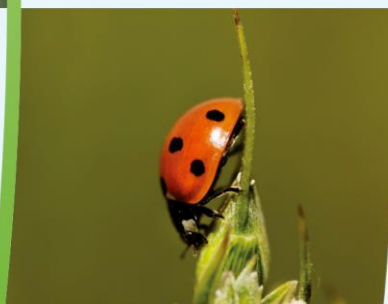
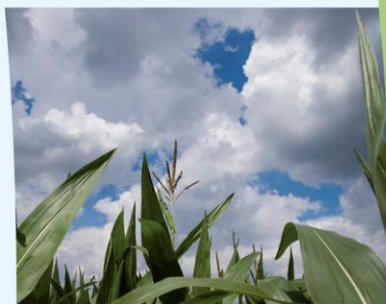


Soil for life

Rapport 1373

Risico van fosfaatemissie
uit landbouwgronden in
Drenthe
deel II XRF-metingen



maart 2012

rapport 1373

Risico van fosfaatemissie uit landbouwgronden in Drenthe

deel II XRF metingen

dr. ir. D.W. Bussink (NMI)

ir. M.J.G. de Haas (NMI)

ir. R. Postma (NMI)

ir. N. Walraven (GeoConnect)

nutriënten management instituut nmi bv

postbus 250

6700 ag wageningen

binnenhaven 5

6709 pd wageningen

tel. (088) 876 1280

fax (088) 876 1281

e-mail nmi@nmi-agro.nl

internet www.nmi-agro.nl

© 2012 Wageningen, Nutriënten Management Instituut NMI B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit de inhoud mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, op welke wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de directie van Nutriënten Management Instituut NMI.

Rapporten van NMI dienen in eerste instantie ter informatie van de opdrachtgever. Over uitgebrachte rapporten, of delen daarvan, mag door de opdrachtgever slechts met vermelding van de naam van NMI worden gepubliceerd. Ieder ander gebruik (daaronder begrepen reclame-uitingen en integrale publicatie van uitgebrachte rapporten) is niet toegestaan zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van NMI.

Disclaimer

Nutriënten Management Instituut NMI stelt zich niet aansprakelijk voor eventuele schadelijke gevolgen voortvloeiend uit het gebruik van door of namens NMI verstrekte onderzoeksresultaten en/of adviezen.

Verspreiding

Inhoud

| | pagina |
|---|--------|
| Samenvatting en conclusies | 3 |
| 1 Inleiding | 5 |
| 2 XRF metingen | 7 |
| 2.1 Handheld XRF metingen | 7 |
| 3 Opzet en uitvoering aanvullende P-bemonsteringen in Drenthe | 9 |
| 4 Resultaten | 13 |
| 4.1 Handheld XRF metingen (kalibratie en validatie) | 13 |
| 4.2 Resultaten toepassing XRF in het veld | 14 |
| 4.2.1 De metingen | 14 |
| 4.2.2 De meetresultaten | 14 |
| 5 Andere meettechnieken om fosfaat(verzadigingsgraad) te meten | 17 |
| 5.1 Algemeen | 17 |
| 5.2 NIRS | 17 |
| 5.2.1 Algemeen | 17 |
| 5.2.2 NIRS als mogelijke voorspeller van FVG | 18 |
| 5.3 Gammastraling | 20 |
| 5.4 FVG herleiden via PAL of PPAE | 20 |
| 6 Synthese | 23 |
| 6.1 Algemeen | 23 |
| 6.2 Kosten handheld XRF metingen in vergelijking tot andere technieken. | 23 |
| 6.3 Mogelijke strategie met betrekking tot metingen | 24 |
| 7 Conclusies en aanbevelingen | 25 |
| Referenties | 27 |
| Bijlage 1. Bepaling van P-totaal, P-oxalaat en P-verzadigingsgraad in bodemmonsters met behulp van een handheld XRF | 29 |

