



FACULTEIT BIO-INGENIEURSWETENSCHAPPEN

**Afbakening van de fosfaatverzadigde  
gebieden in Vlaanderen op basis van een  
kritische fosfaatverzadigingsgraad van 35%**

**(VLM/MESTBANK/TWOL2006/MB2006/5)**

**Finaal rapport - deel 1b, protocol-evaluatie**

Dr. ir. J. Salomez, ir. S. De Bolle, Prof. Em. Dr. ir. G. Hofman & Prof. Dr. ir. S. De Neve

Onderzoeksgroep Bodemvruchtbaarheid en Nutriëntenbeheer

Vakgroep Bodembeheer en bodemhygiëne

# 1 Fosfaat in de bodem

Fosfaat dat in landbouwbodems accumuleert, hoopt zich voornamelijk op onder minerale vorm (70-90%) (Lexmond et al., 1982). Anorganisch fosfaat wordt in de bodem vooral vastgelegd aan aluminium- en ijzer(hydr)oxiden en/of kalk, al dan niet geassocieerd met organische stof of kleimineralen. Naarmate de fosfaatophoping toeneemt, neemt de snelheid waarmee fosfaat gebonden kan worden af, waardoor de fosfaatconcentratie in de bodemoplossing stijgt en de kans op uitspoeling toeneemt.

Een deel van het minerale fosfaat ( $P_{ox}$ ) dat in de bodem is opgehoopt, is in staat om relatief gemakkelijk weer in oplossing te gaan. Dit is de fractie 'geadsorbeerd fosfaat' en wordt aangeduid met  $Q$ . Het evenwicht dat bestaat tussen de anorganische fosfaatconcentratie (ortho-P) in de bodemoplossing ( $C$ ) en het geadsorbeerd fosfaat ( $Q$ ) kan beschreven worden met behulp van volgende Langmuirvergelijking:

$$Q = \frac{K C Q_m}{1 + K C}$$

$Q$  = geadsorbeerde hoeveelheid fosfaat ( $\text{mmol P kg}^{-1}$ )

$K = k_a/k_d$  = Langmuiradsorptieconstante ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )

$k_a, k_d$  = adsorptie en desorptiesnelheidscoëfficiënt

$C$  = fosforconcentratie ( $\text{mol m}^{-3}$ )

$Q_m$  = adsorptiemaximum ( $\text{mmol P kg}^{-1}$ )

Voor kalkarme zandgronden is gevonden dat de  $Q_m$ -waarde gerelateerd is aan het gehalte aan (microkristallijne) aluminium- en ijzer(hydr)oxiden (Van der Zee et al., 1990a, b). Deze reactieve fractie aluminium en ijzer kan geëxtraheerd worden met een ammonium-oxalaat-oxaalzuur extractie:

$$Q_m = \beta (Al_{ox} + Fe_{ox})$$

Van der Zee et al. (1990a, b) hebben voor kalkarme zandgronden vastgesteld dat deze  $K$ -waarde varieert van 10-100  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$  en de  $\beta$ -waarde varieert van 0.1 tot 0.2. In het protocol fosfaatverzadigde kalkarme zandgronden wordt resp. een waarde van 35 en 1/6 gehanteerd.

Een aanzienlijk deel van het minerale fosfaat wordt in de bodem sterk gebonden en gaat relatief slecht in oplossing. Dit is de fractie van het minerale fosfaat dat in de microkristallijne bodemdeeltjes, zoals amorfe aluminium en ijzer(hydr)oxiden, is gediffundeerd en binnenin is vastgelegd (fosfaatabsorptie). Deze hoeveelheid gebonden fosfaat wordt aangeduid met  $S$ .

