 jaar	3.2	0.27	(77.5)	3.6	0.30	(78.3)	3.9	0.33	(78.6)

methode 2 : lineaire regressie zonder intercept.

conc. (ppm)	50		90		150	
tijd	a	v^2	a	v^2	a	v^2
1 dag	0.20	(64.2)	0.22	(66.9)	0.24	(69.1)
1 jaar	0.29	(72.0)	0.33	(73.0)	0.37	(73.5)
5 jaar	0.32	(72.7)	0.36	(73.5)	0.40	(73.8)

methode 3 : middeling.

conc. (ppm)	50		90		150	
tijd	a	%s	a	%s	a	%s
1 dag	0.22	(39.0)	0.25	(37.5)	0.27	(36.6)
1 jaar	0.33	(35.6)	0.37	(35.5)	0.41	(35.6)
5 jaar	0.36	(35.5)	0.40	(35.5)	0.45	(35.8)

v^2 : percentage verklaarde variantie

%s : procentuele standaardafwijking

Bijlage 5b

De coëfficiënten voor de bepaling van het totaal fosfaatbindend vermogen als functie van $Al_{ox} + Fe_{ox}$ volgens drie methoden n.l. lineaire regressie met intercept, zonder intercept en middeling

(extrapolatie via vgl. 29b; "modified Freundlich" vergelijking)

methode 1 : lineaire regressie met intercept.

conc. (ppm)	50			90			150		
tijd	a_1	a_2	v^2	a_1	a_2	v^2	a_1	a_2	v^2
1 dag	2.0	0.17	(68.2)	2.2	0.19	(71.3)	2.4	0.20	(73.6)
1 jaar	3.4	0.29	(78.2)	3.9	0.33	(78.6)	4.3	0.37	(78.6)
5 jaar	4.1	0.35	(78.6)	4.6	0.39	(78.6)	5.2	0.44	(78.3)

methode 2 : lineaire regressie zonder intercept.

conc. (ppm)	50		90		150	
tijd	a	v^2	a	v^2	a	v^2
1 dag	0.20	(64.2)	0.22	(66.9)	0.24	(69.1)
1 jaar	0.35	(73.4)	0.40	(73.7)	0.44	(73.8)
5 jaar	0.41	(73.7)	0.47	(73.8)	0.52	(73.5)

methode 3 : middeling.

conc. (ppm)	50		90		150	
tijd	a	%s	a	%s	a	%s
1 dag	0.22	(39.0)	0.25	(37.5)	0.27	(36.6)
1 jaar	0.39	(35.5)	0.44	(35.7)	0.49	(36.0)
5 jaar	0.46	(35.8)	0.52	(36.3)	0.58	(36.7)

v^2 : percentage verklaarde variantie

%s : procentuele standaardafwijking

Bijlage 6

Het totale fosfaatbindend vermogen van monsters met een laag AL- en Fe-gehalte.

monster	hor	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}	FBV _{ld,50} ^t
		mmol/kg grond		
11703	C ₁₁	7.8	3.4 (0.44) ¹	6.2 (0.89)
11706	G	6.2	3.1 (0.50)	5.6 (0.90)
10207	A ₂	4.6	2.2 (0.48)	3.7 (0.80)
11028	C ₁₃	8.4	1.3 (0.15)	5.1 (0.61)
11134	C ₁₂	4.9	1.3 (0.27)	3.5 (0.71)
11144	D	7.5	0.9 (0.12)	3.4 (0.45)

1) Verhouding met AL_{ox} + Fe_{ox}

Bijlage 7

Het fosfaatgehalte in hoogbelaste percelen.

monster	diepte	(AL+Fe) _{ox}	P _{ox}
	cm	mmol/kg grond	
12632	0 - 20	66.2	27.6 (0.42) ¹
12633	20 - 25	65.2	28.4 (0.44)
12634	25 - 30	62.4	27.8 (0.44)
12645	0 - 20	59.5	26.9 (0.45)
12646	20 - 25	57.7	26.5 (0.46)
12647	25 - 30	58.3	24.8 (0.43)
12658	0 - 20	52.1	23.1 (0.44)
12659	20 - 25	54.7	23.3 (0.43)
12660	25 - 30	51.7	22.1 (0.43)
12748	0 - 10	48.9	22.0 (0.45)
12749	10 - 20	50.9	24.4 (0.48)
12750	20 - 25	58.7	26.1 (0.44)
12762	0 - 10	48.0	21.6 (0.45)
12763	10 - 20	48.9	22.3 (0.46)
12764	20 - 25	57.4	25.4 (0.44)
12765	25 - 30	51.2	21.7 (0.42)
12776	0 - 10	53.0	23.3 (0.44)
12777	10 - 20	55.0	24.2 (0.44)
12778	20 - 25	51.7	23.1 (0.43)

1) Verhouding met AL_{ox} + Fe_{ox}