Samenvatting en conclusies

Uit een inventarisatie naar het risico van P-eutrofiëring van oppervlaktewater door afspoeling en ondiepe uitspoeling van fosfaat van landbouwpercelen bleek dat deze in sommige regio's beperkt overeenkomt met de gemeten P-gehalten in het oppervlaktewater. Een oorzaak kan zijn dat de gebruikte P-data van praktijkpercelen niet voldoende representatief zijn voor de P-toestand (PAL, fosfaatverzadigingsgraad) langs waterlopen. Daarom is getest of handheld XRF, een snelle meettechniek die direct in het veld toepasbaar is en gebaseerd is op röntgenfluorescentie, perspectief biedt om met een hoge resolutie de P-toestand in de perceelrand grenzend aan waterlopen te karakteriseren. Deze techniek is vooral bedoeld om totaal elementgehalten te meten, zoals zware metalen, maar ook P, Fe en Al. Mogelijk kan via kalibratie met nat chemische metingen ook oxalaat extraheerbaar P, Fe, en Al worden gemeten zodat de fosfaatverzadigingsgraad (FVG) kan worden vastgesteld.

De techniek is gekalibreerd op grondmonsters afkomstig uit het provinciale bodemmeetnet voor de Drentsche Aa. Uit de analyse bleek dat P-totaal vooralsnog niet betrouwbaar is te meten met XRF. Wel konden er goede relaties met oxalaat extraheer P en Fe worden vastgesteld en iets mindere mate voor Al. Het bleek mogelijk om een kalibratielijntje te ontwikkelen voor de FVG voor zowel droge als veldvochtige monsters. Deze kalibratielijntje is gebruikt bij proefmetingen op 3 locaties in het gebied van de Drentsche Aa. De metingen laten zien dat de FVG op korte afstand sterk kan variëren. Wel is een verdere verbetering van de kalibratielijntje gewenst.

Met handheld XRF kunnen tot 80 metingen per dag worden verricht door twee personen. De prijs bedraagt ongeveer 20 euro per meting indien de techniek op grote schaal wordt toegepast.

Naast handheld XRF lijkt nabij-infraroodspectroscopie (NIRS) een perspectiefvolle techniek om de FVG te meten. De FVG is ook te herleiden uit PPAE (extractie met 0.01 M CaCl₂) en PAL metingen zoals die in de landbouwpraktijk plaatsvinden en wel door een ijklijn te ontwikkelen tussen PPAE (of PAL) en de FVG op basis van oxalaat extraheerbaar P, Fe en Al. Wel is deze ijklijn regio gebonden (bijvoorbeeld voor het gebied van de Drentsche Aa) en dient deze na verloop van tijd opnieuw te worden vastgesteld. Beide alternatieven zijn duurder dan handheld XRF. Beide alternatieven zijn bovendien laboratoriummetingen.

Uit de data van het provinciale meetnet van Drenthe blijkt dat de PAL de afgelopen 10 jaar sterk gedaald is (gehalveerd) terwijl de FVG licht gestegen is. Dat betekent dat de P-fracties in de bodemoplossing gedaald zijn en daarmee ook het risico van uit- en afspoeling. De reden van deze scherpe daling is niet duidelijk, temeer daar op praktijkpercelen maar een beperkte daling is opgetreden.

Conclusies

- Handheld XRF is een interessante techniek om snel tegen lage kosten de fosfaatverzadigingsgraad te bepalen en kan daarmee bijdragen om speciaal langs waterlopen tot een betere risico-inschatting op fosfaatuit(af)spoeling te komen.
- De fosfaatverzadigingsgraad kan op korte afstand sterk variëren.
- Met handheld XRF kunnen tot 80 metingen per dag worden verricht door twee personen.
- Voor regio's kunnen er goede relaties worden ontwikkeld tussen de fosfaatverzadigingsgraad en PPAE of PAL. Op basis van PPAE of PAL is daarmee de FVG te schatten, maar ook vice versa. Wel dient deze relatie in de tijd gevalideerd te worden.
- In het gebied van de Drentsche Aa wijkt de fosfaatverzadigingsgraad uit het provinciale bodemmeetnet sterk af van de fosfaatverzadigingsgraad afgeleid uit grondanalyse data van agrariërs.

