

Technisch rapport fosfaatonderzoek project DOVE-klei

G.F. Koopmans, A. van den Toorn en R. Aalderink

Inleiding

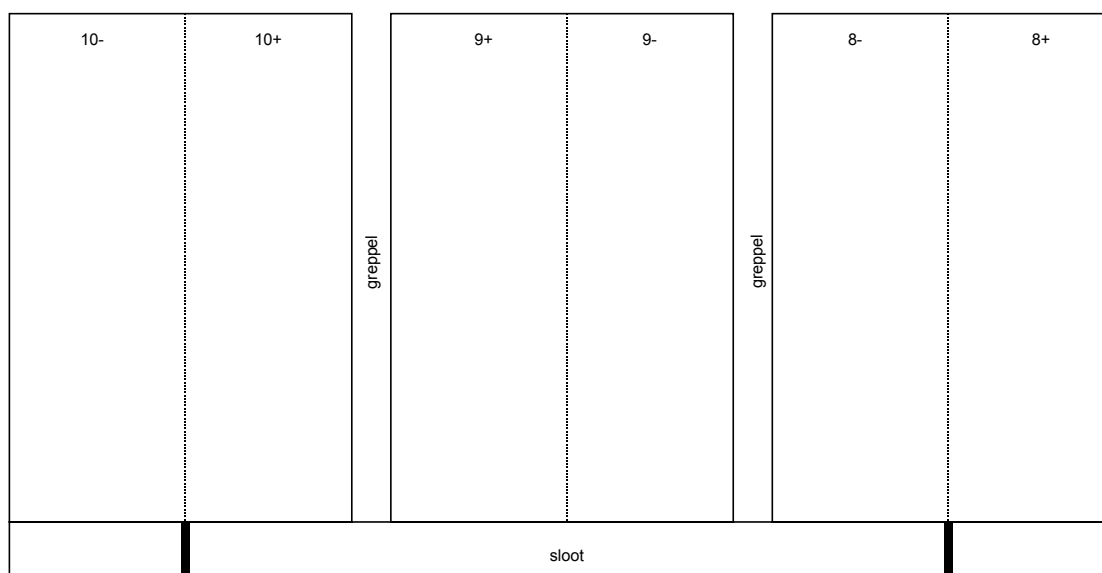
Eutrofiëring van het Nederlandse oppervlaktewater is een groot probleem. De gemiddelde bijdrage van landbouwgronden aan de totale belasting van het oppervlaktewater met fosfor (P) bedraagt circa 54% (RIVM, 2004). Er zijn echter nog weinig kwantitatieve gegevens over de grootte van de verliezen van P en de afzonderlijke transportroutes van grasland op kleigrond, terwijl het areaal grasland op kleigrond relatief groot is. De grootte van de belasting van het oppervlaktewater is onbekend, evenals de bijdragen van de verschillende transportroutes. Indien er sprake is van een hoge belasting, is het dus onbekend op welke wijze er via maatregelen in de bedrijfsvoering kan worden ingegrepen om de belasting te verminderen.

In het project Diffuse belasting Oppervlaktewater vanuit de VEhouderij (DOVE) wordt de belasting van het oppervlaktewater en de verliezen via de afzonderlijke transportroutes van grasland op kleigrond gekwantificeerd (DOVE-klei). Het project DOVE-klei wordt uitgevoerd op het melkveehouderijbedrijf 'De Tweesprong' in Waardenburg. In dit technische rapport worden de resultaten gepresenteerd van twee deelonderzoeken die in het kader van het project DOVE-klei zijn uitgevoerd. In het eerste deelonderzoek is de P-toestand van de grond gekarakteriseerd, door middel van het gebruik van verschillende extracties. Fosfor is in de bodem aanwezig in de anorganische en organische vorm en kan zowel voor een zeer klein deel zijn opgelost in het bodemvocht als gebonden zijn aan de vaste fase van de bodem. Hierbij betekent een hoog totaal P-gehalte niet persé een hoge totale P-concentratie in de bodemoplossing en omgekeerd. De verdeling van P over het bodemvocht en de vaste fase is afhankelijk van bodemeigenschappen. Karakterisatie van P in de bodem met behulp van eenvoudige extracties geeft niet alleen inzicht in het totale P-gehalte maar ook de verdeling daarvan over de verschillende pools. Deze verdeling van P is echter niet statisch maar afhankelijk van de tijd: de tijd speelt een zeer belangrijke rol bij de verdeling van P over het bodemvocht en de vaste fase van de bodem. Met behulp van het computermodel ANIMO kan het gedrag van P in de bodem op een dynamische manier worden beschreven. Hiertoe zijn vergelijkingen opgesteld, welke zijn ontwikkeld op basis van experimenteel en modelmatig onderzoek in kalkloze zandgronden. In het tweede deelonderzoek worden laboratoriumexperimenten uitgevoerd om deze vergelijkingen voor kleigrond te parameteriseren.

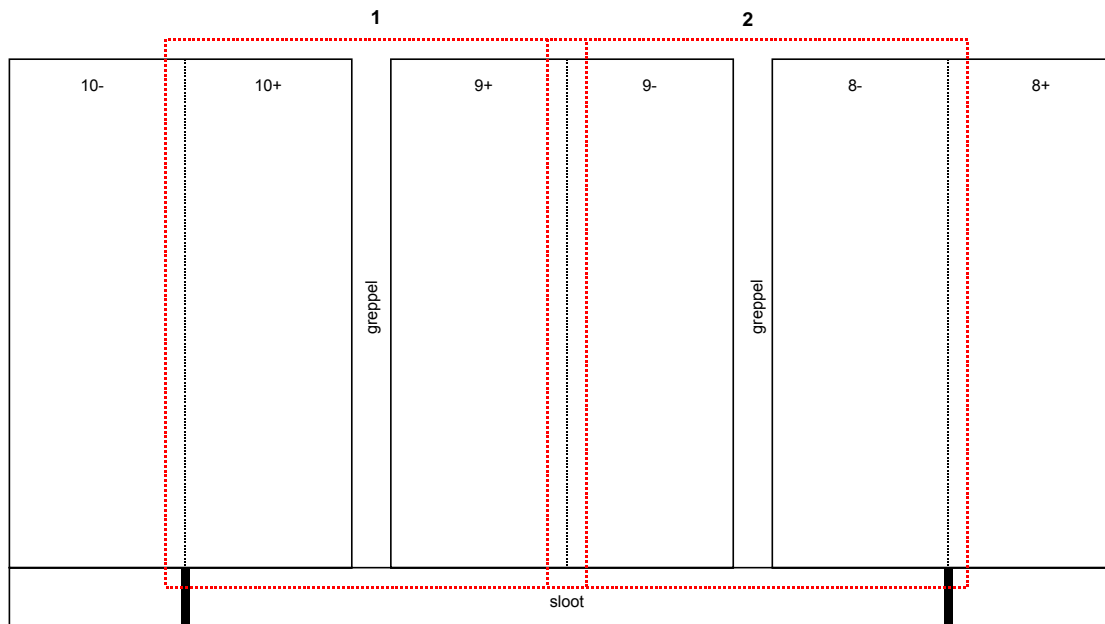
2. Materialen en methoden

2.1. Beschrijving locatie melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg

Op de melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg worden 3 percelen onderscheiden: 8, 9 en 10. Deze percelen worden gescheiden door middel van greppels. De greppels zijn aangelegd door grond uit te graven en de grond te verplaatsen naar het midden van het perceel. Hierdoor bezitten de percelen een bolling. Op ieder perceel is in het kader van het project 'Koeien en kansen' een plus- en een min-behandeling aangelegd. Ieder perceel is in het midden in de lengterichting gesplitst; op de ene helft is de plus-behandeling aangelegd en op de andere helft is de min-behandeling aangelegd (Figuur 1). Een plus-behandeling betekent een positief fosfaatoverschot; een min-behandeling betekent een negatief fosfaatoverschot. De grootte van het positieve en negatieve fosfaatoverschot is gelijk voor de plus- en de min-behandeling van ieder perceel. Als gevolg van de bolling wateren de percelen 10+ en 9+ af op dezelfde greppel. De percelen 9- en 8- wateren eveneens af op dezelfde greppel. De afvoer uit deze greppels wordt afzonderlijk bemonsterd. Dit geldt eveneens voor de afvoer uit de drainagebuizen van de percelen 10+ en 9+ en de afvoer uit de drainagebuizen van de percelen 9- en 8-. De percelen 10+ en 9+ en de percelen 9- en 8- kunnen dus vanuit hydrologisch perspectief worden beschouwd als twee verschillende plots (plot 1 en plot 2), met ieder een verschillende behandeling (Figuur 2). De bemonstering van de grond wordt hierop gebaseerd.



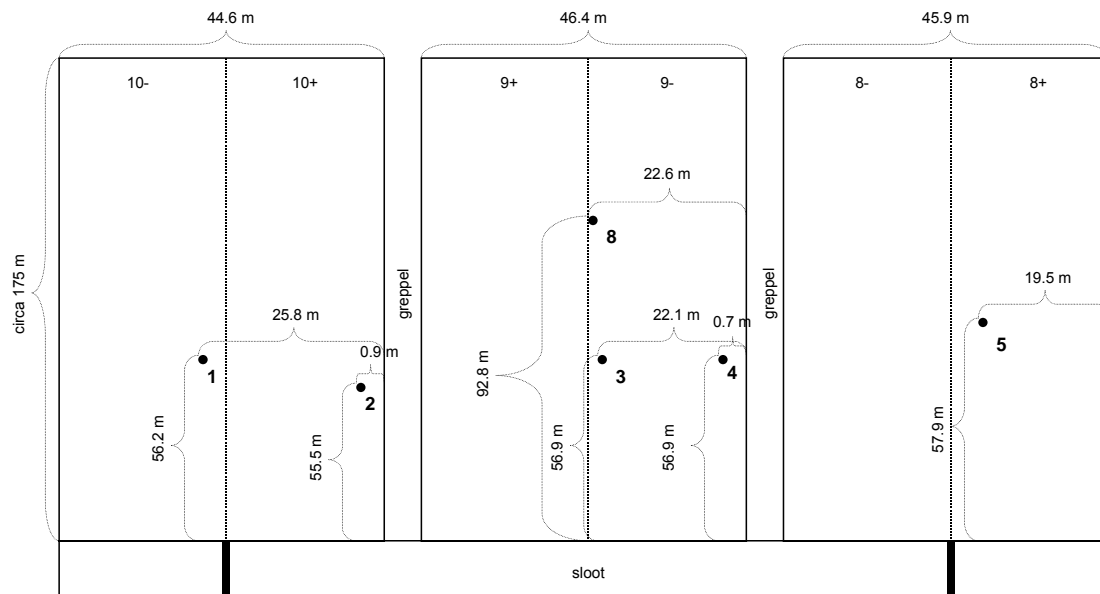
Figuur 1. Locatie melkveehouderij 'De Tweesprong' in Waardenburg



Figuur 2. De percelen 10+ en 9+ en 9- en 8- worden beschouwd als twee verschillende plots, met ieder een verschillende behandeling.