Voor kalkarme zandgronden blijkt dat de maximale hoeveelheid geabsorbeerd fosfaat ( $S_m$ ) eveneens afhankelijk is van het ammoniumoxalaat-oxaalzuurextraheerbaar Al- en Fe-gehalte (Van der Zee, 1988; Schoumans, 1995). In situaties met hoge fosfaatconcentraties ( $3 \text{ mol m}^{-3}$  bv. na langjarige hoge organische mestgiften) kan  $S_m$  ruwweg geschat worden uit:

$$S_m = \tau (Al_{ox} + Fe_{ox})$$

De totale hoeveelheid mineraal fosfaat die in de bodem wordt vastgelegd, wordt aangeduid als  $F$ , nl. de hoeveelheid gesorbeerd fosfaat. Voor de maximale hoeveelheid die in kalkarme zandgronden gemiddeld kan worden vastgelegd geldt:

$$F_m = Q_m + S_m = \alpha (Al_{ox} + Fe_{ox}) = 0.5 (Al + Fe)_{ox}$$

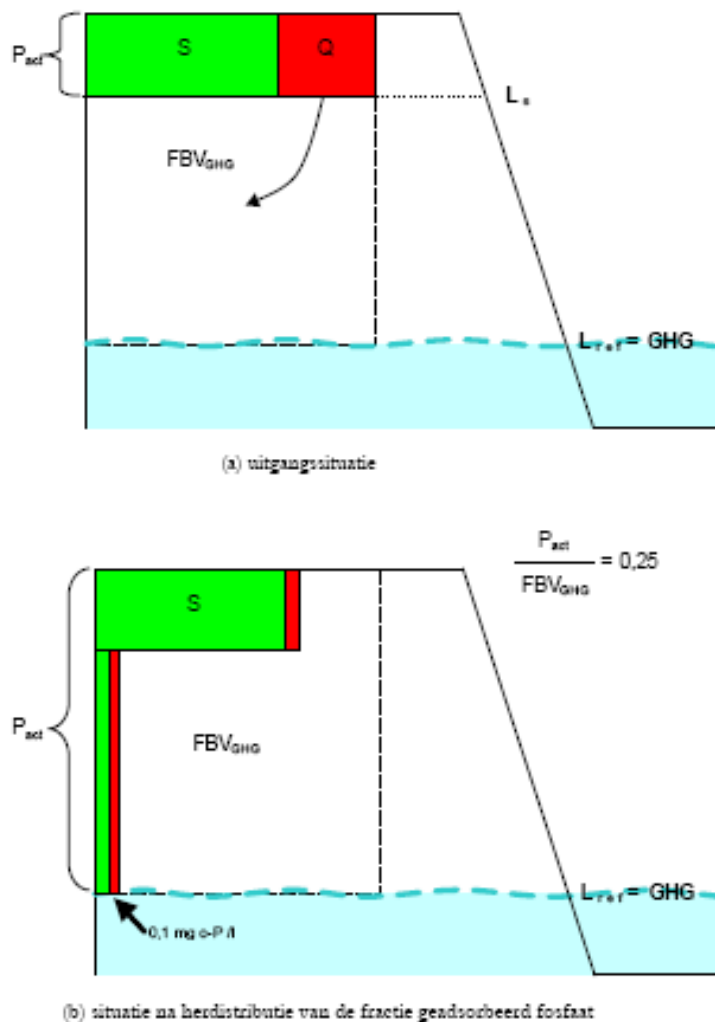
## 2 Fosfaatverzadigde kalkarme zandgrond

Bij de afleiding van de definitie van fosfaatverzadigde grond is verondersteld dat het mineraal fosfaat dat in bodemdeeltjes gediffundeerd is ( $S$ ), zodanig langzaam in oplossing gaat dat deze buiten beschouwing kan worden gelaten bij het berekenen van de maximaal toelaatbare fosfaatconcentratie die mag uitspoelen.