1 Inleiding

In opdracht van de provincie Drenthe is in 2010 een inventarisatie uitgevoerd naar het risico van P-eutrofiëring van het oppervlaktewater door afspoeling en ondiepe uitspoeling van fosfaat van landbouwpercelen nabij waterlopen (Bussink et al., 2010). Uit de inventarisatie bleek dat het risico van P-eutrofiëring van het oppervlaktewater in sommige regio's beperkt overeen stemt met de gemeten P-gehalten in het oppervlaktewater. Een oorzaak kan zijn dat de gebruikte P-data van praktijkpercelen niet voldoende representatief zijn voor de P-toestand (PAL, fosfaatverzadigingsgraad) langs waterlopen. Een andere reden is dat in sommige regio's relatief weinig fosfaatdata beschikbaar waren. Een aanvullende bemonstering gewenst kan daarom gewenst zijn voor een betrouwbare risicobeoordeling.

Daar boven op is het denkbaar dat er gebieden zijn waar een zeer nauwkeurige beoordeling gewenst is in verband met de doelfunctie van het gebied. Zo zijn er gebieden waar bepaalde (stringentere) waterkwaliteitsdoelstellingen dienen te worden gerealiseerd of waar de landbouwfunctie gaat veranderen in een natuurfunctie. Om effectief maatregelen te nemen om bijvoorbeeld het risico van P-uit(af)afspoeling te verminderen dient van deze gebieden zowel horizontaal als verticaal nauwkeurig bekend te zijn wat de directe P-beschikbaarheid en het nalevergedrag aan P is. Dit nalevergedrag kan gekarakteriseerd worden door de fosfaatverzadigingsgraad (FVG) die vastgesteld wordt op basis van een oxalaatextractie:

$$\text{FVG (\%)} = 100 \cdot \text{Pox}(\text{mmol/l}) / 0,5 \cdot (\text{Feox} + \text{Alox})(\text{mmol/l}).$$

Ook op basis van PAL en PPAE (P extractie in 0,01 M CaCl₂) kan een schatting gemaakt worden van het risico van P-uitspoeling. Deze twee parameters zijn standaard in het routinematig grondonderzoek. Voor een nauwkeurig beeld naar het risico van fosfaatuitspoeling wordt vaak de voorkeur gegeven aan de fosfaatverzadigingsgraad. Het bepalen van de fosfaatverzadigingsgraad is relatief duur o.a. vanwege de analysekosten. Bovendien krijgt men met de tot dusver gebruikte technieken niet direct al een beeld van de fosfaatverzadigingsgraad in het veld.

Sinds enige tijd is er een techniek beschikbaar gebaseerd op XRF waarmee het in principe mogelijk is om direct in het veld het totaal P-gehalte en/of indirect P-oxalaat en P-verzadigingsgraad te bepalen. In opdracht van de provincie Drenthe wordt het perspectief van deze techniek onderzocht en wordt nader in gegaan hoe deze techniek (en of andere technieken) bij kan dragen aan een betere risicoschatting van af (en uit) -spoeling van P. In overleg met de provincie is besloten om daarbij aansluiting te zoeken bij het bodemmeetnet van de Drentsche Aa temeer daar in het najaar van 2010 een bemonsteringscampagne plaatsvond. Daar NMI niet zelf beschikt over XRF apparatuur is GEOConnect betrokken bij de uitvoering.

Tevens is nagegaan wat de mogelijkheden zijn van andere technieken, zoals bijvoorbeeld nabij infrarood spectroscopie om tegen lagere kosten de fosfaatverzadigingsgraad te bepalen of bijvoorbeeld door een relatie af te leiden tussen PAL of PPAE en fosfaatverzadigingsgraad.

In dit rapport is eerst beschreven de achtergrond beschreven van XRF metingen (Hoofdstuk 2). Aansluitend is weergegeven hoe de techniek is ingezet (Hoofdstuk 3). De resultaten van deze metingen zijn in Hoofdstuk 4 weergegeven. In Hoofdstuk 5 worden enkele andere technieken beschreven. In Hoofdstuk 6 wordt bediscussieerd wat de meerwaarde van deze technieken kan zijn en of er alternatieven zijn om met hoge resolutie FVG te meten.

