

**Aan**

Wilbert van Zeventer (ministerie I&M)

Van

TNO Geologische Dienst, Universiteit Utrecht

OnderwerpToelichting kritiek rekenmodellen n.a.v. motie Lodders c.s. voorgesteld
d.d. 26 april 2016Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
Postbus 80015
3508 TA Utrecht

www.tno.nl

T +31 88 866 42 56
F +31 88 866 44 75**Datum**

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Geachte heer Van Zeventer,

In uw email d.d. 12 mei jl. verzoekt u mij om mijn kritiek in een artikel in V-focus (december 2015) op rekenmodellen voor het berekenen van nutriëntenbelasting van grond- en oppervlaktewater toe te lichten. Dit verzoek komt voort uit de reactie die het ministerie van I&M opstelt naar de Tweede Kamer naar aanleiding van de motie Lodders c.s. zoals voorgesteld d.d. 26 april 2016 (kamerstuk 33979-138; Vergaderjaar 2015-2015).

Mijn kritiek richt zich op rekenmodellen die gebruikt worden bij het herleiden van bronnen van nutriënten in het oppervlaktewater dan wel het bepalen van de uit- en afspoeling van nutriënten uit landbouwbodems. Dit komt naar voren in een rapport van G.R. Rotgers getiteld "Waterkwaliteit en veehouderij" zoals verschenen in april 2016 en wel onder Hoofdstuk 6 (getiteld Rekenmodel STONE kent onzekerheden – p. 14):

In V-focus stelt prof. Jasper Griffioen, hoogleraar waterkwaliteitsbeheer aan de Universiteit van Utrecht, dat de rekenmodellen met name voor veen- en kleigebieden niet goed in beeld hebben welk deel van de gemeten concentraties in het oppervlaktewater, toegeschreven mogen worden aan de landbouw en welk deel aan de natuur.

Meer specifiek gaat het hierbij om de modelformuleringen voor klei- en veenbodems zoals die in het STONE-instrumentarium (waarin het bodem-nutriëntenmodel ANIMO) verwerkt zijn als ook in het model PLEASE.

TNO ONGERUBRICEERD

Samengevat komt mijn kritiek er op neer dat de gebruikte bodem-nutriënten-modellen STONE/ANIMO en PLEASE onvoldoende onderscheid maken tussen sortieprocessen van fosfaat en oplos/neerslagprocessen met fosfaat houdende mineralen. Het is mogelijk gebleken om bestaande veldgegevens op empirische wijze te kalibreren, waarmee het model praktisch voldoet als reproductiemodel en waarbij ook geconstateerd is dat de reproductie meer en minder bevredigend was. De geschiktheid als prognose-model is hiermee echter niet bewezen. Deze rol heeft het model wel in het kader van evaluatie van maatregelen om de waterkwaliteit te verbeteren en de uit- en afspoeling van nutriënten uit de bodem te beperken. Aanvullend valt op te merken dat de modellen hydrologisch niet goed omgaan met "incidental losses" en de rol van retentie in de (achtergrond)belasting van het oppervlaktewatersysteem met fosfaat conceptueel niet wordt meegenomen in de modelbeschouwingen van m.n. STONE.

Datum

14 juli 2016

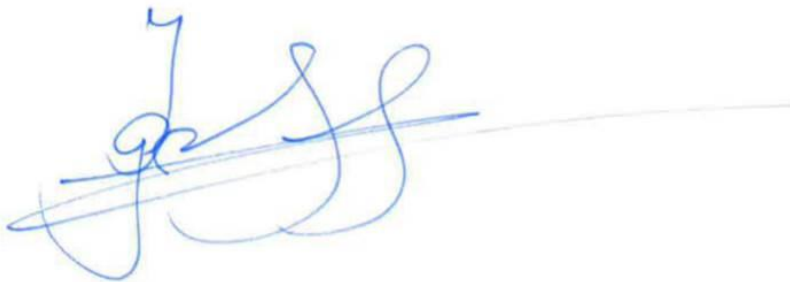
Onze referentie

0100298339

Blad

2/13

Vriendelijke groet,



Jasper Griffioen
Senior-scientist, TNO Geologische Dienst
Hoogleraar waterkwaliteitsbeheer, Universiteit Utrecht

TNO ONGERUBRICEERD

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

3/13

INLEIDING

Onderstaande toelichting is ten dele gebaseerd op een memo die ik in 2003 had geschreven (Griffioen, 2003), een aio-voorstel waaraan ik in 2012-13 werkte maar niet heb afgemaakt en ingediend voor financiering en een rapport dat ik in 2015 heb opgesteld (Griffioen, 2015). De bezwaren en kanttekeningen richten zich niet alleen op de modelbeschrijving voor klei- en veenbodems maar ook op die voor zandbodems. Hierbij zijn de bezwaren welbeschouwd groter en fundamenteeler voor de eerste twee typen bodems. Alterra en het toenmalige MNP hebben dit in hun rapportages ook aangegeven in de afgelopen jaren. Voor het laatste type is het lastig om aan te geven hoe ernstig de conceptuele tekortkomingen zijn voor een model met veel procesvariabelen dat gekalibreerd wordt aan meetgegevens van de heersende situatie in het veld. Wezenlijke, fundamentele veranderingen in de procesbeschrijvingen in STONE/ANIMO zijn hierbij volgens mijn weten niet doorgevoerd in de afgelopen paar jaar en de fundamentele bezwaren van ca. 10 jaar geleden zijn dus onverminderd geldig.