Ondanks de hoge fosfaatoverschotten die in het verleden zijn opgetreden, wordt fosfaat grotendeels in de bovengrond van de bodem opgehoopt. Dit wordt veroorzaakt door de hoge fosfaatbindingscapaciteit van de bodem. Echter, lang voordat de bodem geheel met fosfaat verzadigd is, worden reeds verhoogde P-concentraties in het grondwater aangetroffen. Indien een bodem helemaal geen fosfaat meer vastlegt, kunnen na bemesting minerale fosfaatconcentraties worden aangetroffen die kunnen oplopen van  $10$  tot  $150 \text{ mg P L}^{-1}$  (Van der Zee et al., 1990a). Bij definitie wordt van een fosfaatverzadigde kalkarme zandgrond gesproken wanneer een fosfaatconcentratie van  $0.1 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$  in het bovenste grondwater overschreden wordt. Het bovenste grondwater wordt hierbij gedefinieerd als de gemiddeld hoogste

grondwaterstand (GHG). Bij deze gronden is er sprake van een risico op fosfaatuitspoeling die op termijn ontstaat naar het bovenste grondwater en daarmee naar het oppervlaktewater.

Voor het afleiden van de kritieke fosfaatverzadigingsgraad van een bodem is als concept gehanteerd dat door het vrijkomen van de fractie mobiel mineraal fosfaat (Q) uit de bovengrond (maaiveld tot op een diepte  $L_s$ ) er voldoende bindingscapaciteit is in de ondergrond ( $L_s - L_{ref}$ ) om deze mobiele fractie in de ondergrond vast te leggen en wel zodanig dat de fosfaatconcentratie van  $0.1 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$  op referentiediepte  $L_{ref}$  op termijn niet mag worden overschreden (Figuur 1).



**Figuur 1.** Schematische weergave van de definitie van een fosfaatverzadigde grond. (a) situatie na het opladen en (b) situatie na distributie van de fractie mobiel gebonden fosfaat. Bij een grenswaarde van  $PVG = 25\%$  wordt op termijn een waarde van  $0.1 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$  in het bovenste grondwater (GHG) aangetroffen (Schoumans, 2004)

Op basis van de fosfaatsorptie- en desorptiekinetiek in kalkarme zandgronden is afgeleid dat sprake is van een fosfaatverzadigde zandgrond indien:

$$\frac{P_{\text{act}}}{\text{FBV}_{\text{tot}}} \geq \frac{(\alpha/\beta) C_p K}{1 + (\alpha/\beta) C_p K}$$

$P_{\text{act}}$  = actuele fosfaatophoping in de laag 0 tot  $L_{\text{ref}}$  (kg P ha<sup>-1</sup>)

$\text{FBV}_{\text{tot}}$  = totaal fosfaatbindend vermogen in de laag 0 tot  $L_{\text{ref}}$  (kg P ha<sup>-1</sup>)

$\alpha$  = maximale fosfaatsorptiecoëfficiënt (=  $F_m / (\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}}$ ) (-)

$\beta$  = maximale fosfaatdesorptiecoëfficiënt (=  $Q_m / (\text{Al} + \text{Fe})_{\text{ox}}$ ) (-)

$C_p$  = maximaal toelaatbare ortho-P concentratie (mol P m<sup>-3</sup>)

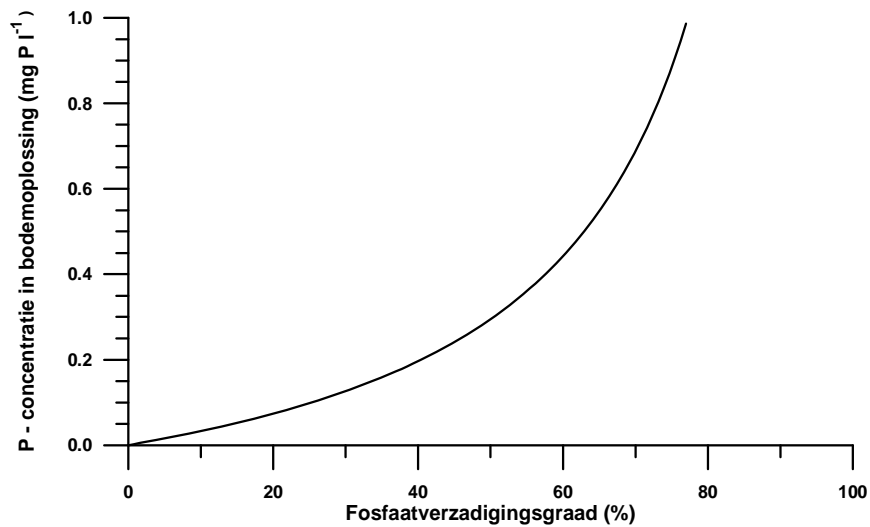
$K$  = Langmuiradsorptieconstante (m<sup>3</sup> [mol P]<sup>-1</sup>)