2 XRF metingen

2.1 *Handheld XRF metingen*

Een handheld XRF is een draagbaar analyse instrument dat werkt op basis van röntgenfluorescentie. Deze reeds langer bestaande techniek is de afgelopen jaren zodanig verbeterd dat de XRF nu een handzaam instrument is om veilig en nauwkeurig totaalgehalten aan bijvoorbeeld zware metalen mee te bepalen, bijvoorbeeld in grond (Figuur 2.1). Ook lichtere elementen (vanaf Natrium) zijn te meten met XRF. De basis van de XRF-techniek is het bestralen van een bodemonmonster met hoog energetische fotonen. Dit veroorzaakt fluorescerende röntgenstraling die karakteristiek is voor de chemische samenstelling van het bodemonmonster. De terugkomende, fluorescerende röntgenstraling wordt gemeten door de XRF (zie ook Bijlage 1) en weergegeven in de vorm van een spectrum. Dit spectrum is een samenstelling van de aanwezige elementen. Omdat bekend is welke energiepiek hoort bij welk element kan de aanwezigheid en het gehalte van de elementen worden bepaald. Daarbij geldt dat hoe langer achtereen wordt gemeten, hoe nauwkeuriger de meting wordt.

Naast het meten van totaalgehalten van allerlei elementen kunnen naar verwachting, via correlatie met chemische metingen (kalibratie), ook fracties als Pox, Feox en Alox worden gemeten. Vervolgens is dan ook de fosfaatverzadigingsgraad (FVG) vast te stellen.

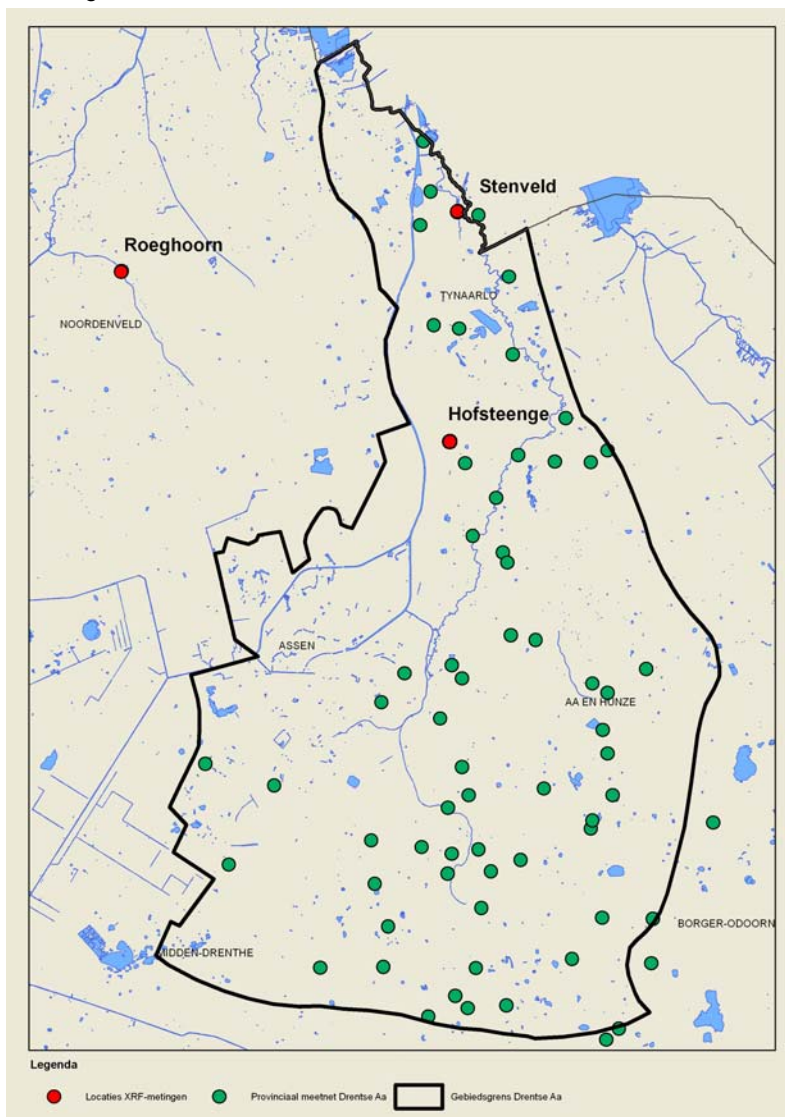
De meeste handheld XRF spectrometers beschikken standaard over een (interne) kalibratie. Uit eerdere onderzoeken is echter bekend dat deze interne kalibratie niet altijd optimaal is voor de beoogde toepassing. Door zelf nog een correctie uit te voeren (externe kalibratie) met behulp van internationale bodem- en sedimentstandaarden, kunnen de XRF-metingen beter afgesteld worden op de beoogde toepassing. Daartoe heeft separate kalibratie en validatie plaatsgevonden in samenwerking met GeoConnect, temeer daar NMI zelf niet beschikt over een handheld XRF meter. De op deze manier te verkrijgen kalibratierelaties zijn getoetst onder praktijkomstandigheden in het veld (validatiemeting). Daarbij is het verkregen meetresultaat met XRF vergeleken met het chemische analyseresultaat van hetzelfde monster. Afbraak/omzetting van P tijdens transport en voorbehandeling van de monsters kan daarbij worden uitgesloten. Wel is het belangrijk om exact van de plek van de XRF-meting het monster te nemen voor de lab-analyse. De resultaten van dit kalibratie- en validatieonderzoek staan in Bijlage 1.