Bij de toelichting van mijn kritiek neem ik ook de gelegenheid om aandacht te vragen voor een enkel aspect zoals dat naar voren komt in de petitie van Stichting Mesdag Zuivelfonds. Deze petitie getiteld "Interpretatie richtlijn Waterkwaliteit Oppervlaktewater" is een uitvloeisel van het rapport van Rotgers en onlangs aangeboden aan de Tweede Kamer. Deze petitie was weer (mede)aanleiding voor het indienen van de motie van Lodders c.s.

NATUURLIJKE KWEL?

De petitie spreekt van natuurlijke kwel als belangrijke nutriëntenbron voor oppervlaktewater. Bedacht moet worden dat natuurlijke kwel in polders in West-Nederland, Noord-Nederland en het rivierengebied (waar hoge natuurlijke concentraties voorkomen van PO₄ en NH₄) niet bestaat. De kwelintensiteit wordt in hoge mate bepaald door het polderpeil en een lager polderpeil leidt tot meer kwel, zeker in geval van relatief diepgelegen polders zoals de droogmakerijen. Polders zijn door de mens gecreëerde waterhuishoudkundige eenheden en het polderpeil wordt hierbij vaak om landbouwkundige redenen laag gehouden. Het is daarom beter om te spreken van een achtergrondbelasting door kwel. Iets soortgelijks geldt voor mineralisatie van veen: de intensiteit van de mineralisatie wordt mede bepaald door de drooglegging en die is sterk afhankelijk van het polderpeil. De huidige mineralisatie van veen kan dus niet "natuurlijk" genoemd worden maar is mede het resultaat van het gebruik van veenbodems voor o.a. landbouwactiviteiten. **Het is daarom noodzakelijk om te spreken van achtergrondbelasting of nog beter niet-natuurlijke achtergrondbelasting.**

SORPTIE- VERSUS OPLOSNEERSLAG-REACTIES

Bij bodemchemische reacties is het optreden van oplos/neerslagreacties wezenlijk anders dan het optreden van sorptiereacties maar STONE/ANIMO gaat hier erg empirisch mee om. Sorptie van fosfaat aan bodembestanddelen treedt op bij alle fosfaatconcentraties. Bij oplos/neerslagreacties in evenwicht is er geen relatie tussen concentratie en gehalte van de fase in kwestie: bij concentraties groter of

gelijk aan het oplosbaarheidsproduct is sprake van (over)verzadiging en zijn neerslagreacties te verwachten. De hoeveelheid vaste fase is verder onafhankelijk van de concentratie.

Neerslag kan optreden met Al, Fe, Ca en eventueel Mn. Het neerslaan van fosfaat houdende fasen is een proces dat meestal niet instantaan plaats vindt, maar in de bodem kinetisch gecontroleerd plaats vindt op een tijdschaal van dagen tot maanden. Uitzondering is neerslag van Fe-hydroxyfosfaten bij neutrale of basische pH die binnen minuten - uren plaats vindt en onder sommige condities enkele dagen.

Voor lichtzure zandige landbouwgronden met typische Al-concentratie van 0,1 tot 10 mg/l treedt oververzadiging met varisciet ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) op en oververzadiging met strengiet ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is ook waarschijnlijk. Voor kleipolders en andere kalkhoudende gronden (in met name west- en en Noord-Nederland) is allerlei bewijs dat neerslag van Ca-fosfaten en met name Fe-hydroxyfosfaten een rol speelt in de bodem dan wel tijdens kwel of in het oppervlaktewater. Voor veenbodems is bekend dat vivianiet ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) voorkomt (zie verderop). Het veronachtzamen van oplos/neerslagreacties ten gunste van sorptiereacties is mede een gevolg van de manier hoe de modelformuleringen voor ANIMO zijn afgeleid. Dit is mede gebeurd aan de hand van relatief kortdurende lab experimenten waarbij snel-optredende sorptiereacties dominant zijn over trage, kinetisch gecontroleerde oplos/neerslagreacties. In het veld kunnen die trage reacties echter wel een wezenlijke rol spelen.

De huidige STONE/ANIMO-opzet van drie kinetische Freundlich-isothermen en een instantane oplos/neerslagreactie naast een Langmuir evenwicht isotherm is mechanistisch gezien niet verdedigbaar. De sorptiecapaciteit van een bodem voor fosfaat zal eindig zijn (zie verderop). Een Freundlich-beschrijving voor fosfaatsorptie is daarmee ongelukkig, want een Freundlich-isotherm stelt geen maximum aan de sorptiecapaciteit. Het onderscheid tussen een Freundlich- en een Langmuir-isotherm is met name kritisch bij hogere concentraties als de Langmuir-sorptiecapaciteit geheel of bijna geheel bezet is. Gelet op het bestaan van de term 'fosfaatverzadigde gronden' moet men de situatie van nagenoeg volledige bezetting van het sorptiecomplex onderkennen.

Het gebruik van drie kinetische isothermen introduceert een grote mate van vrijheid in het fitten waarmee mathematisch gezien kinetisch gecontroleerde sorptie tezamen met (kinetisch gecontroleerde) oplos/neerslagreactie misschien wel te beschrijven valt, maar mechanistisch hoeft de beschrijving niet juist te zijn. Dit leidt tot potentiële fouten als het model gebruikt wordt om het gedrag te voorspellen onder andere condities waarvoor het model gekalibreerd is. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn als niet langer sprake is van fosfaatophoping in de bodem maar van fosfaatafname. Een elegantere opzet is één of twee kinetische Langmuir-isothermen te gebruiken tezamen met een kinetische oplos/neerslag reactie voor Ca-fosfaten en een kinetische of evenwichtsbenadering voor de oplos/neerslagreactie van Fe-hydroxyfosfaten. Bij sorptiereacties in evenwichtstoestand is er een enkelvoudige relatie tussen de geadsorbeerde hoeveelheid en de hoeveelheid in oplossing.