Als referentiediepte ( $L_{\text{ref}}$ ) wordt de gemiddeld hoogste grondwaterstand geadviseerd en als maximaal toelaatbare fosfaatconcentratie 0.1 mg ortho-P L<sup>-1</sup>. Uitgaande van een  $K$  waarde = 35 m<sup>3</sup> (mol P)<sup>-1</sup>,  $\alpha = 0.5$  en  $\beta = 1/6$  bedraagt de kritieke fosfaatverzadigingsgraad van de bodem 25%. Concreet betekent dit dat op termijn een fosfaatconcentratie op GHG-niveau zal worden aangetroffen die boven de 0.1 mg ortho P L<sup>-1</sup> zal liggen indien in kalkarme zandgronden de fosfaatbindingscapaciteit van de bodem tot aan de GHG voor meer dan 25% verbruikt is.

De mate waarin de fosfaatvastleggingscapaciteit van een laag (maaiveld tot aan de GHG) is verbruikt, wordt fosfaatverzadigingsgraad (FVG) genoemd en is als volgt gedefinieerd:

$$\text{FVG} = \frac{P_{\text{act}}}{\text{FBV}_{\text{tot}}} \times 100 (\%)$$

Het theoretisch verband tussen de fosfaatverzadigingsgraad en het  $P_{\text{ox}}$ -gehalte van de bodemoplossing wordt gegeven in Figuur 2.



**Figuur 2. Theoretisch verband tussen de fosfaatverzadigingsgraad en het Pox-gehalte van de bodemoplossing**

Indien dit verband gerelateerd wordt aan de in Vlaanderen geldende normen voor ortho-fosfaatconcentraties in stilstaand ( $0.05 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$ ) of stromend water ( $0.3 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$ ) (Bijlage 2.3.1 Vlarem II), dan zou dit overeenstemmen met een P-verzadigingsgraad van 14, respectievelijk 50%.

Voor Vlaanderen werd eertijds de waarde van  $0.3 \text{ mg totaal-P L}^{-1}$  gehanteerd ( $\approx 0.2 \text{ mg ortho-P L}^{-1}$ ), hetgeen overeenstemt met een P-verzadigingsgraad van 40%.

### 3 Evaluatie van het protocol fosfaatverzadigde gronden

Het protocol fosfaatverzadigde gronden werd uitgewerkt voor kalkarme zandgronden ( $\text{pH-H}_2\text{O} < 6.5-7$ ) en dit protocol wordt voor deze bodems aanzien als een goede maat voor het voorspellen van de ecologische impact van een langdurige (over-)dosering met fosfaat (Zhang et al., 2005). Een literatuurscreening (Web of Science - 75 hits) bevestigde dat het gebruik van de ammoniumoxalaat-oxaalzuurextractieprocedure en overeenkomstige bepaling van Al, Fe en P algemeen aanzien wordt als een goede procedure en onder diverse omstandigheden goede voorspellende resultaten oplevert.

Voor niet-kalkarme (zand-)gronden kan in principe onderstaande vergelijking blijvend gehanteerd worden:

$$\frac{P_{\text{act}}}{\text{FBV}_{\text{tot}}} \geq \frac{(\frac{\alpha}{\beta}) C_p K}{1 + (\frac{\alpha}{\beta}) C_p K}$$

Daarbij dienen echter zowel de randvoorwaarden ( $C_p$  en  $L_{\text{ref}}$ ) als de fosfaat-bodemkarakteristieken (zoals  $\text{FBV}_{\text{tot}}$ ,  $K$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  of direct het quotiënt van  $\alpha$  en  $\beta$ ) van de verschillende bodemsoorten bekend te zijn, indien voor andere bodemsoorten een kritieke waarde voor FVG moet worden berekend, gelijk aan de methodiek die voor kalkarme zandgronden is gehanteerd.