Figuur 2.1. Meten aan grond met de handheld XRF (links) plus weergave van het uitleesvenster (rechts) (bron GeoConnect).

3 Opzet en uitvoering aanvullende P-bemonsteringen in Drenthe

NMI heeft eind 2010 via de provincie Drenthe ongeveer 30 grondmonsters uit het provinciale meetnet van de provincie Drenthe gekregen. De monsters waren afkomstig uit het gebied van de Drentsche Aa. Deze monsters zijn geanalyseerd door Waterlaboratorium Noord en BLGG AgroXpertus. Aansluitend zijn deze monsters gemeten met de handheld XRF door NMI samen met GeoConnect zowel veldvochtig (29 november 2010) als gedroogd (7 maart 2011). Deze 30 monsters vormen de kalibratieset voor de indirecte bepaling van P-oxalaat en P-verzadigingsgraad met behulp van handheld XRF analyses (Bijlage 1). In voorjaar 2011 was deze kalibratie beschikbaar. Vanwege de start van het groeiseizoen en de beperkte beschikbaarheid van de XRF sensor zijn pas op 12 en 13 september veldmetingen uitgevoerd. Het betrof drie meetlocaties op grasland in het gebied van de Drentsche Aa; nabij het Zeegser loopje op de bedrijven Stenveld en Hofsteenge langs een watervoerende sloot en in de Roeghoorn (Figuur 3.2). Op deze locaties zijn van een klein oppervlak kort naast de sloot om de 5 meter waarnemingen verricht aan de toplaag met de handheld XRF, volgens een raster zoals dat in Figuur 3.2 is weergegeven.



Figuur 3.1. De XRF-meetlocaties (rood) en de meetpunten van het Bodemmeetnet Drenthe in het gebied van de Drentsche Aa (groen).

Te Stenveld en Hofsteenge is de laag 0-10 cm gemeten. In de Roeghoorn is de laag 15-20 cm gemeten (beneden de graszode). Op een paar meetpunten is om de 10 cm tot 40 cm diepte gemeten. Alle bodemonsters zijn ter plekke geanalyseerd met de handheld XRF (zie Bijlage 1 paragraaf 3.3.1). In totaal zijn 81 bemonsteringen uitgevoerd in het veld. Twaalf bodemonsters (4 van elke locatie) zijn vervolgens voor analyse (P-oxalaat, Fe-oxalaat en Al-oxalaat) naar BLGG AgroXpertus gestuurd. Deze 12 monsters vormen de validatie set voor de indirecte bepaling van P-oxalaat en P-verzadigingsgraad met behulp van handheld XRF-analyses.