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

4/13

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

5/13

FOSFAATSORPTIE AAN FE EN AL-OXIDES

In de STONE/ANIMO benaderingen is de fosfaatsorptie-capaciteit gerelateerd aan het gehalte oxalaat-extraheerbaar Fe en Al ($S_{PO_4} = a [Fe_{ox} + Al_{ox}]$ waarin S is Langmuir-sorptiecapaciteit, a is correlatiefactor, en Me_{ox} is gehalte oxalaat-extraheerbaar metaal). Hierbij stelt men ook dat het oxalaat-extraheerbaar gehalte gelijk is aan het gehalte Fe- en Al-oxide. Deze interpretatie is niet zo vanzelfsprekend en andere verbanden zijn in buitenlands onderzoek ook waargenomen. Verschillende studies hebben duidelijk gemaakt dat naast sorptie van fosfaat aan oxides ook sorptie optreedt aan Al- of Fe-humaten in zandige, lichtzure bodems zoals podzolen. Villapando & Graetz (2001) vonden voor monsters van de Bh horizon van Fe-arme spodosols een betere correlatie van de PO_4 -sorptiecapaciteit met $CuCl_2$ -extraheerbaar Al of citaat-dithioniet-bicarbonaat extraheerbaar Al dan met oxalaat-extraheerbaar Al of Fe.

De waarde van de correlatiefactor tussen oxalaat-extraheerbaar Al en Fe en de PO_4 -sorptiecapaciteit verdient ook aandacht. In de modellen wordt gangbaar een factor 0,5 gebruikt. Van der Zee & Van Riemsdijk (1988) hebben een correlatiefactor van 0,63 en 0,34 afgeleid op basis van experimenten met respectievelijk 5,0 en 0,5 mmol PO_4/l (ofwel 155 en 15,5 mg P/l) als initiële concentratie. Merk op dat de hoogste concentratie ruim boven de jaarconcentratie voor fosfaatbelasting ligt. Bovendien geven beide concentraties aanleiding tot oververzadiging met allerlei fosfaatmineralen als geen sorptiematerialen zoals oxides aanwezig zouden zijn. Waarschijnlijk was er tijdens de experimenten neerslag van fosfaat opgetreden (zoals eerder besproken) maar is dat niet opgemerkt.

Gangbare waarden voor de totale sorptiecapaciteit aan amorf ijzerhydroxide, goethiet ($FeOOH$) en gibbsiet ($Al(OH)_3$) zijn respectievelijk 0,200, 0,0149 en 0,0135 mol/mol oxide. De sorptiecapaciteit voor fosfaat zal meestal geringer zijn, want andere stoffen participeren ook in de bezetting van het sorptiecomplex. Borggaard et al. (1990) vonden correlatiefactoren van 0,211 en 0,095 mol/mol voor respectievelijk oxalaat-extraheerbaar Al en Fe voor podzol-monsters waaruit organisch materiaal was geëxtraheerd. De sorptiecapaciteit voor deze behandelde grondmonsters kan dus exclusief aan (amorfe) ijzerhydroxides worden toegeschreven en is wezenlijk lager dan de waarde die in STONE/ANIMO gehanteerd wordt.

Buitenlands onderzoek heeft duidelijk gemaakt dat sorptie aan Al- en Fe-humaten een rol speelt naast sorptie aan Al- en Fe-oxides. De bindingscapaciteit van humaten is niet zo grondig onderzocht als die van oxides. Genoemde waarden voor de sorptiecapaciteit zijn 0,325 tot 0,753 mol/mol (Fe + Al). De bindingscapaciteit van humaten is dus veel groter dan die van oxides. Er is mij geen onderzoek bekend naar het voorkomen van Al- en Fe-humaten in Nederlandse zandgronden. **De benadering van STONE/ANIMO neemt sorptie aan oxides, aan humaten en oplos/neerslagreacties met Fe en Al op empirische wijze samen waarmee het model als prognose-instrument feitelijk ongeschikt is.**

Het onderscheid tussen sorptie aan oxides en die aan humaten is met name belangrijk bij enerzijds onderscheiden van minerale gronden versus veengronden (zie volgende hoofdstuk) en anderzijds verandering in landgebruik of verandering in belastingsintensiteit. De algemene bodemcondities zullen dan veranderen en de

reactiviteit van reactieve bestanddelen zal hierdoor ook veranderen. IJzer-oxides zijn bijvoorbeeld redoxgevoelig en lossen op onder reducerende omstandigheden. Bij vernatting kunnen reducerende omstandigheden gaan optreden in bodemhorizonten die eerder aeroob waren.

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

6/13

FOSFAATGEDRAG IN VEENBODEMS

Biogeochemische processen die het gedrag van N en PO_4 in veenbodems bepalen zijn internationaal intensief bestudeerd. Zulke processtudies hebben duidelijk gemaakt dat de processen die nutriënttransport controleren verschillen tussen organische veenbodems en minerale bodems. Dit komt echter niet duidelijk terug in de modelopzet van STONE/ANIMO en meerdere tekortkomingen zijn aan te wijzen met name voor wat betreft de bio geochemie van fosfaat. Ten eerste is de interactie tussen PO_4 en Al en Fe niet duidelijk. Oxalaat-extraheerbaar Fe en Al kunnen niet gelijk gesteld worden aan amorf Fe en Al-oxides in het anaerobe deel van veenbodems zoals feitelijk gedaan wordt in STONE/ANIMO: in anaerobe bodems zullen amorf Fe-oxides verdwenen zijn door reductie.. Meerdere literatuurstudie beschrijven dat zogenaamde ternaire complexen tussen PO_4 , Fe en Al en humaten een rol spelen. Meer fundamenteel inzicht in de aard van deze complexen ontbreekt echter voor veenbodems.