Wat betreft de maximum toelaatbare ortho-P concentratie ( $C_p$ ) kan deze in principe gelijk gesteld worden met deze voor zure zandgronden, tenzij de natuurlijke achtergrondconcentraties reeds hoger liggen dan  $0.1 \text{ mg o-P L}^{-1}$ .

Als referentiediepte ( $L_{\text{ref}}$ ) kan in principe altijd voor de GHG worden gekozen, alhoewel dit criterium voor gedraineerde gebieden niet echt logisch is. Bij gedraineerde gebieden zou het beter zijn om de draandiepte te hanteren, omdat de fosfaatbelasting van het oppervlaktewater grotendeels via dit buizenstelsel plaatsvindt. Aangezien informatie over het al dan niet gedraineerd zijn van velden en de diepte waarop de drains gelegen zijn niet beschikbaar is, is de GHG op dit ogenblik nog altijd de beste referentiediepte. Bij gebrek aan bestaande gegevens over de GHG werd geopteerd voor een diepte van 90 cm, hetgeen wellicht tamelijk goed overeensteemt met de GHG-stand in de Vlaamse zandstreek

Naast de uitgangspunten ( $C_p$  en  $L_{ref}$ ) dienen ook de relevante fosfaatsorptie en -desorptieparameters voor de verschillende grondsoorten bekend te zijn. Het betreft de sorptieparameters  $FBV_{tot}$  en  $\alpha$  en de desorptieparameters  $\beta$  en  $K$ . In niet-kalkarme gronden kunnen dezelfde relaties gehanteerd worden als voor de kalkarme zandgronden. Indien echter kalk aanwezig is, zal deze kalk de fosfaatsorptie en -desorptie beïnvloeden en zullen andere relaties noodzakelijk zijn. Op dit ogenblik zijn deze relaties, voor zover bekend, niet uitgewerkt voor Vlaamse bodems.

Naast het protocol, waarbij in hoofdzaak sorptie en desorptie betrokken zijn, worden in de literatuur voor andere bodems ook nog een aantal andere processen beschreven die eveneens aanleiding kunnen geven tot P-verliezen, waardoor enkel het inschatten van de fosfaatverzadigingsgraad het totale P-verlies onderschat. Deze processen worden hierna kort samengevat:

- Colloïdale P-verliezen:

In tegenstelling tot het protocol hebben Heathwaite et al. (2005) aangetoond dat fosfor in de bodem ook verloren kan gaan onder colloïdale vorm, i.e. gebonden aan partikels. Of colloïden al dan niet in de bodem vrijgesteld zullen worden, hangt daarbij in hoofdzaak af van de basenverzadiging van de bodem, m.a.w. hoe hoger de pH, hoe minder colloïden zullen vrijgesteld worden en hoe minder fosfor op die manier verloren zal gaan;

Bij de bepaling van de hoeveelheid P in water, wordt meestal gebruik gemaakt van een 0.45  $\mu\text{m}$ -zeef, waarbij dan aangenomen wordt dat alle colloïden weerhouden worden op de zeef. In hetzelfde artikel wordt echter aangetoond dat colloïden duidelijk kleinere afmetingen kunnen hebben. De aan deze colloïden geadsorbeerde P wordt met de klassieke Murphy & Riley-methode (Murphy & Riley, 1962) echter niet bepaald, waardoor de hoeveelheid P in drainwater vaak onderschat wordt.

In tegenstelling tot opgeloste fosfor, werd vastgesteld dat colloïdale fosfor vlugger diffundeert doorheen de bodem. Dit heeft te maken met het feit dat colloïden niet in de kleinste bodemporiën weerhouden worden en de preferentiële pathways en macroporiënstructuur volgen.