2.2. Bodemkartering

Om inzicht te verkrijgen in de afhankelijkheid van de adsorptie- en desorptiekenmerken van P van bodemeigenschappen is besloten om een profielbemonstering op basis van horizonten uit te voeren. Harm Rosing heeft in het najaar van 2003 het bodemprofiel gekarteerd. Uitgangspunt hierbij was het volgende: de variatie van het bodemprofiel is in de breedterichting van de percelen veel groter dan die in de lengterichting als gevolg van het verplaatsen van grond bij de aanleg van de greppels. De kartering is dus uitgevoerd in de breedterichting van de percelen, waarbij in het midden van de percelen en dichtbij de greppels boringen zijn uitgevoerd (Figuur 3). Op basis van deze informatie zijn de te bemonsteren horizonten vastgesteld. De volgende 4 horizonten worden onderscheiden: A, Cg, Cgr, en Cr (Tabel 1). Met name de dikte van laag A varieert als functie van de afstand tot de greppel.



Figuur 3. Boorpunten waar het bodemprofiel is gekarteerd.

Tabel 1. Resultaten van de bodemkartering¹.

Boorpunt	Horizont	Laag
1	Apg	0-40
	Cg	40-85
	Cgr	85-140
	Cr	140-150
2	Apg	0-15
	Cg	15-70
	Cgr	70-110
	Cr	110-150
3	Aap	0-30
	Cg	30-120
	Cgr	120-140
	Cr	140-150
4	Apg	0-15
	Cg	15-100
	Cgr	100-115
	Cr	115-150
5	Aap	0-35
	Cg	35-100
	Cgr	100-130
	Cr	130-135
8	Aapg	0-40
	Cg	40-100
	Cgr	100-115
	Cr	115-150

¹Toelichting hoofdletters: A = Een minerale of moerige horizont waarin de organische stof geheel of vrijwel geheel is omgezet. In cultuurgronden is de A horizont de bovenste horizont (teelaarde). C = Een

minerale of moerige horizont die weinig of niet is veranderd door bodemvormende processen (moedermateriaal).

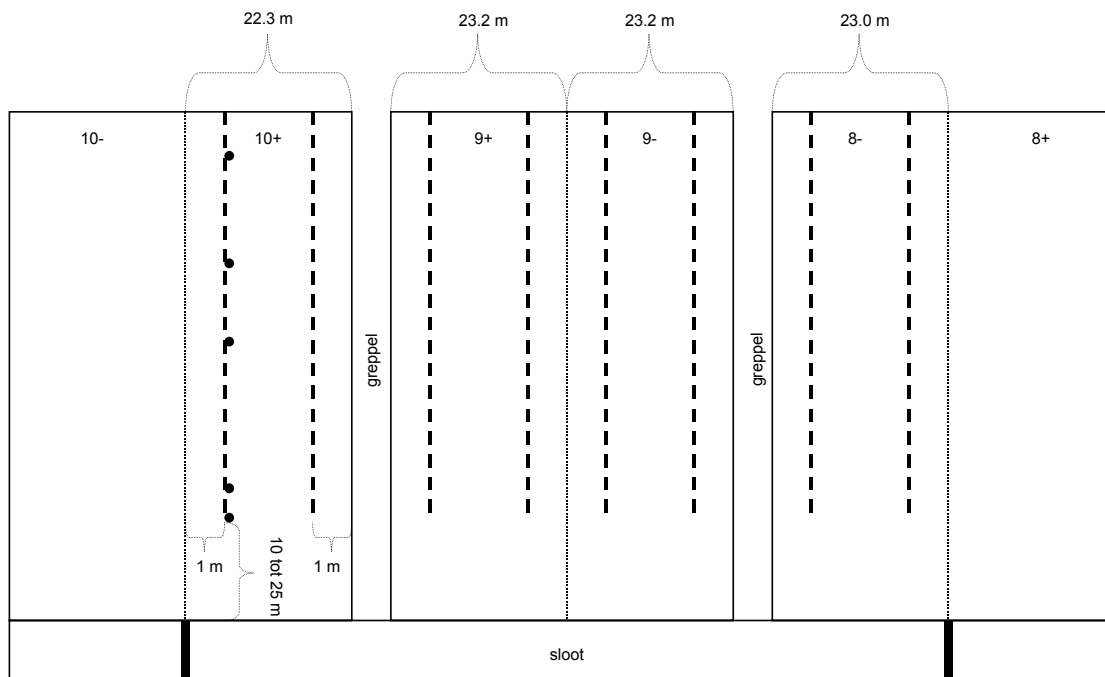
Toelichting kleine letters: a = Materiaal wat door de mens van elders is aangevoerd. g = Aanduiding bij horizonten met roestvlekken. p = Aanduiding voor door de mens bewerkte horizonten. r = Aanduiding bij minerale en moerige horizonten die geheel gereduceerd zijn.

2.3. Bemonstering

Er is een profielbemonstering op basis van horizonten uitgevoerd. Binnen een plot zijn twee strata onderscheiden: twee koppen (de hoogste punten van een plot) en de beide zijden van een greppel. Binnen een plot zijn dus twee hellingen van twee koppen en de beide zijden van één greppel aanwezig. Op de twee hellingen en aan beide zijden van de greppel is in de lengterichting van de percelen een denkbeeldige lijn getrokken (Figuur 4). Binnen een plot zijn dus vier lijnen getrokken. De lijn begint op 10 tot 25 m vanaf de slootkant (gekozen op basis van de hoogtekkaart van Rob Hendriks) en eindigt ter hoogte van de dam, die is aangelegd in de greppels. De afstand tussen de lijn en het midden van het perceel (de kop) of de greppel is 1 m. Per lijn zijn op 5 willekeurig gekozen plaatsen boringen uitgevoerd. Afwijkende plekken, zoals mestflatten en urineplekken, zijn niet in de bemonstering betrokken. De bemonstering is in het najaar van 2003 uitgevoerd. Per plot zijn 4 lijnen maal 5 plaatsen = 20 boringen uitgevoerd; het totale aantal boringen bedroeg 2 plots maal 20 boringen = 40. Bij iedere boring zijn de vier verschillende horizonten afzonderlijk bemonsterd, tot op een diepte van 1.5 m.

De voorbehandeling (40°C drogen en breken) van de grondmonsters heeft plaatsgevonden bij Alterra. Na voorbehandeling zijn op basis van gewicht mengmonsters gemaakt: per plot zijn de grondmonsters van de tien boringen van de twee hellingen van de beide koppen en de grondmonsters van de tien boringen van de beide zijden van de greppel per horizont op basis van gewicht gemengd. Op deze wijze zijn dus 2 plots maal 2 strata maal 4 horizonten = 16 mengmonsters verkregen.

Naast de profielbemonstering is de 0-10 cm laag van de bodem bemonsterd. Hierbij is gebruik gemaakt van dezelfde methode als bij het bemonsteren van de horizonten. Per lijn zijn op willekeurig gekozen plaatsen in totaal 20 steken genomen. Na voorbehandeling zijn mengmonsters gemaakt op basis van gewicht. Per plot zijn de grondmonsters van de twee hellingen van de beide koppen en de grondmonsters van beide zijden van de greppel samengevoegd. Op deze wijze zijn dus 2 plots maal 2 strata maal 1 bodemlaag = 4 mengmonsters verkregen.



Figuur 4. Op de twee hellingen van de beide koppen en aan beide zijden van de greppel is in de lengterichting van de percelen een denkbeeldige lijn getrokken; langs deze lijnen heeft op willekeurig gekozen plaatsen de profielbemonstering en de bemonstering van de 0-10 cm bodemlaag plaatsgevonden.

2.4. Karakterisatie van de fosfortoestand

In de 16 mengmonsters van de profielbemonstering en de 4 mengmonsters van de bemonstering waarbij de 0-10 cm bodemlaag is bemonsterd zijn een aantal fysisch-chemische eigenschappen gemeten en is de P-toestand gekarakteriseerd. In deze mengmonsters zijn de volgende fysisch-chemische eigenschappen gemeten: pH-H₂O en gloeiverlies. De pH-H₂O is gemeten in een 1:5 (w/v) waterextract. De 16 mengmonsters zijn nogmaals per horizont op gewichtsbasis gemengd; op deze wijze zijn dus 4 mengmonsters verkregen. In deze 4 mengmonsters zijn de volgende fysisch-chemische eigenschappen gemeten: organisch stof- en CaCO₃-gehalte en granulaire samenstelling. Deze analyses zijn uitgevoerd door het Blgg. Het organisch stofgehalte is gemeten met behulp van een koolstofbepaling en een vergassingstechniek.