Ten tweede wordt de rol van oplos/neerslagreacties verwaarloosd. Voor het aerobe deel van veenbodems kan men veronderstellen dat het oplossen en neerslaan van Fe-hydroxyfosfaten zoals tinticiet ($Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$) een rol speelt, dat wil zeggen coprecipitatie van PO_4 met Fe(III) in plaats van sorptie van fosfaat aan Fe-oxyhydroxides. Verschillende Nederlandse studies hebben de aanwezigheid van een discreet Fe-fosfaat mineraal met een atomaire Fe/P verhouding van 1,5 aangetoond, incl. recent promotieonderzoek van Bas van der Grift. Dit verklaart veel beter de waargenomen molaire verhouding van 0,5 tussen oxalaat-extraheerbaar PO_4 en oxalaat-extraheerbaar Fe+Al dan sorptie aan amorf Fe- en Al-hydroxides, maar dit is niet verwerkt in nutriënttransportmodellen. Voor wat betreft het anaerobe deel van veenbodems zal vivianiet ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) een rol spelen. Dit mineraal wordt al sinds het einde van de 19^e eeuw visueel waargenomen in veenbodems omdat het snel verkleurd naar fel blauw bij blootstelling aan lucht, maar de betekenis hiervan is ook niet verwerkt in nutriënttransportmodellen. Het is mijn hypothese dat kinetisch gecontroleerd oplossen en neerslaan van dit mineraal een relevante rol spelen in veenbodems. Ten derde is de rol van oplos/neerslagreacties van Ca-fosfaten ook niet duidelijk. Poriewater in met name laagveen kan oververzadigd zijn aan Ca-fosfaat. Dit maakt neerslag van deze mineralen een waarschijnlijke reactie maar het is niet zo geïmplementeerd in nutriënttransportmodellen.

Tenslotte is op basis van bestaand (Nederlands) onderzoek duidelijk dat interne eutrofiëring als mechanisme een rol speelt in de nutriëntenchemie van veengebieden en andere wetlands. De mechanismen hiervan zijn echter nog niet op een kwantitatieve manier in modellen beschreven. De interactie tussen nitraat uitspoeling en pyrietoxidatie met de consequenties voor PO_4 beschikbaarheid verdient hierbij ook aandacht, net zoals de rol van sulfaatreductie, mobilisatie/imobilisatie van PO_4 en interactie met Fe.

De conclusie is dat er geen mechanistisch georiënteerd nutriënttransport-model is voor veenbodems. Dit is verrassend aangezien nutriënttransport in veenbodems niet alleen wetenschappelijk interessant is maar maatschappelijk gezien ook erg nuttig. Dit gelet op enerzijds de unieke eigenschappen van veenbodems ten opzichte van minerale bodems en anderzijds de maatschappelijke relevantie van landbouw op veenbodems en natuurbeheer van wetlands.

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

7/13

IJZER- EN FOSFAATRIJKE KWEL

Grondwater in klei en veengebieden is nagenoeg altijd anaeroob, pH-neutraal en de PO₄ en NH₄ concentraties kunnen door natuurlijke oorzaak hoog zijn. Fosfaat in grondwater is vooral opgelost ortho-fosfaat alhoewel bij hoge concentraties in west-NL organisch fosfaat niet helemaal verwaarloosd kan worden als ook opgelost organisch koolstof hoog is (> 10 mg DOC/l). De belangrijkste chemische reacties tijdens kwel van grondwater zijn daarom die tussen fosfaat en ijzer of calcium. Merk hierbij op dat dit niet alleen geldt voor "diepe kwel" maar voor lokale kwel uit de ondiepe ondergrond. Als deze reacties in het oppervlaktewater zelf plaats vinden dan kan vegetatie ook een rol spelen en is deze vereenvoudiging niet altijd mogelijk. Andersom, veel oppervlaktewater kwaliteitmodellen houden geen of zeer empirisch rekening met de interactie tussen Ca of Fe en fosfaat waardoor ze gemakkelijk te kort schieten in het beschrijven van fosfaatretentie.

IJzer in grondwater is normaal gereduceerd ijzer en bij contact met zuurstof (in oppervlaktewater of slootbodem) wordt dit geoxideerd waarbij eerst Fe-hydroxyfosfaten gevormd worden voordat Fe-hydroxyden ontstaan. Het betreft hier een mineraal en niet sorptie van fosfaat aan Fe-hydroxide (verg. eerdere discussie). De snelheid is hoog en afhankelijk van temperatuur, pH en beschikbaarheid zuurstof. Normaal gebeurt de reactie in minuten tot uren en, mits bij neutrale pH, hooguit in de winter enkele dagen.

Fosfaat kan ook met calcium neerslaan tot calcium-fosfaten als grondwater uittreedt doordat de pH omhoog gaat door CO₂-ontgassing van het grondwater (de hoeveelheid opgelost CO₂ is normaal in grondwater hoger tot veel hoger dan in oppervlaktewater of de lucht). Dat is een veel tragere reactie: duurt uren tot maanden. Als de ijzer-concentratie laag is t.o.v. PO₄ concentratie kan niet alle PO₄ gebonden worden aan Fe-hydroxyfosfaten. Dan kan neerslag met calcium een rol spelen tijdens kwel. De mate waarin en de bijbehorende reactiesnelheid is lastig vast te stellen alhoewel ik een empirisch model heb afgeleid voor een schatting. Als zowel Fe als Ca onvoldoende aanwezig zijn t.o.v. P, dan zal ortho-PO₄ uit kwel direct in het oppervlaktewater terecht komen.