- Oxidatie-reductie-reacties

Oxido-reductie is één van de belangrijkste mechanismen in bodems die ofwel onderhevig zijn aan sterk schommelende watertafels ofwel gedurende langere tijd onder water (komen te) staan (wetlands; winterperiode; ...). Studies hebben enerzijds aangetoond dat zoetwater wetlands een belangrijke sink kunnen zijn voor fosfor (vb. Richardson, 1995; Uusi-Kämpää et al., 2001), maar anderzijds hebben andere studies aangetoond dat in overstromde velden een belangrijke hoeveelheid fosfor vrijgesteld kan worden (vb. Martin et al., 1997; Turner & Haygarth, 2001; Schenker et al., 2005). Dit duidt erop dat de bodemcondities een belangrijke rol spelen. Bodems gedragen zich in hoofdzaak als een sink wanneer belangrijke hoeveelheden organisch materiaal opgestapeld worden in de bodem (vb. bij veenvorming). Daarbij is er co-precipitatie van Ca, Fe en Al. Vrijstelling van fosfor daarentegen wordt geassocieerd met reductie en het in oplossing gaan van Fe-P-mineralen of het oplossen van ijzerhydroxiden, waarbij dan de geadsorbeerde fosfor vrijkomt.

Deze relaties duiden erop dat de P-verliezen uit bodems in bepaalde periodes en onder welbepaalde omstandigheden groter kunnen zijn dan af te leiden uit de fosfaatverzadigingsgraad. Deze relaties zijn voor de Vlaamse bodems op dit ogenblik nog niet vastgelegd, maar zowel een verdroging als een vernatting van bodems kan een gevaar inhouden voor een grotere P-vrijstelling indien het chemisch gedrag van de ondergrond niet gekend is.

- Calcium-fosfaat-reacties

Eén van de factoren die bij het protocol fosfaatverzadigde gronden expliciet niet aan bod gekomen is, is de aanwezigheid van calcium(carbonaat) en hiermee geassocieerd calciumfosfaat. Via het gebruik van 'synchrotron X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy' en een sequentiële chemische fractionatietechniek kon de chemische speciatie van fosforvormen in de bodem bepaald worden (Beauchemin et al., 2003). De XANES-resultaten toonden aan dat aan Fe en Al gebonden fosfaat in alle bodems aanwezig was. In zure bodems echter, was deze hoeveelheid beduidend hoger dan in bodems met een verhoogde pH. In tegenstelling tot wat enigszins verwacht was, werden ook in alle bodems Ca-fosfaten aangetroffen en in sommige bodems waren de Ca-fosfaten zelfs dominant (pH = 5.5). Op dit ogenblik wordt mbt. fosfaatverzadigingsgraad en P-uitspoeling met deze Ca-fosfaatvormen geen rekening gehouden.

- Organisch gebonden fosfaat

Een laatste factor die niet in het protocol opgenomen is, is het gedrag van organisch gebonden fosfaat. Voor akkerbouwbodems wordt algemeen een C/P-ratio van 100/1 genomen, waardoor organische stof een belangrijke bron van fosfor kan zijn. Via fosformineralisatie wordt een deel van het organisch gebonden fosfaat plantbeschikbaar en kan het uitlogen onder minerale vorm. Hoewel in aquatische milieus ook organische fosforcomponenten gemeten worden (Collos & Mornet, 1993), stelt zich op dit ogenblik de vraag of fosfor, net zoals stikstof, ook onder organische vorm verloren kan gaan. Op dit ogenblik is hieromtrent geen duidelijke uitspraak mogelijk.

## 4 Besluit

Het protocol fosfaatverzadigde gronden werd voor zure zandbodems gedetailleerd uitgewerkt door Van der Zee et al. (1990a, b). Doorheen de jaren heeft dit protocol zijn robuustheid bewezen en werd het vaak aangehaald als belangrijke voorspeller van P-doorslag in zure zandbodems. Een P-verzadigingsgraad van maximaal 25% tot op de gemiddeld hoogste grondwaterstand is een conditio sine qua non om een P-concentratie in het grondwater te hebben die niet boven de  $0.1 \text{ mg o-P L}^{-1}$  uitkomt. Deze grens wordt vaak beschouwd als de eutrofiëringgrens voor grond- en oppervlakterwater en zal in het licht van de Kaderrichtlijn Water aan belang winnen.