Bij de karakterisatie van de P-toestand is gebruik gemaakt van verschillende extracties om zowel het totale P-gehalte in de bodem als de verdeling hiervan over de verschillende P-vormen te meten. Het totale P gehalte is gemeten met behulp van een extractie met Koningswater (mengsel van geconcentreerde HCl en HNO₃). Het organisch P-gehalte is berekend als het verschil van het gemeten totale P-gehalte na verbranding van een grondmonster in een oven bij 550°C extractie met 0.5 M H₂SO₄ en het anorganisch P-gehalte na alleen een extractie met 0.5 M H₂SO₄ (Kuo, 1996). De totale pool gesorbeerd P en de

grootte van het sorptiecomplex (Al en Fe-[hydr]oxiden) is gemeten met een extractie met zure ammonium oxalaat (P_{ox} en $[Al+Fe]_{ox}$) (Schwertmann, 1964). Bodemvocht is gesimuleerd met behulp van een 1:2 (w/v) extractie met water, een methode die is afgeleid van Sonneveld et al. (1999): 15 g grond is 24 h geschud met 30 mL water met 60 slagen per minuut (spm). De extracten zijn 10 min gecentrifugeerd (1800 x g); de anorganische P- en de totale P-concentraties zijn gemeten in 0.45 μ m filtraten. Om de resultaten van deze studie in een praktische context te plaatsen zijn P-AL (Égner et al., 1960) en Pw (Sissingh, 1971) gemeten. Deze extracties worden in Nederland gebruikt voor het vaststellen van de fosfaattoestand van respectievelijk bouw- en grasland ten behoeve van bemestingsadvies. In de gangbare landbouwpraktijk worden Pw en P-AL uitgedrukt in respectievelijk mg P_2O_5 L⁻¹ of 100 g⁻¹ grond; in deze studie zijn de resultaten uitgedrukt in mg P kg⁻¹ om deze te kunnen vergelijken met de resultaten van de overige extracties. De Pw is gemeten door 1.2 mL grond 22 h te incuberen met 2 mL water bij 20°C. Vervolgens is 70 mL water toegevoegd en is de suspensie 1 h end-over-end geschud met 30 ronden per minuut. De P-concentratie is gemeten na filtratie over een Schleicher & Schuell 602H filter. De filtraten waren na afloop zeer troebel; deze troebeling verdween na het toevoegen van circa 0.75 g NaCl aan een submonster van het filtraat van 25 mL. De P-concentratie is na filtratie opnieuw gemeten. De P-AL is gemeten door het Blgg. De Pw wordt op termijn hoogstwaarschijnlijk vervangen door een 1:10 (w/v) extractie met 0.1 M $CaCl_2$. Hierdoor is besloten om deze extractie in deze studie uit te voeren: 2 g grond is 2 h geschud met 20 mL 0.01 M $CaCl_2$ met 165 spm. De P-concentratie is gemeten na het centrifugeren van de extracten (10 min bij 1800 x g). De (anorganische) P-concentraties in de H_2SO_4 -, 1:2 (w/v) water-, Pw- en $CaCl_2$ -extracten zijn gemeten met de methode van Murphy en Riley (1962). De (totale) P-concentraties in de Koningswater-, zure ammoniumoxalaat-, en 1:2 (w/v) waterextracten zijn gemeten met behulp van de ICP.

2.5. Kinetiek van fosfor(de)sorptie

2.5.1. Theorie

De totale reactie van P met Al- en Fe-(hydr)oxiden in kalkloze zandgronden kan worden verdeeld in een snelle reversibele adsorptie reactie aan surface sites met reactie-tijd <24 h, en een langzame reactie: diffusie door de vaste fase of door microporiën van deze metaal-(hydr)oxiden gevolgd door precipitatie en/of adsorptie in aggregaten van de Al- en Fe-(hydr)oxiden. De totale pool gesorbeerde P (F) bestaat dus uit een pool reversibel geadsorbeerd P (Q) en uit een pool geabsorbeerd fosfaat (S): $F=Q+S$. De totale pool gesorbeerd fosfaat kan worden gemeten met een extractie met zure ammoniumoxalaat (P_{ox}). Deze extractie geeft eveneens een indicatie van de grootte van het sorptiecomplex in kalkloze zandgronden ($[Al+Fe]_{ox}$). De pool reversibel geadsorbeerd P kan worden gemeten met filterpapier geïmpregneerd met FeO. Het verschil tussen deze twee pools geeft een

indicatie van de grootte van de pool geabsorbeerd P. Voor landbouwkundige en milieukundige doeleinden is met name de omgekeerde reactie van belang omdat desorptie van P de beschikbaarheid van P voor gewasopname en uitspoeling richting het grond- en oppervlaktewater bepaalt. Als de P-concentratie in de bodemoplossing wordt verlaagd wordt op korte termijn een snelle desorptiereactie verwacht van reversibel geabsorbeerd P. Op langere termijn wordt het oplossen en/of desorptie van geabsorbeerd P verwacht. Voor het voorspellen van (de)sorptie van P in kalkloze zandgronden zijn vergelijkingen opgesteld die zijn opgenomen in het computermodel ANIMO.

Snelle reactie

De snelle reactie kan in een niet-evenwichtsituatie worden beschreven door de kinetische Langmuirvergelijking:

$$\frac{dQ}{dt} = k_a \times C \times (Q_{\max} - Q) - k_d \times Q \quad [1]$$

Bij evenwicht (na 24 h), waarbij $dQ/dt=0$, verandert vergelijking [1] in:

$$Q = \frac{Q_{\max} \times K \times C}{1 + K \times C} \quad [2]$$

waarbij $K=k_a/k_d$.

Langzame reactie

De langzame reactie van fosfaat is niet direct meetbaar; daarom wordt deze afgeleid uit een experiment, waarbij F wordt gemeten; S wordt berekend door F te corrigeren voor Q. De F pool kan worden gemodelleerd met behulp van een tijdsafhankelijke modified Freundlichvergelijking:

$$F_m = K_F \times C^N \times t^M \quad [3]$$

Deze vergelijking wordt echter niet gebruikt in ANIMO; in plaats van de tijdsafhankelijke modified Freundlichvergelijking wordt een vergelijking met één of meerdere pools gebruikt om F in afhankelijkheid van C en de tijd te modelleren; als de Langmuirisotheerm [2] wordt opgenomen, met daarin de gefitte waarden van Q_{\max} en K, kan F in afhankelijkheid van C en de tijd worden gemodelleerd:

$$F = K_1 \times C^{n_1} \times (1 - \exp[-\alpha_1 \times t]) + K_2 \times C^{n_2} \times (1 - \exp[-\alpha_2 \times t]) + K_3 \times C^{n_3} \times (1 - \exp[-\alpha \times t]) + \frac{Q_{\max} \times K \times C}{1 + K \times C}$$

[4]

Schatten van de parameters van de snelle reactie

Grondmonsters worden opgeladen door 15 g grond gedurende 7 dagen te incuberen in een verdunde zoutoplossing met verschillende P concentraties (0, 10, 25, 50, 90 en 150 mg P L⁻¹). De grond wordt gescheiden van de schudoplossing door middel van 0.45 µm filtratie. De grondmonsters worden aan de lucht gedroogd. De opgeladen grondmonsters worden gebruikt voor het meten van de P-evenwichtsconcentratie (C_e) en de grootte van de Q-pool. De C_e wordt gemeten door grond gedurende 7 dagen te incuberen met een verdunde zoutoplossing bij een grond:vloeistof verhouding van 1:4 (m/v). De anorganische P-concentratie wordt gemeten na mild centrifugeren en 0.45 µm filtratie. De grootte van de Q-pool wordt gemeten door middel van een herhaalde FeO-stripextractie gedurende circa 200 h.

De parameters Q_{max} en K worden geschat door de Langmuirvergelijking te fitten op de relatie tussen Q en C_e. De k_d kan worden geschat door vergelijking [5] te fitten op de relatie tussen Q en de tijd:

$$Q_t = Q_{t=0} \times (1 - \exp[-k_d \times t])$$

[5]

Er kan worden besloten om een vergelijking met twee pools (vergelijking [6]) te fitten op de relatie tussen de hoeveelheid gedesorbeerde P en de tijd: P uit de geabsorbeerde P-pool draagt namelijk eveneens bij aan de gemeten desorptie.

$$P_{des,t} = Q_{t=0} \times (1 - \exp[-k_{Q,d} \times t]) + S_{t=0} \times (1 - \exp[-k_{S,d} \times t])$$

[6]

Bij het fitten van vergelijking [6] dient de som van Q en S gelijk te zijn aan F ofwel P_{ox}. De term S_{t=0} kan worden gefit als P_{ox}-Q_{t=0}, zodat er in feite wordt gefit met één onbekende parameter. De k_a kan worden berekend uit K=k_a/k_{(Q)d}. Vergelijking [1] is nu volledig geparparameteriseerd.

Schatten van de parameters van de langzame reactie

Grondmonsters worden opgeladen door 2.5 g grond te incuberen in een verdunde zoutoplossing met verschillende P concentraties (0, 10, 25, 50, 90 en 150 mg P L⁻¹) als functie van de tijd (0, 1, 3, 10, 60 en 290 dagen). De mate van P-sorptie wordt bepaald door de afname van anorganische P-concentratie te meten in de schudoplossing. Deze

hoeveelheid gesorbeerde P wordt opgeteld bij het initiële P_{ox} gehalte van de grond, zodat een schatting van F wordt verkregen.

De relatie tussen F en de gemeten anorganische P-concentratie in de schudoplossing kan worden gefit met een tijdsafhankelijke modified Freundlichvergelijking (vergelijking [3]) zodat een schatting wordt verkregen van de parameters K_F , N en M. Deze vergelijking kan worden gebruikt voor het schatten van de maximale grootte van de totale pool gesorbeerd P (F_{max}) door extrapolatie naar een C van 90 mg P L^{-1} en een tijdsduur van 5 jaren. De verhouding tussen F_{max} en de grootte van het sorptiecomplex geeft een indicatie van de grootte van α_{max} . Deze vergelijking is echter niet opgenomen in ANIMO; om de langzame reactie te beschrijven dient gebruik te worden gemaakt van vergelijking [4], waarin eveneens de Langmuirvergelijking (vergelijking [2]) is opgenomen, zodat F wordt gecorrigeerd voor Q. In vergelijking [2] zijn 3 pools opgenomen, om het gedrag van het langzaam gesorbeerde P te beschrijven.