STONE/ANIMO schiet te kort in de conceptuele opzet voor gebieden met nutriëntenrijke kwel want het is essentieel om onderscheid te maken in wel of geen vastlegging van PO₄ tijdens kwel. Belangrijke vraag is hierbij ook waar deze twee reacties plaats vinden: in de waterbodem, in een drainbuis die ook dieper grondwater afvoert of in het oppervlaktewater zelf. We hebben de indruk dat de waterbodem van een sloot en drainbuizen veel fosfaat uit kwel afvangen: drainbuizen moeten herhaaldelijk doorgespoten worden om ze weer beter drainerend te maken en er komt dan veel rood ijzerhydroxide (roest) vrij.

Het is hierbij een conceptuele vraag of in kwelwater opgelost PO₄ dat in de bodem wordt vastgelegd rondom drainbuizen als kwelbelasting van het oppervlaktewater gezien kan worden of niet. Het slib van de waterbodem wordt geregeld (in het najaar al dan niet jaarlijks) verwijderd uit sloten door dit slib op het land te brengen. Daarmee wordt in alle redelijkheid een deel van de vastgelegde fosfaat uit het slootsysteem verwijderd (en komt het als voedingsstof op het land). Andersom kan bij zware regenbuien een deel van de waterbodem in suspensie raken en met het slootwater worden afgevoerd en stroomafwaarts weer bezinken. De aanwezigheid van Fe in kwel speelt ook een rol in de retentie van fosfaat afkomstig uit de toplaag van de bodem dat via uit- en afspoeling het oppervlaktewater bereikt: menging van de watertypen van diepe en ondiepe herkomst roept Hydro chemische reacties op waarbij het niet meer uitmaakt met welk watertype de reactieve stoffen aangevoerd werden. Zo kan ortho-fosfaat opgelost in ondiep poriewater reageren met Fe opgelost in regionale kwel waarbij Fe-hydroxyfosfaten gevormd worden of landbouw-fosfaat geadsorbeerd raakt aan Fe-hydroxides die eerder gevormd zijn uit kwel. De pH en temperatuur zijn hierbij ook van invloed en eventueel kunnen ook neerslagreacties met Ca optreden. De retentie van fosfaat is dus mede afhankelijk van menging van watertypen tijdens het uittreden in het oppervlaktewatersysteem.

In conclusie ben ik van mening dat het gedrag van fosfaat tijdens (regionale en lokale) kwel, en welbeschouwd ook voor het water-bodemsysteem als geheel, niet goed beschouwd kan worden zonder rekening te houden met oplos/neerslagreacties met Fe en Ca onder invloed van o.a. pH. Dit wordt nu niet gedaan in STONE/ANIMO.

NUTRIËNTBELASTING TIJDENS PIEKAFVOEREN

De nutriëntbelasting van het oppervlaktewatersysteem vanuit de bodem is het resultaat van hydrologische en biogeochemische processen naast factoren als mestbelasting, etc. In het voorgaande in stilgestaan bij de tekortkomingen in STONE/ANIMO met betrekking tot de modelformulering van de biogeochemische processen. Hier wordt stilgestaan bij de hydrologische processen. Het is de afgelopen jaren aan de hand van allerlei Nederlands onderzoek duidelijk geworden dat snelle af- en uitspoeling wezenlijk bijdragen aan de nutriëntbelasting van het oppervlaktewatersysteem. Dit wordt in het Engels aangeduid met de term "incidental losses": milieuverliezen die samen hangen met piekafvoeren door regenbuien. Het Nederlandse onderzoek bevestigt buitenlands onderzoek en maakt duidelijk dat ook voor een vlak land als Nederland erosie en afspoeling een rol spelen in de nutriëntbelasting. Vaak wordt gesteld dat de fosfaat -belasting van het oppervlaktewatersysteem bepaald wordt door het transport en niet door de grootte van de bron.

Het model ANIMO/STONE kan niet goed omgaan met het fenomeen van incidental losses, mede omdat de bijbehorende hydrologische processen niet expliciet worden meegenomen. Het gaat hierbij zowel om de afspoeling door stroming over het land (al dan niet via greppels) als uitspoeling door snelle stroming via scheuren in de bodem en drainagebuizen. De bijdrage van incidental losses aan de jaarlijkse nutriëntbelasting kan echter tot tientallen procenten bedragen. Directe relaties tussen het tijdstip waarop meststoffen werden

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

8/13

aangevoerd en de nutriëntconcentraties in drain-, greppel- en slootwater zijn hierbij ook waargenomen. Een goede modelformulering is dus niet onbelangrijk, maar moeilijk op te stellen omdat het fenomeen sterk heterogeen is in de ruimte. Het speelt vooral bij kleibodems omdat deze enerzijds een geringe infiltratiecapaciteit hebben en anderzijds typisch scheuren kunnen vertonen. Ook veenbodems kunnen echter een goed doorlatende toplaag hebben met hoge horizontale doorlatendheid (de zogenaamde "acrotelm").