Fosfor kan evenwel ook nog andere gedragingen vertonen in de bodem dan door dit protocol vastgelegd. Colloïdale P-verliezen, oxidatie-reductie-reacties, vastlegging aan calcium en verlies onder organische vorm zijn hiervan wellicht de belangrijkste. Het begroten van de mogelijke P-vastlegging of P-verlies via deze processen is in de literatuur veel minder uitgewerkt en vaak tegenstrijdig.

Bovenstaande factoren hebben allen te maken met reacties binnenin het bodemprofiel en doen geen uitspraak over mogelijke verliezen door erosie. In hellende gebieden kunnen de verliezen door erosie een stuk belangrijker zijn dan de verliezen door P-doorslag. Het protocol heeft zich echter nooit op P-verliezen via erosie gericht, waardoor met dit protocol hieromtrent geen uitspraak gedaan kan worden. Andere modellen/protocollen dienen hiervoor dan ook gehanteerd te worden.

## 5 List of References

- Beauchemin S., Hesterberg D., Chou J., Beauchemin M., Simard R.R. & Sayers D.E. (2003) Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality*, 32, 1809-1819.
- Collos Y. & Mornet F. (1993). Automated procedure for the determination of dissolved organic nitrogen and phosphorus in aquatic environments. *Marine Biology*, 116, 685-688.
- Heathwaite L., Haygarth P., Matthews R., Preedy N. & Butler P. (2005). Evaluating colloidal phosphorus delivery to surface waters from diffuse agricultural sources. *Journal of Environmental Quality*, 34, 287-298.
- Lexmond T.M., Van Riemsdijk W. & De Haan F.A.M. (1982). Fosfaat en koper in de bodem in gebieden met intensieve veehouderij. Reeks Bodembescherming Nr. 9. Staatsuitgeverij 's Gravenhage, Nederland, 160 pp.
- Martin H.W., Ivanoff D.B., Graetz D.A. & Reddy K.R. (1997). Water table effects on histosol drainage water carbon, nitrogen and phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 26, 1062-1071.
- Murphy J. & Riley J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.
- Richardson C.J. (1995). Mechanism controlling phosphorus retention capacity in freshwater wetlands. *Science*, 228, 1424-1426.
- Schenker M., Seitelbach S., Brand S., Haim A. & Litaor M.I. (2005). Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland. *European Journal of Soil Science*, 56, 515-525.
- Schoumans O.F. (1995). Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkarme zandgronden. Rapport 381. Staring Centrum Wageningen, Nederland.
- Schoumans O.F. (2004). Inventarisatie van de fosfaatverzadiging van landbouwgronden in Nederland. Alterra Rapport 730.4., 50 pp.
- Turner B.L. & Haygarth P.M. (2001). Phosphorus solubilization in rewetted soils. *Nature*, 411, 258.
- Uusi-Kämpää J., Braskerud P., Jansson P., Syversen H. & Uusitalo R. (2001). Buffer zones and constructed wetlands as filters for agricultural phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 29, 151-158.

- Van der Zee S.E.A.T.M. (1988). Transport of reactive contaminants in heterogeneous soil systems. Dissertatie, Landbouwuniversiteit Wageningen, Nederland, 283 pp.
- Van der Zee S.E.A.T.M, Van Riemsdijk W.H. & De Haan F.A.M. (1990a). Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel I: toelichting. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwuniversiteit Wageningen, Nederland, 69 pp.
- Van der Zee S.E.A.T.M, Van Riemsdijk W.H. & De Haan F.A.M. (1990b). Het protocol fosfaatverzadigde gronden. Deel II: technische uitwerking. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwuniversiteit Wageningen, Nederland, 25 pp.
- Zhang H., Schroder J.L., Furhman J.K., Basta N.T., Storm D.E. & Payton M.E. (2005). Path and multiple regression analyses of phosphorus sorption capacity. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 96-106.