2.5.2. Experimenten

Snelle reactie

Opladen grondmonsters

Er is 15 g grond afgewogen in een plastic fles met een volume van 1000 mL en geschud met 1000 mL verdunde zoutoplossing, met verschillende P-concentraties, namelijk: 0, 10, 25, 50, 90 en 150 mg P L^{-1} . De P-oplossingen zijn bereid uit het zout KH_2PO_4 . De zoutconcentratie bedroeg 0.005 M CaCl_2 en 0.005 M KCl en de KCl-concentratie werd gecorrigeerd voor K afkomstig uit het zout KH_2PO_4 . De suspensies zijn 7 d geschud met 56 spm in het donker. Voor iedere P-concentratie is de oorspronkelijke P-oplossing als blanco meegenomen. Een druppel chloroform is toegevoegd om biologische activiteit te voorkomen. De suspensies zijn gefiltreerd over een $0.45 \mu\text{m}$ filter. Het residu op het filter is nagespoeld met 100 mL van een mengsel bestaande uit 60% (v/v) ethanol en water; het residu is aan de lucht gedroogd. De anorganische en totale P-concentraties in het filtraat zijn gemeten volgens Murphy en Riley (1962) en met de ICP. De totale pool gesorbeerd P in het residu is gemeten met behulp van een zure ammoniumoxalaatextractie en de ICP.

Evenwichtsconcentratie

Er is 4.5 g grond afgewogen in een plastic fles met een volume van 50 mL en 7 d geschud met 18 mL verdunde zoutoplossing (1:4 [w/v]) met 56 spm. De anorganische en totale P-concentraties zijn gemeten volgens Murphy en Riley (1962) en met de ICP na mild centrifugeren (10 min bij $1500 \times g$) en $0.45 \mu\text{m}$ filtratie.

Desorptie-isotherm

Er is 1 g grond afgewogen in een glazen flesje met een volume van 100 mL en geschud met 40 mL verdunde zoutoplossing (0.005 M CaCl_2 en 0.005 M KCl; 1:40 [w/v]) en 1 FeO-strip gemonteerd op een houder in een zijwaartse end-over-end schudmachine bij 4 omwentelingen per min^{-1} . De FeO-strip is verwisseld na 4, 8, 24, 48, 72, 144 en 192 h en snel afgespoeld boven het flesje met verdunde zoutoplossing met behulp van een airbrush. Vervolgens is de FeO-strip grondig afgespoeld met water. De FeO-strip is opgelost in 40 mL 0.1 M H_2SO_4 . De P-concentratie is gemeten met de ICP. Aan het eind van het desorptie-experiment (na 192 h) zijn de anorganische en totale P-concentraties in de verdunde zoutoplossing gemeten volgens Murphy en Riley (1962) en met de ICP na mild centrifugeren (10 min bij 1500 x g) en 0.45 μm filtratie.

Langzame reactie

Opladen grondmonsters

Er is 2.5 g grond afgewogen in een plastic fles met een volume van 200 mL en geschud met 150 mL verdunde zoutoplossing (0.005 M CaCl_2 en 0.005 M KCl) toe, met verschillende P concentraties, namelijk: 0, 10, 25, 50, 90 en 150 mg P L^{-1} . De suspensies zijn 1, 4, 11, 60 en 207 d geschud met 56 spm in het donker; tijdens de tijdsduren van 60 en 207 d is slechts enkele uren per dag geschud. Voor iedere P-concentratie is de oorspronkelijke P-oplossing als blanco meegenomen. Een druppel chloroform is toegevoegd om biologische activiteit te voorkomen. De suspensies zijn gefiltreerd over een 0.45 μm filter. Het residu op het filter is nagespoeld met 100 mL van een mengsel bestaande uit 60% (v/v) ethanol en water; het residu is aan de lucht gedroogd. De anorganische en totale P-concentraties zijn in het filtraat gemeten volgens Murphy en Riley (1962) en met de ICP. De totale pool gesorbeerd P in het residu is gemeten met behulp van een zure ammoniumoxalaatextractie en de ICP. Het filter is meegenomen in de extractie.

3. Resultaten

3.1. Karakterisatie van de fosfortoestand

Tabel 2. Het gehalte organische stof (OS) en CaCO_3 en de granulaire samenstelling gemeten in de 4 monsters die zijn gemaakt door de 16 mengmonsters per horizont te mengen op basis van gewicht. De metingen zijn uitgevoerd door het Blgg.

Horizont	OS	CaCO_3	Lutum (0-2 μm) (%)	Silt (2-50 μm)	Zand (50-2000 μm)
A	9.9	0.4	56.8	40.6	2.6
Cg	6.9	0.7	58.5	39.5	1.9
Cgr	6.0	1.9	53.1	42.5	4.3
Cr	5.8	7.2	46.7	48.5	4.8

Op basis van de resultaten van de granulaire samenstelling en de indeling naar lutum-, silt- en zandpercentage van Stiboka voor niet-eolische afzettingen kunnen de horizonten worden beschouwd als zeer zware kleigronden. Het organisch stofgehalte van de A-horizont is relatief hoog maar neemt duidelijk af met de diepte. Op basis van de resultaten van de analyse van organische stof en de indeling en benaming van organische stofklassen van Stiboka kan de A-horizont worden beschouwd als zeer humeus mineraal materiaal; de overige horizonten kunnen worden beschouwd als matig humeus materiaal. Het CaCO_3 -gehalte van de A- en Cg-horizonten is relatief laag maar is duidelijk hoger in de Cgr- en Cr-horizonten. De $\text{pH-H}_2\text{O}$ in laatstgenoemde horizonten is duidelijk hoger dan die van de A-horizont (Tabel 3). De $\text{pH-H}_2\text{O}$ in de Cg-, Cgr- en Cr-horizonten is duidelijk hoger dan 7; in deze horizonten wordt het sorptiegedrag van P mede bepaald door CaCO_3 .

Tabel 3. De pH-H₂O en het gloeiverlies (GV) van de 16 mengmonsters van de profielbemonstering en de 4 mengmonsters van de 0-10 cm bodemlaag bemonstering. De metingen zijn uitgevoerd door Alterra.

Plot ¹	Stratum	Horizont	pH-H ₂ O	GV (%)
1	Greppel	A	6.8	9.4
1	Greppel	Cg	7.7	6.7
1	Greppel	Cgr	7.7	5.8
1	Greppel	Cr	7.6	6.6
1	Bolling	A	6.4	9.4
1	Bolling	Cg	7.3	6.7
1	Bolling	Cgr	7.5	5.6
1	Bolling	Cr	7.9	5.1
2	Greppel	A	6.8	7.9
2	Greppel	Cg	7.7	5.4
2	Greppel	Cgr	7.9	4.8
2	Greppel	Cr	7.9	5.4
2	Bolling	A	6.8	9.8
2	Bolling	Cg	7.7	5.9
2	Bolling	Cgr	7.7	5.9
2	Bolling	Cr	7.7	5.7
<i>0-10 cm</i>				
1	Greppel	-	6.4	10.5
1	Bolling	-	6.4	9.8
2	Greppel	-	6.6	11.6
2	Bolling	-	6.3	10.1

¹Plot 1 wordt gevormd door de percelen 10+ en 9+ en plot 2 wordt gevormd door de percelen 9- en 8-.

Tabel 4. De P-concentraties in 1:2 (w/v) water extracten en de gehalten anorganisch en totaal P in 0.5 M H₂SO₄ voor en na gloeien en het gehalte organisch P, berekend als het verschil tussen totaal P en anorganisch P, en het gehalte totaal P in Koningswater van de 16 mengmonsters van de profielbemonstering en de 4 mengmonsters van de 0-10 cm bodemlaag bemonstering. De cijfers tussen haakjes geven de percentages weer van organisch P ten opzichte van totaal P in 0.5 M H₂SO₄ en van totaal P in Koningswater ten opzichte van totaal P in 0.5 M H₂SO₄. De metingen zijn uitgevoerd door Alterra.

Plot ¹	Stratum	Horizont	1:2 (w/v) water		0.5 M H ₂ SO ₄			Koningswater
			P _i ²	P _t ²	P _i	P _t	P _o ²	P _t
			(mg P L ⁻¹)		(mg P kg ⁻¹)			
1	Greppel	A	0.04	0.05	319	662	343 (52)	538 (81)
1	Greppel	Cg	0.00	0.01	287	422	135 (32)	376 (89)
1	Greppel	Cgr	0.03	0.01	595	589	-6 (-1)	562 (95)
1	Greppel	Cr	0.00	0.01	505	584	78 (13)	463 (79)
1	Bolling	A	0.11	0.09	354	848	495 (58)	670 (79)
1	Bolling	Cg	0.00	0.01	178	428	250 (58)	333 (78)
1	Bolling	Cgr	0.02	0.00	421	564	143 (25)	489 (87)
1	Bolling	Cr	0.01	0.01	415	522	107 (20)	406 (78)
2	Greppel	A	0.02	0.03	187	591	404 (68)	421 (71)
2	Greppel	Cg	0.00	0.00	377	555	178 (32)	488 (88)
2	Greppel	Cgr	0.02	0.00	544	639	95 (15)	531 (83)
2	Greppel	Cr	0.01	0.01	415	467	52 (11)	371 (79)
2	Bolling	A	0.03	0.06	323	887	564 (64)	618 (70)
2	Bolling	Cg	0.01	0.00	494	572	77 (14)	421 (74)
2	Bolling	Cgr	0.00	0.00	413	527	115 (22)	384 (73)
2	Bolling	Cr	0.01	0.00	423	519	96 (18)	425 (82)
<i>0-10 cm</i>								
1	Greppel	-	0.02	0.06	246	692	446 (65)	595 (86)
1	Bolling	-	0.03	0.07	242	744	502 (67)	613 (82)
2	Greppel	-	0.12	0.10	277	789	512 (65)	662 (84)
2	Bolling	-	0.12	0.09	232	558	326 (58)	612 (110)

¹Plot 1 wordt gevormd door de percelen 10+ en 9+ en plot 2 wordt gevormd door de percelen 9- en 8-.