Bedacht mag ook worden dat de bruto erosie meestal beduidend groter is dan de netto erosie: over korte afstanden treedt erosie-transport-sedimentatie op, waardoor niet al het uit- en afgespoelde materiaal ook het stroomgebied verlaat hoe klein dit ook gekozen wordt. **Het geërodeerde en weer gesedimenteerde materiaal kan echter wel weer een bron zijn in het oppervlaktewatersysteem voor nalevering door bijvoorbeeld interne eutrofiëring. Het kan daarmee wel bijdragen aan de belasting van het oppervlaktewater.**

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

9/13

FUNCTIONALITEIT STONE/ANIMO

Modelaanpassing zijn nodig om ANIMO aan te passen, waarbij het model beter recht moet doen aan de optredende fysisch-chemische processen. Heden ten dage zou de fosfaattoestand moeten omslaan van accumulatie naar die van verlies. ANIMO is niet goed gevalideerd op gecontroleerde experimenten voor deze nieuwe toestand. Daarnaast is het de verwachting dat klimaatverandering leidt tot grotere regenbuien die ook vaker gaan voorkomen. Het belang van incidental losses neemt daarmee ook in alle redelijkheid toe. Voor STONE/ANIMO als prognosemodel moet dit dus ook goed in het model verwerkt zijn.

BRONANALYSE

Bij de bestaande oppervlaktewaterkwaliteitsmeetnetten, ontbreekt het voor veen- en kleipolders volgens mij aan monitoringspunten waaruit de achtergrondbelasting herleid kan worden: meetpunten waarvoor het achterland bestaat uit natuur. In ieder geval ken ik geen rapportages waarin deze categorie apart gerapporteerd wordt met uitzondering van een Monitoring Stroomgebieden studie in poldertje Nooitgedacht in de Krimpenerwaard. Het zal voor veenpolders en nog meer voor kleipolders ook lastig zijn om meerdere locaties aan te wijzen waar deze situatie nu gemeten wordt, maar ze zullen waarschijnlijk wel zijn aan te wijzen. Een voorbeeld is monitoring in de Flevopolder stroomafwaarts van de Oostvaardersplassen in Flevoland. Anders moet dus overwogen worden om dit soort meetpunten te gaan instellen voor waterkwaliteitsmonitoring. **De afwezigheid van monitoring van de achtergrondbelasting hindert elke discussie over bronnen van nutriënten in de poldergebieden met klei- en veenbodems.**

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

10/13

REFERENTIES

- Ann, Y., Reddy, K.R. & Delfino, J.J. (2000). Influence of redox potential on phosphorus solubility in chemically amended wetland organic soils. *Ecol. Eng.* (14), 169-180.
- Banaszuk, P., Wysocka-Czubaszek, A. & Kamocki, A.K. (2011). Internal eutrophication of restored peatland stream: The role of bed sediments. *Ecol. Eng.* (37), 260-268.
- Beltman, B., Rouwenhorst, T.G., van Kerkhoven, M.B., van der Krift, T. & Verhoeven, J.T.A. (2000). Internal eutrophication in peat soils through competition between chloride and sulphate with phosphate for binding sites. *Biogeochemistry* (50), 183-194.
- Beumer, V., Van Wirdum, G., Beltman, B., Griffioen, J., Grootjans, A.P. & Verhoeven, J.T.A. (2008). Geochemistry and flooding as determining factors of plant species composition in Dutch winter-flooded riverine grasslands. *Sci. Total Env.* (402), 70-81.
- Borggaard, O.K., Jørgensen, S.S., Möberg, J.P. & Raben-Lange, B. (1990). Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *J. Soil Sci.* (41), 443-449.
- Bouwman, A.F., Bierkens, M.F.P., Griffioen, J., Hefting, M.M., Middelburg, J.J., Middelkoop, H. & Slomp, C.P. (2013). Nutrient dynamics, transfer and retention along the aquatic continuum from land to ocean: towards integration of ecological and biogeochemical models. *Biogeosciences* (10), 1-23. Doi: 10.5194/bg-10-1-2013.
- Bril, J. & Salomons, W. (1990). Chemical composition of animal manure: a modelling approach. *Neth. J. Agricult. Sci.* (38), 333-351.
- Chapman, A.S. et al. (2005). Sediment delivery from agricultural land to rivers via subsurface drainage. *Hydrol. Proc.* (19), 2875-2897.
- Chardon, W.J., Mol, G., van der Salm, C. & Sival, F.P. (2007). De sorptie van orthofosfaat in veengronden en kalkrijke zandgronden en het belang van organisch gebonden fosfaat. Alterra, rapport 1480, 36 pp.
- Chimney, M.J., Goforth, G. (2001). Environmental impacts to the Everglades ecosystem: A historical perspective and restoration strategies (Conference Paper) *Water Science and Technology* (44), Issue 11-12, 93-100
- Darke, A.K. & Walbridge, M.R. (2000). Al and Fe biogeochemistry in a floodplain forest: Implications for P retention. *Biogeochemistry* (51), 1-32.
- Davis, J.A. & Kent, D.B. (1990). Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In 'Mineral-water interface geochemistry', eds. M.F. Hochella jr. & A.F. White. *Reviews in Mineralogy Vol. 23.* Miner. Soc. Am., Washington, D.C., p.177-260.
- Dell'Olio, L.A., Maguire, R.O. & Osmond, D.L. (2008). Influence of Mehlich-3 extractable aluminum on phosphorus retention in organic soils. *Soil Sci.* (173), 119-129.
- Dupas, R. & van der Salm, C. (2010). Validation of the model PLEASE at the site scale. Alterra, report no. 1968.2, 54 pp.
- Gerke, J. & Jungk, A. (1991). Separation of phosphorus bound to organic matrices from inorganic phosphorus in alkaline soil extracts by ultrafiltration. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* (22), 1621-1630.
- Gerke, J. & Hermann, R. (1992). Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* (155), 233-236.