²P_i = anorganisch P, P_t = totaal P en P_o = organisch P.

In de A-horizont van de greppel en bolling van plot 1 zijn de P-concentraties in de 1:2 (w/v) waterextracten hoger dan die van plot 2. De anorganische P-concentratie in het 1:2 (w/v) waterextract van de bolling van plot 1 overschrijdt de norm die is ingesteld voor het Nederlandse oppervlaktewater (0.1 mg ortho-P L⁻¹); bij een neerslagoverschot van 300 mm zou op jaarbasis 0.36 kg P ha⁻¹ naar dieper gelegen bodemlagen kunnen uitspoelen. In de overige horizonten zijn de P-concentraties in het algemeen laag. In de 1:2 (w/v) waterextracten van de 0-10 cm bodemlaag van plot 2 zijn de P-concentraties daarentegen juist hoger dan die van plot 1. Zowel in het 1:2 (w/v) waterextract bij de greppel als bij de

bolling wordt de norm van 0.1 mg ortho-P L⁻¹ overschreden. Het organisch P-gehalte van de A-horizonten van plot 1 en plot 2 is duidelijk hoger dan die in de andere horizonten. Dit kan worden verklaard door de vorming van een organisch stof-rijke laag in de bovengrond als gevolg van het achterblijven van organische resten van de bovengrondse delen van gras en de wortels; als er weinig of geen (diepe) grondbewerking plaatsvindt wordt de organische stof niet verspreid tot op grotere diepte. Deze resultaten zijn in overeenstemming met de hogere organische stof- en gloeiverliespercentages van de A-horizonten van plot 1 en plot 2 (Tabel 2 en Tabel 3).

Het totale P-gehalte is gemeten met Koningswater en met 0.5 M H₂SO₄ na gloeien. De totale P-gehalten van de A-horizonten van plot 1 en plot 2 zijn steeds duidelijk hoger dan die in de lager gelegen horizonten; er lijken geen verschillen te bestaan tussen plot 1 en plot 2. De totale P-gehalten van de A-horizonten zijn bovendien hoger bij de bolling dan die bij de greppel; dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het verplaatsen van met P-verrijkte bovengrond van greppel naar het midden van het perceel waardoor de ondergrond met een lager totaal P-gehalte bovengrond wordt. De totale P-gehalten zoals die zijn gemeten met een extractie met Koningswater zijn echter steeds lager dan die gemeten met 0.5 M H₂SO₄ na gloeien. Het percentage totaal P in Koningswater ten opzichte van totaal P in 0.5 M H₂SO₄ na gloeien varieert van 70 tot 95%. De destructie met H₂SO₄ in combinatie met gloeien lijkt dus effectiever te zijn; door gloeien bij 550°C worden organische P-verbindingen volledig omgezet naar anorganische P. Anorganische P kan vervolgens goed worden opgelost en geëxtraheerd uit de grond met een zuur zoals 0.5 M H₂SO₄. Bij het gebruik van een extractie met zuur of een combinatie van zuren zoals in Koningswater verloopt de oxidatie van organische P-verbindingen minder effectief en wordt er dus minder P geëxtraheerd uit de grond. Koningswater is pincipie ontworpen om totale gehalten zware metalen te meten, die zouden kunnen vervluchtigen bij een droge oxidatie stap (mondelinge mededeling Joop Harmsen).

Tabel 5. De resultaten van de extractie met zure ammoniumoxalaat van de 16 mengmonsters van de profielbemonstering en de 4 mengmonsters van de 0-10 cm bodemlaag bemonstering. De cijfers tussen de haakjes geven de percentages weer van P_{ox} ten opzichte van het gehalte anorganisch P in 0.5 M H_2SO_4 . De metingen zijn uitgevoerd door Alterra.

Plot ¹	Stratum	Horizont	P_{ox}	Al_{ox} ($mg\ kg^{-1}$)	Fe_{ox}	$[Al+Fe]_{ox}$ ($mmol\ kg^{-1}$)	$P_{ox}/[Al+Fe]_{ox}$ (%)
1	Greppel	A	279 (88)	1881	4812	156	6
1	Greppel	Cg	215 (75)	1861	5266	163	4
1	Greppel	Cgr	378 (64)	1486	5517	154	8
1	Greppel	Cr	352 (70)	944	3523	98	12
1	Bolling	A	386 (109)	1912	6163	181	7
1	Bolling	Cg	152 (86)	2075	3112	133	4
1	Bolling	Cgr	325 (77)	1563	5462	156	7
1	Bolling	Cr	272 (66)	1013	2856	89	10
2	Greppel	A	190 (102)	1783	3892	136	5
2	Greppel	Cg	302 (80)	1714	5537	163	6
2	Greppel	Cgr	374 (69)	1049	4177	114	11
2	Greppel	Cr	240 (58)	898	1800	66	12
2	Bolling	A	350 (108)	1690	6469	178	6
2	Bolling	Cg	276 (56)	1517	5039	146	6
2	Bolling	Cgr	262 (64)	1384	3636	116	7
2	Bolling	Cr	370 (87)	1220	4067	118	10
<i>0-10 cm</i>							
1	Greppel	-	323 (131)	1875	5633	170	6
1	Bolling	-	308 (127)	1719	5614	164	6
2	Greppel	-	303 (110)	1734	5374	160	6
2	Bolling	-	321 (138)	1814	6232	179	6

¹Plot 1 wordt gevormd door de percelen 10+ en 9+ en plot 2 wordt gevormd door de percelen 9- en 8-.

De gehalten P_{ox} van de A-horizonten van plot 1 en plot 2 bij de bolling zijn hoger dan die bij de greppel, evenals de totale P-gehalten (Tabel 4). Dit kan worden verklaard door de eerder genoemde oorzaak van het verplaatsen van met P-verrijkte bovengrond. Er lijken geen verschillen te bestaan tussen plot 1 en plot 2. Bovendien is er geen duidelijke trend waarneembaar met betrekking tot het verloop van P_{ox} met toenemende diepte. Het met zure ammoniumoxalaat geëxtraheerde P geeft een indicatie van de hoeveelheid anorganische P die is gesorbeerd aan de amorfe Al- en Fe-(hydr)oxiden. Het percentage P_{ox} ten opzichte van de anorganisch P geëxtraheerd met 0.5 M H_2SO_4 varieert van 56 tot 138% (Tabel 4). De lage percentages kunnen worden verklaard doordat in de zure ammoniumoxalaatextracten van de grondmonsters afkomstig uit horizonten met $CaCO_3$, Ca neer kan slaan met oxalaat, zodat P minder goed geëxtraheerd kan worden. Bovendien lost zure ammoniumoxalaat alleen de meer amorfe Al- en Fe-(hydr)oxiden op, en dus ook alleen de P die aan deze amorfe bestanddelen is gebonden. De lage pH van de extractievloeistof 0.5 M H_2SO_4 leidt tot het

oplossen van Al en Fe van kleimineralen, zodat P eveneens wordt opgelost, waardoor P effectiever wordt geëxtraheerd. Als de percentages van P_{ox} ten opzichte van het gehalte anorganisch P in 0.5 M H_2SO_4 worden gemiddeld over alle horizonten lijkt de afname van deze percentages met toenemende diepte echter niet te bestaan. De mate van verzadiging van Al- en Fe-(hydr)oxiden is laag; de waarden van $P_{ox}/[Al+Fe]_{ox}$ variëren van 6 tot 12% terwijl de maximale verzadigingsgraad voor deze metaal-(hydr)oxiden in kalkloze zandgronden circa 40 tot 60% bedraagt (van der Zee et al., 1988; van der Zee en van Riemsdijk, 1988). De lage waarden van de verzadigingsgraad zijn in overeenstemming met de in het algemeen lage anorganische P-concentraties in de 1:2 (w/v) waterextracten. De waarden van $P_{ox}/[Al+Fe]_{ox}$ zijn in de Cr-horizonten opvallend genoeg steeds hoger dan die in de andere horizonten. Dit kan worden verklaard doordat de gehalten P_{ox} nauwelijks afnemen met toenemende diepte terwijl de gehalten $[Al+Fe]_{ox}$ met name in de Cr-horizonten een grote afname vertonen.

Tabel 6. De resultaten van de extracties met 0.01 M CaCl₂, Pw (gemeten na toevoegen van NaCl en het opnieuw filteren van het waterextract) en P-AL. De laatstgenoemde extractie is door het Blgg uitgevoerd. De getallen tussen de haakjes bij Pw en P-AL geven de resultaten weer in respectievelijk mg P₂O₅ L⁻¹ en mg P₂O₅ 100 g⁻¹ grond.