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

11/13

- Gerritse, R.G., De Willigen, P. & Raats, P.A.C. (1982). Transport and fixation of phosphate in acid, homogeneous soils. III. Experimental case study of acid, sandy soil columns heavily treated with pig slurry. *Agricult. & Environ.* (7), 175-185.
- Geurts, J.J.M., Smolders, A.J.P., Banach, A.M., van der Graaf, J.P.M., Roelofs, J.G.M. & Lamers, L.P.M. (2010). The interaction between decomposition, net N and P mineralization and their mobilization to the surface water in fens. *Water Res.* (44), 3487-3495.
- Giesler, R., Andersson, T., Lovgren, L. & Persson, P. (2005). Phosphate sorption in Griffioen, J. (1994). Uptake of Phosphate by Fe-hydroxides during Seepage in Relation to Saline/Fresh Groundwater Displacements. *Environmental Science and Technology* (28), p. 675-681. aluminum- and iron-rich humus soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (69), 77-86.
- Griffioen, J. (2003). Fosfaattransport in kalkloze zandgronden: Zijn fosfaat-verzadigde gronden onderverzadigd of oververzadigd? Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen TNO, memo.
- Griffioen, J. (2006). Extent of immobilization of phosphate during aeration of nutrient-rich, anoxic groundwater. *J. Hydrol.* (320), 359-369.
- Griffioen, J. (2015). A literature review on the role of incidental losses in the phosphorus load of surface water systems in lowland catchments. Deltares report, 14 pp.
- Griffioen, J., Klaver, G. & Westerhoff, W. (2016). The mineralogy of suspended matter, fresh and Cenozoic sediments in the fluvio-deltaic Rhine-Meuse-Scheldt-Ems area, the Netherlands: An overview and review. *Neth. J. Geosci.* (95), 23-107.
- Groenedijk, P. & Kroes, J.G. (1999). Modelling the nitrogen and phosphorus leaching to groundwater and surface water with ANIMO 3.5. Winand Staring Centre, Wageningen, Netherlands, report no. 144, 138 pp.
- Heiberg, L., Koch, C.B., Kjaergaard, C., Jensen, H.S. & Hansen, H.C.B. (2012). Vivianite precipitation and phosphate sorption following iron reduction in anoxic soils. *J. Environ. Qual.*, doi: 10.2134/jeq2011.0067
- Hogan, D.M., Jordan, T.E. & Walbridge, M.R. (2004). Phosphorus retention and soil organic carbon in restored and natural freshwater wetlands. *Wetlands* (24), 573-585.
- Holden, J. & Burt, T. P. (2003). Hydrological studies on blanket peat: the significance of the acrotelm-catotelm model. *J. Ecology* (91), 86-102.
- Hue, N.V. (1991). Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Sci.* (152), 463-471.
- Koopmans, G.F., Chardon, W.J., Dekker, P.H.M., Römkens, P.F.A.M., Schoumans, O.F. (2006). Comparing different extraction methods for estimating phosphorus solubility in various soil types. *Soil Science* (171), 103-116.
- Koopmans, G.F. et al. (2009). Diffuse belasting van het oppervlaktewater met nutriënten vanuit grasland op een zware kleigrond. Alterra, rapportno. 1738, 65 pp.
- Koopmans, G.F. et al. (2012). Oppervlakkige afspoeling op landbouwgronden. Incidentele nutriëntenverliezen en speciatie van fosfaat op zware kleigrond. Alterra, rapport 2269, 36 pp.
- Kronvang, B. et al. (2013). Importance of bank erosion for sediment input, storage and export at the catchment scale. *J. Soils Sed.* (13), 230-241.
- McKeague, J.A. & Day, J.H. (1966). Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. Soil Sci.* (46), 13-22.