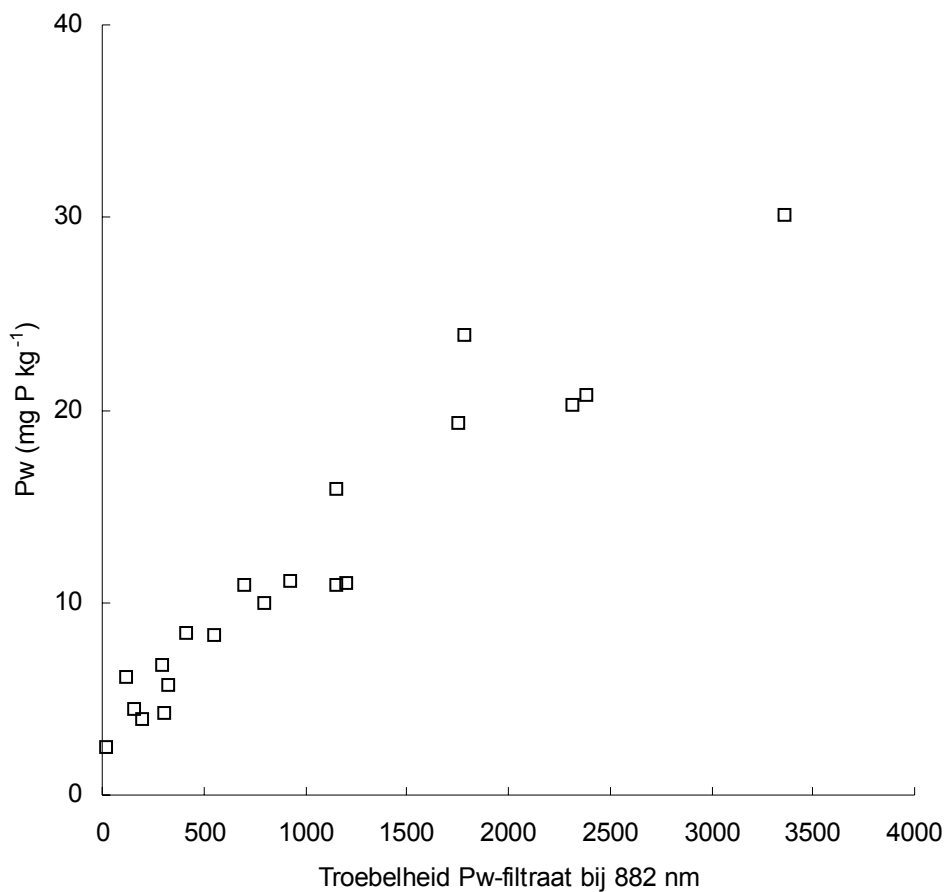
Plot ¹	Stratum	Horizont	1:10 (w/v) 0.01 M CaCl ₂	Pw	P-AL
(mg P kg ⁻¹)					
1	Greppel	A	0.19	1.2 (3.0)	<13 (<3)
1	Greppel	Cg	0.04	0.5 (1.2)	<13 (<3)
1	Greppel	Cgr	0.12	0.9 (2.4)	<13 (<3)
1	Greppel	Cr	0.14	0.9 (2.2)	39 (9)
1	Bolling	A	0.37	1.4 (3.7)	13 (3)
1	Bolling	Cg	0.04	0.6 (1.5)	<13 (<3)
1	Bolling	Cgr	0.08	1.2 (3.0)	<13 (<3)
1	Bolling	Cr	0.08	0.6 (1.5)	<13 (<3)
2	Greppel	A	0.07	0.5 (1.2)	<13 (<3)
2	Greppel	Cg	0.06	0.3 (0.7)	<13 (<3)
2	Greppel	Cgr	0.14	0.9 (2.4)	<13 (<3)
2	Greppel	Cr	0.09	0.5 (1.3)	<13 (<3)
2	Bolling	A	0.20	0.5 (1.4)	<13 (<3)
2	Bolling	Cg	0.08	0.8 (2.0)	<13 (<3)
2	Bolling	Cgr	0.07	0.5 (1.3)	<13 (<3)
2	Bolling	Cr	0.06	0.7 (1.7)	26 (6)
<i>0-10 cm</i>					
1	Greppel	-	0.27	3.3 (8.4)	<13 (<3)
1	Bolling	-	0.30	1.8 (4.4)	<13 (<3)
2	Greppel	-	0.41	1.7 (4.4)	<13 (<3)
2	Bolling	-	0.26	1.6 (3.9)	<13 (<3)

¹Plot 1 wordt gevormd door de percelen 10+ en 9+ en plot 2 wordt gevormd door de percelen 9- en 8-.

De P-AL wordt in Nederland gebruikt voor het vaststellen van de fosfaattoestand van grasland ten behoeve van bemestingsadviesing. De fosfaattoestand van de horizonten kan worden beschouwd als zeer laag; dit kan nadelige effecten hebben op de opbrengst van de grasoogst en het P-gehalte van gras. In 2000 zijn de Pw en P-AL van de percelen 10+ en 10- gemeten in het kader van het project Koeien&Kansen (Reijneveld, 2001); de Pw bedroeg respectievelijk 16 en 11 mg P₂O₅ L⁻¹ terwijl de P-AL respectievelijk 11 en 8 mg P₂O₅ 100 g⁻¹ bedroeg. De in het project DOVE-klei in 2003 gemeten waarden van Pw en P-AL zijn dus veel lager. Dit kan voor een belangrijk deel worden verklaard door de bemonsteringsdiepte. De Pw en P-AL in het project Koeien&Kansen zijn gemeten in de 0-5 cm bodemlaag; in het project DOVE-klei is onder andere gemeten in de A-horizont die qua laagdikte varieert van 0-15 tot 0-40 cm (Tabel 1) en in de 0-10 cm bodemlaag. Fosfor heeft zich waarschijnlijk sterk geconcentreerd in de bovenste laag van de bodem; op grasland vindt er in het algemeen

weinig tot geen grondbewerking plaats zodat er geen tot weinig menging opgetreedt van P over diepere bodemlagen.

In Figuur 5 is de relatie afgebeeld tussen de mate van troebelheid van het Pw-filtraat gemeten bij 882 nm zonder toevoeging van mengreagens en de Pw gemeten na toevoeging van mengreagens. Het Pw-filtraat waarin de troebelheid is gemeten is met water verdund in plaats van mengreagens. De mate van troebelheid en de Pw zijn gemeten voor het toevoegen van NaCl. De relatie kan zeer goed worden beschreven door middel van een lineair verband. De waarden van de Pw gemeten na toevoeging van mengreagens in Figuur 5 zijn veel hoger dan die zijn gemeten na het toedienen van NaCl (Tabel 5); de hoge Pw-waarden zijn waarschijnlijk artefacten en worden veroorzaakt door dispersie van kolloïdale deeltjes met een diameter kleiner dan 0.45 μm (effectieve poriëngrootte van een Schleicher & Schuell 602H filter) die de troebelheid van het Pw-filtraat veroorzaken. Dit is een belangrijke vinding en het is de vraag of de dispersie van kolloïdale deeltjes eveneens artefacten veroorzaakt bij het meten van de P-concentraties in 1:2 (w/v) waterextracten (Tabel 4) en in greppel- en drainwater. In de 1:2 waterextracten is de zoutconcentratie waarschijnlijk hoger dan die in de Pw-extracten als gevolg van een kleiner extractievolume, zodat de dispersie van kolloïdale deeltjes mogelijk gedeeltelijk wordt tegengegaan.



Figuur 5. De relatie tussen de mate van troebelheid van het Pw-filtraat gemeten bij 882 nm zonder toevoeging van mengreagens en de Pw met toevoeging van mengreagens. Het Pw-filtraat waarin de troebelheid is gemeten is met water verdund in plaats van mengreagens. In beide Pw-filtraten is geen NaCl toegevoegd. De Pw is opnieuw geanalyseerd na toevoegen van NaCl en het opnieuw filtreren van het waterextract (Tabel 6).

3.2. Kinetiek van fosfor(de)sorptie

Snelle reactie

Tabel 7. Q_{\max} en K van de Langmuirisotheerm [2] gefit op de relatie tussen Q gemeten met de herhaalde FeO-stripextractie na verschillende incubatietijden en de P-evenwichtsconcentratie gemeten in het schudexperiment.

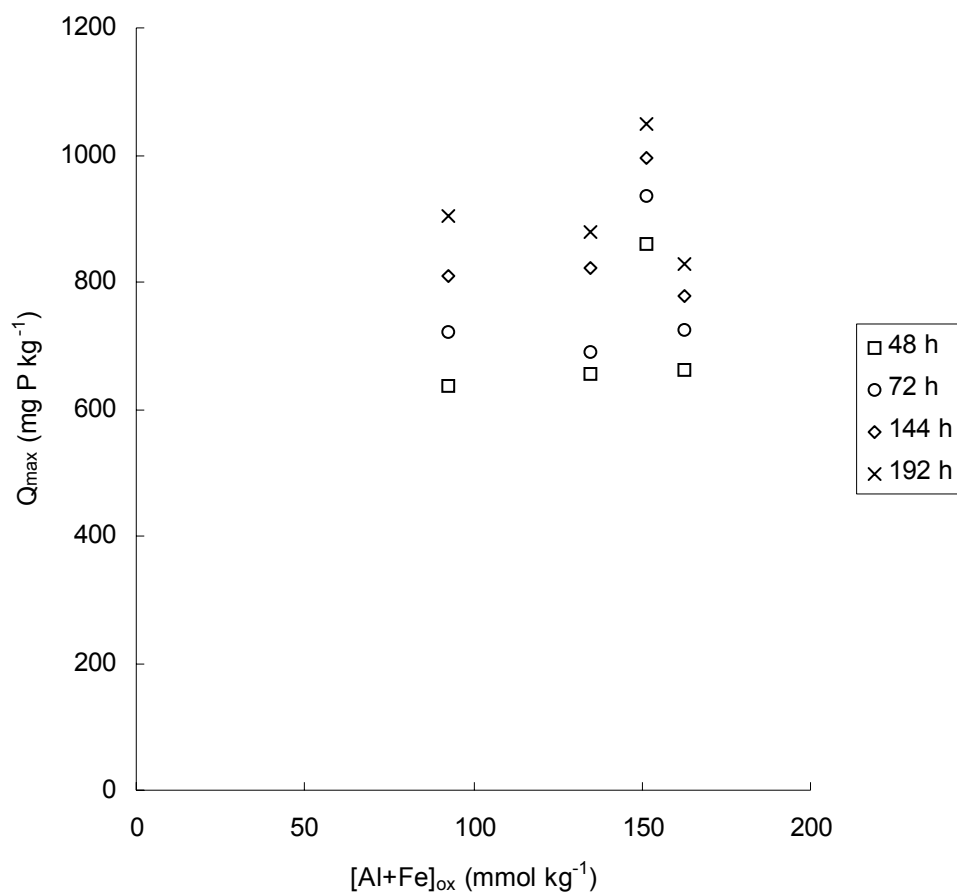
Horizont	Tijd	Q_{\max}	K	$R^2_{\text{adj.}}$	$[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{ox}}^1$	β^2
	(h)	(mg P kg ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mmol kg ⁻¹)	(%)
A	48	661	0.45	97.3	163	13
A	72	723	0.46	97.2	163	14
A	144	779	0.46	97.1	163	15
A	192	827	0.48	97.1	163	16
Cg	48	859	0.15	97.7	151	18
Cg	72	936	0.16	97.5	151	20
Cg	144	994	0.16	97.2	151	21
Cg	192	1050	0.17	97.0	151	22
Cgr	48	654	0.21	97.4	135	16
Cgr	72	689	0.23	97.6	135	16
Cgr	144	823	0.20	97.7	135	20
Cgr	192	878	0.20	97.1	135	21
Cr	48	636	0.23	99.4	93	22
Cr	72	722	0.22	99.2	93	25
Cr	144	809	0.21	99.2	93	28
Cr	192	905	0.20	99.0	93	32
A, Cg, Cgr, Cr	48	700	0.23	93.2	135	17
A, Cg, Cgr, Cr	72	760	0.24	93.2	135	18
A, Cg, Cgr, Cr	144	846	0.23	94.3	135	20
A, Cg, Cgr, Cr	192	897	0.24	94.2	135	21

¹Het gemiddelde gehalte $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{ox}}$ is per horizont berekend op basis van de resultaten die zijn gepresenteerd in Tabel 5.