- McKeague, J.A., Brydon, J.E. & Miles, N.M. (1971). Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* (35), 33-38.
- MNP (2007). Werking van de Meststoffenwet 2006. Milieu en Natuur Planbureau, 203 pp.
- MNP (2008). Kwaliteit voor later. Ex ante evaluatie Kaderrichtlijn Water. Milieu en Natuur Planbureau, 212 pp.
- Mol-Dijkstra, J.P. et al. (1999). Metamodellen voor effecten van N- en P-belasting op de grond- en oppervlaktewaterkwaliteit. Staring Centrum DLO, technisch document 61, 60 pp.
- Morris, P. J., Waddington, J. M., Benscoter, B. W. & Turetsky, M. R. (2011). Conceptual frameworks in peatland ecohydrology: looking beyond the two-layered (acrotelm–catotelm) model. *Ecohydrol.* (4), 1–11
- Nair, V.D., Graetz, D.A. & Reddy, K.R. (1998). Dairy manure influences on phosphorus retention capacity of spodosols. *J. Env. Qual.* (27), 522-527.
- Overbeek, G.B.J. et al. (2002). Plausibiliteitsdocument STONE 2.0. Globale verkenning van de plausibiliteit van het model STONE versie 2.0 voor de modellering van uit- en afspoeling van N en P. RIVM, Alterra/RIZA, RIVM rapportno. 718501001
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Survey, Water-Resour. Investigations Report 99-4259, 312 pp.
- Pierzynski, G.M. (1991). The chemistry and mineralogy of phosphorus in excessively fertilized soils. *Crit. Rev. Environ. Control* (21), 265-295.
- Radcliffe, D.E., Freer, J. & Schoumans, O. (2009). Diffuse phosphorus models in the United States and Europe: Their usage, scales, and uncertainties. *J. Env. Qual.* (38), 1956-1967. doi: 10.2134/jeq2008.0060
- Regelink, I.C., Koopmans, G.F., van der Salm, C., Weng, L., van Riemsdijk, W.H. (2013). Characterization of colloidal phosphorus species in drainage waters from a clay soil using asymmetric flow field-flow fractionation. *J. Environ. Quality* (42), 464-473.
- Ronkanen, A.K. & Klove, B. (2009). Long-term phosphorus and nitrogen removal processes and preferential flow paths in Northern constructed peatlands. *Ecol. Eng.* (35), 843-855.
- Schoumans, O.F. (1995). Beschrijving en validatie van de procesformulering van de abiotische fosfaatreacties in kalkloze zandgronden. Staring Centrum DLO, rapportno. 381.
- Schoumans, O.F. (2015). Phosphorus leaching from soils: process description, risk assessment and mitigation. PhD thesis, Wageningen University, 261 pp.
- Schoumans, O.F. & Lepelaar, P. (1995). Emissies van bestrijdingsmiddelen en nutriënten in de bloembollenteelt. Procesbeschrijving van het gedrag van anorganisch fosfaat in kalkrijke zandgronden. DLO-Staring Centrum, rapportno. 387.1, 110 pp.
- Schoumans, O.F., Groenendijk, P., van der Salm, C. & Pleijter, M. (2008). Methodiek voor het karakteriseren van fosfaatlekkende gronden. Beschrijving van het instrumentarium PLEASE. Alterra, rapportno. 1724, 76 pp.
- Schoumans, O.F., Silgram, M., Groenendijk, P., Bouraoui, F., Andersen, H.E., Kronvang, B., Behrendt, H., Arheimer, B., Johnson, H., Panagopoulos, Y., Mimikou, M., Lo Porto, A., Reisser, H., Le Gall, G., Barr, A. & Anthony, S.G. (2009). Description of nine nutrient loss models: capabilities and suitability based on their characteristics. *J. Env. Monit.* (11), 506-514. doi: 10.1039/b823239c

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

12/13

- Slavek, J., Wold, J. & Pickering, W. (1982). Selective extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta* (29), 743-749.
- Smolders, A.J.P., Lamers, L.P.M., Lucassen, E.C.H.E.T., van der Velde, G. & Roelofs, J.G.M. (2006). Internal Eutrophication: How it works and what to do about it – a review. *Chem. Ecol.* (22), 93-111
- Soomers, H., Sarneel, J.M., Patberg, W., Verbeek, S.K., Verweij, P.A., Wassen, M.J., van Diggelen, R. Factors influencing the seed source and sink functions of a floodplain nature reserve in the Netherlands (2011) *Journal of Vegetation Science*, 22 (3), pp. 445-456.
- Ter Horst, M.M.S. & Wolf, J. (2002). Toetsing van STONE 2.0. Vergelijking van simulatieresultaten van STONE en ANIMO met meetgegevens van veldexperimenten. Alterra, rapportno. 723.1, 177 pp.
- Uunk, J. & Schmidt, G. (1995). Bescherming van beken tegen vermessing. Een aanzet voor aanvullend beleid. *Landschap* (12/6), 35-46.
- Van Beek, C.L., Droogers, P., Van Hardeveld, H.A., Van Den Eertwegh, G.A.P.H., Velthof, G.L., Oenema, O. (2007). Leaching of solutes from an intensively managed peat soil to surface water. *Water, Air, and Soil Pollution* (182), 291-301.
- Van der Grift, B., Rozemeijer, J., Griffioen, J. & Van der Velde, Y. (2014). Iron oxidation kinetics and phosphorus immobilization along the flow-path from groundwater into surface water. *Hydrol. Earth System Sci.* (18), 4687-4702.
- Van der Grift, B., Behrends, T., Osté, L.A., Schot, P.P., Wassen, M.J. & Griffioen, J. (2016). Fe hydroxyphosphate precipitation and Fe(II) oxidation kinetics upon aeration of Fe(II) and phosphate-containing synthetic and natural solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* (186), 71-90
- Van der Grift, B., Rozemeijer, J.C., Berendrecht, W., Osté, L.A., Broers, H.P. & Griffioen, J. (2016). High-frequency nutrient monitoring reveals nutrients sources and transport processes in an agricultural-dominated lowland watersystem. *Hydrol. Earth System Sci* (20), 1851-1868.
- Van der Salm, C. & Schoumans, O.F. (2000). Phosphate losses on four grassland plots used for dairy farming. Measured phosphate losses and calibration of the model ANIMO. Alterra, report no. 083.
- Van der Salm, C. et al. (2012). Water and nutrient transport on a heavy clay soil in a fluvial plain in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* (41), 229-241.
- Van der Zee, S.E.A.T.M. & Van Riemsdijk, W.H. (1988). Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J. Env. Qual.* (17), 34-41.
- Veihe, A. et al. (2003). Soil erosion in Denmark: processes and politics. *Env. Sci. Policy* (6), 37-50.
- Villapando, R.R. & Graetz, D.A. (201). Phosphorus sorption and desorption properties of the spodic horizon from selected Florida spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (65), 331-339.
- Woestenburg, M. & van Tol-Leenders, D. (2011). Sturen op schoon water. Eindrapportage project Monitoring Stroomgebieden. Alterra/Deltares, 77 pp.

Datum

14 juli 2016

Onze referentie

0100298339

Blad

13/13