² β is de molaire verhouding tussen Q_{\max} en het gemiddelde gehalte $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{ox}}$.

Er bestaan duidelijke verschillen in de gefitte waarden van Q_{\max} van de verschillende horizonten. Bovendien is er voor alle horizonten een duidelijk effect waarneembaar van de tijd op de gefitte waarden van Q_{\max} : deze neemt duidelijk toe als de tijd waarover desorptie van P is gemeten toeneemt. Dit is een duidelijk nadeel van de experimentele opzet om het gekozen modelconcept te valideren, aangezien er geen duidelijke scheiding is tussen het moment waarop de snelle pool leeg is en alleen de langzame pool nog desorbeert. Bovendien zou de gemeten desorptie moeten worden gecorrigeerd voor de bijdrage uit de langzame pool. De waarden van β zijn hoger dan die zijn gevonden door van der Zee et al. (1988) voor kalkloze zandgronden; in de laatstgenoemde studie werd een waarde gevonden van 14%. Met name de β -waarden van de Cr-horizont zijn veel hoger dan de waarde van van der Zee (1988) en

dan die van de andere horizonten. Gezien het relatief hoge percentage CaCO_3 en de relatief hoge $\text{pH-H}_2\text{O}$ van de Cr-horizont (Tabel 2) is het de vraag of behalve Al- en Fe-(hydr)oxiden CaCO_3 eveneens een bijdrage levert aan het sorptiegedrag van P. Dit zou de relatief hoge β -waarden kunnen verklaren.

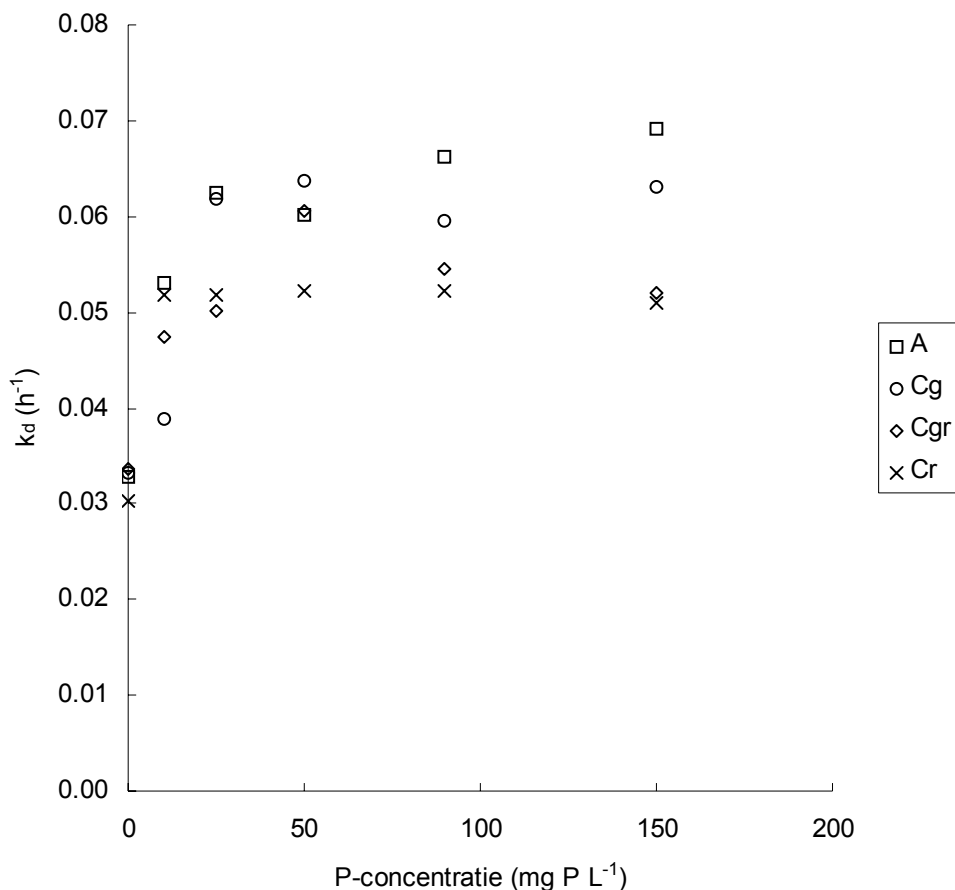


Figuur 6. De relaties tussen de gefitte waarden van Q_{\max} en de gehalten $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{ox}}$ voor de verschillende horizonten.

In Figuur 6 is geen duidelijke relatie zichtbaar tussen de gefitte waarden van Q_{\max} en de gehalten $[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{ox}}$. Dit kan verklaard worden door de bijdrage van CaCO_3 aan de sorptiecapaciteit van de vaste fase in de Cr-horizont, zodat een eventuele relatie wordt verstoord. Bovendien kan de sorptiecapaciteit van de in de verschillende horizonten aanwezige Al- en Fe-(hydr)oxiden verschillen; als gevolg van verschillen in fysisch-chemische karakteristieken tussen de verschillende horizonten kan de mate van kristallisatie verschillen. De meer amorfie Al- en Fe-(hydr)oxiden hebben een hogere sorptiecapaciteit dan de meer kristallijne metaal-(hydr)oxiden.

Tabel 8. De $Q_{t=0}$ en k_d van vergelijking [5] gefit op de relatie tussen de cumulatieve hoeveelheid gedesorbeerde Q gemeten met de herhaalde FeO-stripextractie en de tijd bij verschillende P-concentraties.

Horizont	P-concentratie (mg P L ⁻¹)	$Q_{t=0}$ (mg P kg ⁻¹)	k_d (h ⁻¹)	$R^2_{adj.}$
A	0	22	0.033	96.7
A	10	154	0.053	92.7
A	25	297	0.062	91.9
A	50	436	0.060	92.5
A	90	554	0.066	91.2
A	150	681	0.069	90.8
Cg	0	14	0.033	94.4
Cg	10	144	0.039	96.2
Cg	25	315	0.062	91.5
Cg	50	472	0.064	91.9
Cg	90	624	0.060	93.3
Cg	150	730	0.063	92.8
Cgr	0	21	0.034	96.8
Cgr	10	183	0.047	92.4
Cgr	25	293	0.050	90.6
Cgr	50	463	0.061	92.5
Cgr	90	519	0.055	88.9
Cgr	150	631	0.052	89.3
Cr	0	24	0.030	92.7
Cr	10	183	0.052	92.7
Cr	25	310	0.052	94.4
Cr	50	372	0.052	93.0
Cr	90	489	0.052	90.2
Cr	150	548	0.051	89.6



Figuur 7. De relatie tussen de gefitte waarden van de k_d (vergelijking [5]) en de P-concentratie waarmee de grondmonsters zijn opgeladen.

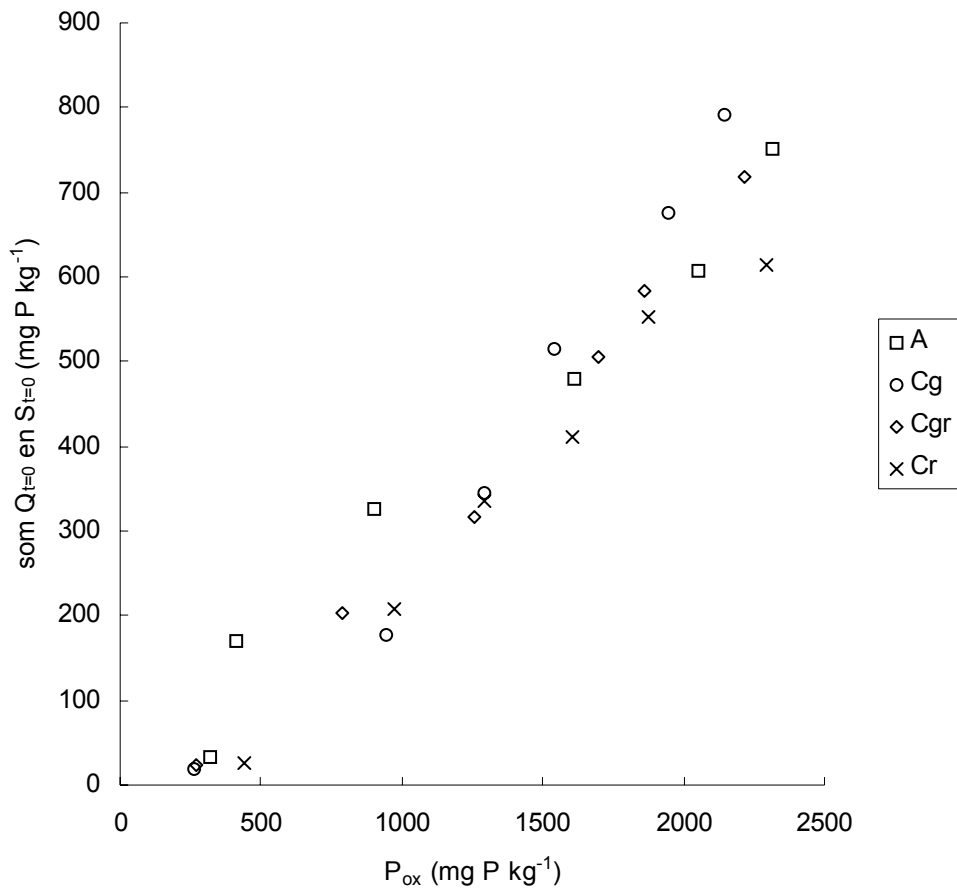
Er bestaan verschillen tussen de gefitte waarden van k_d van de verschillende horizonten; deze verschillen zijn echter niet altijd even duidelijk bij de verschillende P-concentraties waarmee de grondmonsters zijn opgeladen. In het algemeen lijkt de k_d van de A-horizont en in mindere mate die van de Cg-horizont hoger te zijn dan die van de Cgr- en Cr-horizonten. Omdat de K van de A-horizont hoger is dan die van de Cr-horizont, is de k_a van de A-horizont eveneens hoger ($K=k_a/k_d$).

Er is een duidelijk effect van de P-concentratie op de gefitte waarde van k_d . Bij de P-concentratie van 0 mg P L^{-1} zijn de gefitte waarden van k_d veel lager dan die zijn gevonden bij de overige P-concentraties. Dit kan waarschijnlijk worden verklaard door de tijd waaraan de grondmonsters zijn blootgesteld aan P. De P die is gedesorbeerd uit de grondmonsters die zijn opgeladen bij een P-concentratie van 0 mg P L^{-1} is waarschijnlijk lange tijd in contact geweest met de vaste fase, zodat de P diep heeft kunnen binnendringen in de gronddeeltjes. Dit wordt weerspiegeld in een lagere k_d omdat er eerst tijdsafhankelijke diffusie moet plaatsvinden voordat er daadwerkelijk overdracht plaatsvindt van de vaste fase naar de schudoplossing. Als een grondmonster wordt opgeladen met P, gebeurt dit gedurende een

relatief korte tijd, zodat de P zich voornamelijk ophoopt aan de buitenkant van een gronddeeltje. Dit wordt weerspiegeld in een hogere $k_{Q,d}$ -waarde, omdat er eerst geen diffusie hoeft plaats te vinden. Met een toenemende P-concentratie wordt de toename van $k_{Q,d}$ minder groot, omdat het effect van diffusie van 'oude' P waarschijnlijk kwantitatief minder belangrijk wordt. Dit is een beperking van de experimentele opzet om het gekozen modelconcept te parameteriseren.

Tabel 9. De $Q_{t=0}$ en $k_{Q,d}$ en $S_{t=0}$ en $k_{S,d}$ van vergelijking [6] gefit op de relatie tussen de cumulatieve hoeveelheid gedesorbeerde Q gemeten met de herhaalde FeO-stripextractie en de tijd bij verschillende P-concentraties. Tijdens het vaststellen van deze relatie vindt er zowel desorptie van P uit de Q- als uit de S-pool plaats, zodat vergelijking [6] conceptueel gezien de voorkeur zou moeten krijgen. Bovendien dient de som van $Q_{t=0}$ en $S_{t=0}$ gelijk te zijn aan P_{ox} .

Horizont	P-concentratie (mg P L ⁻¹)	$Q_{t=0}$ (mg P kg ⁻¹)	$k_{Q,d}$ (h ⁻¹)	$S_{t=0}$ (mg P kg ⁻¹)	$k_{S,d}$ (h ⁻¹)	R^2_{adj}
A	0	14	0.064	18	0.0038	99.0
A	10	77	0.153	93	0.0166	99.3
A	25	158	0.166	169	0.0176	99.1
A	50	229	0.160	250	0.0177	99.3
A	90	287	0.184	321	0.0190	99.4
A	150	371	0.181	381	0.0181	99.4
Cg	0	9	0.060	11	0.0037	96.0
Cg	10	92	0.079	86	0.0067	99.6
Cg	25	157	0.182	189	0.0189	99.5
Cg	50	237	0.181	277	0.0197	99.4
Cg	90	302	0.170	373	0.0203	99.6
Cg	150	366	0.174	425	0.0203	99.4
Cgr	0	15	0.050	9	0.0070	97.0
Cgr	10	84	0.158	118	0.0159	99.2
Cgr	25	101	0.288	216	0.0216	99.8
Cgr	50	239	0.165	268	0.0183	99.4
Cgr	90	245	0.196	338	0.0158	99.8
Cgr	150	309	0.178	409	0.0142	99.5
Cr	0	16	0.053	9	0.0103	92.9
Cr	10	104	0.130	104	0.0125	99.1
Cr	25	151	0.143	185	0.0182	99.3
Cr	50	190	0.146	221	0.0159	99.2
Cr	90	248	0.164	306	0.0141	99.0
Cr	150	250	0.190	363	0.0158	99.1



Figuur 8. De relaties tussen de som van de gefitte waarden van $Q_{t=0}$ en $S_{t=0}$ en de gemeten gehalten P_{ox} .

Het fitten van vergelijking [6] is niet zinvol, omdat de sommen van de gefitte waarden van $Q_{t=0}$ en $S_{t=0}$ absoluut niet overeenkomen met de gemeten waarden van P_{ox} (Figuur 8). Conceptueel gezien lijkt het zinvol om vergelijking [6] te gebruiken om de desorptieconstante van de snelle pool af te leiden omdat hierbij een correctie plaatsvindt voor de bijdrage van desorptie van P uit de langzame pool. Gezien de resultaten die zijn gepresenteerd in Figuur 8 is het dan beter om vergelijking [6] te fitten met drie onbekenden in plaats van vier: $S_{t=0}$ kan worden gefit als $P_{ox} - Q_{t=0}$ (Tabel 10). De gefitte waarden van k_d en $Q_{t=0}$ kunnen sterk verschillen (Tabel 8 en Tabel 10).

Tabel 10. De $Q_{t=0}$ en $k_{Q,d}$ en $S_{t=0}$ en $k_{S,d}$ van vergelijking [6] gefit op de relatie tussen de cumulatieve hoeveelheid gedesorbeerde Q gemeten met de herhaalde FeO-stripextractie en de tijd bij verschillende P-concentraties. Tijdens het vaststellen van deze relatie vindt er zowel desorptie van P uit de Q- als uit de S-pool plaats, zodat vergelijking [6] conceptueel gezien de voorkeur zou moeten krijgen. $S_{t=0}$ kan worden gefit als $P_{ox}-Q_{t=0}$, zodat vergelijking [6] wordt gefit met drie onbekenden in plaats van vier onbekenden.

Horizont	P-concentratie (mg P L ⁻¹)	$Q_{t=0}$ (mg P kg ⁻¹)	$k_{Q,d}$ (h ⁻¹)	$S_{t=0}$ ¹ (mg P kg ⁻¹)	$k_{S,d}$ (h ⁻¹)	$R^2_{adj.}$
A	0	16	0.059	304	0.0001	99.2
A	10	115	0.096	298	0.0011	98.8
A	25	339	0.101	560	0.0006	98.6
A	50	434	0.111	1179	0.0006	98.3
A	90	534	0.115	1521	0.0007	98.4
A	150	230	0.105	2087	0.0008	98.6
Cg	0	10	0.061	257	0.0001	97.3
Cg	10	105	0.069	841	0.0003	99.6
Cg	25	369	0.106	920	0.0007	98.3
Cg	50	490	0.097	1050	0.0008	98.6
Cg	90	577	0.102	1368	0.0008	98.4
Cg	150	244	0.106	1903	0.0006	98.4
Cgr	0	16	0.052	257	0.0001	98.2
Cgr	10	132	0.093	658	0.0006	98.7
Cgr	25	360	0.101	900	0.0006	98.6
Cgr	50	371	0.114	1329	0.0008	98.4
Cgr	90	446	0.111	1412	0.0008	98.6
Cgr	150	213	0.101	2006	0.0006	97.0
Cr	0	14	0.074	426	0.0001	98.6
Cr	10	137	0.094	836	0.0004	99.0
Cr	25	280	0.093	1011	0.0005	98.9
Cr	50	351	0.106	1254	0.0007	98.5
Cr	90	388	0.108	1487	0.0007	98.2
Cr	150	240	0.087	2054	0.0005	98.9

¹ $S_{t=0}$ is berekend als de gemeten waarde van P_{ox} – de gefitte waarde van $Q_{t=0}$

Langzame reactie

Tabel 11. De resultaten van de kinetische Freundlich gefit op de relatie tussen F en de P-evenwichtsconcentratie als functie van de tijd.

Horizont	K_f (L kg ⁻¹ d ⁻¹)	N	M	$R^2_{adj.}$	F_{max}^1 (mg P kg ⁻¹)	α_{max}^2 (%)
A	463	0.23	0.11	96.9	2847	56
Cg	522	0.22	0.10	97.6	2891	62
Cgr	529	0.20	0.10	94.4	2650	63
Cr	395	0.23	0.18	95.1	4166	145
Cr	478	0.22	0.12	91.8	3075	73

¹ F_{max} is de maximale hoeveelheid gesorbeerde P die is berekend op basis van een extrapolatie naar een blootstellingsduur van 1825 d bij een P-evenwichtsconcentratie van 90 mg P L⁻¹.

² α_{max} is de molaire verhouding tussen F_{max} en het gemiddelde gehalte [Al+Fe]_{ox} berekend per horizont op basis van de resultaten die zijn gepresenteerd in Tabel 5.

De kinetische Freundlichvergelijking is niet opgenomen in het computermodel ANIMO. In plaats van deze vergelijking wordt er gebruik gemaakt van vergelijking [4]; een vergelijking waarin de langzame pool is opgedeeld in drie verschillende subpools. Als de Langmuirisotheerm eveneens wordt opgenomen in deze vergelijking kunnen de resultaten van het experiment om de langzame reactie te parameteriseren worden gefit en hoeft de gemeten P_{ox} niet te worden gecorrigeerd voor Q. Echter de mechanistische betekenis van het gebruik van drie verschillende subpools is onduidelijk.