Figuur 3.2. De XRF-meetlocaties (schaal 1 : 500) op de bedrijven Stenveld en Hofsteenge langs een watervoerende sloot en in de Roeghoorn. Van het meetpunt met een rood kruis is ook een monstergenomen voor lab-analyse (rood).

Deze drie locaties zijn geselecteerd omdat hiervan verwacht werd dat ze sterk verschilden in P-toestand, hetgeen bevestigd wordt in Tabel 3.1 voor zowel PPAE, PAL als FVG.

Tabel 3.1. Het aantal waarnemingen op de 3 meetlocaties en het niveau van enkele P-indices (PPAE , een maat voor direct beschikbaar fosfaat; PAL is een capaciteitsparameter), (gebaseerd op het gemiddelde van 4 waarnemingen voor elk raster.

| Locatie | 0-10 cm | 15-20 cm | PPAE mg kg ⁻¹ | PAL` mg P ₂ O ₅ /100g | FVG % |
|-------------|---------|----------|-----------------------------|--|----------|
| Hofsteenge* | 33*** | | 1.4 | 48 | 39 |
| Stenveld** | 30 | | 0.8 | 36 | 24 |
| Roeghoorn | | 10 | 0.4 | 21 | 18 |

*, ** op1 respectievelijk 2 punten is ook de laag 10-20, 20 -30 en 30-40 cm gemeten.

*** 3 duplometingen

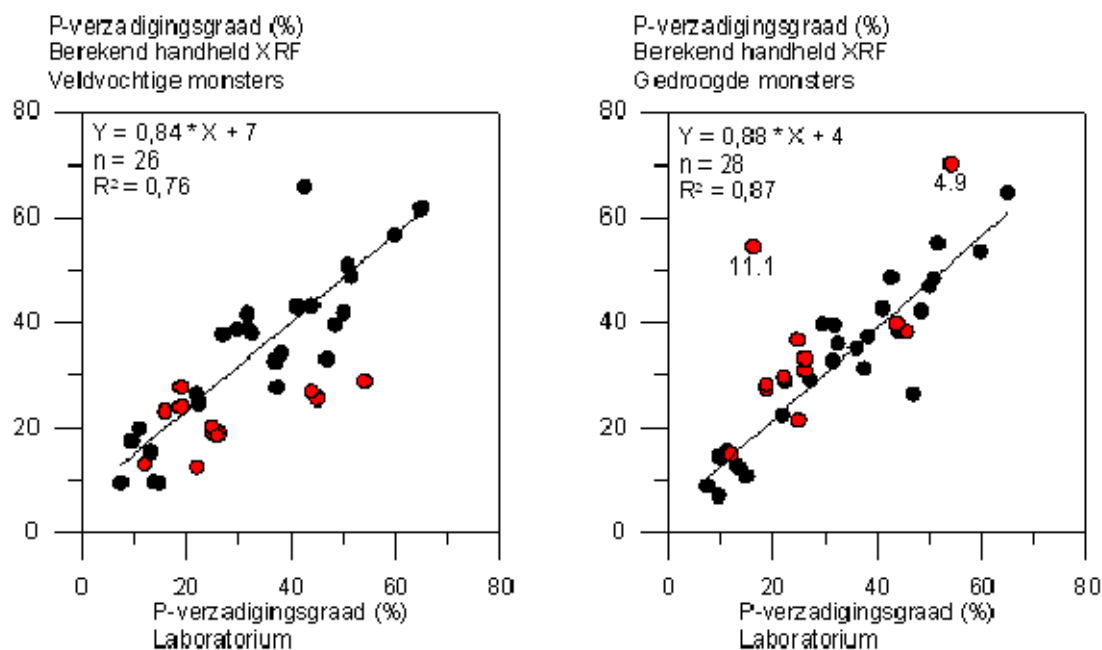
4 Resultaten

4.1 Handheld XRF metingen (kalibratie en validatie)

In Bijlage 1 zijn de kalibratie- en validatiemetingen in detail beschreven. De belangrijkste resultaten zijn hier in het kort weergegeven.

De P-totaalgehalten, bepaald met de handheld XRF, correleren niet goed met de P-totaalgehalten, bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. De P-totaalgehalten bepaald met de handheld XRF zijn namelijk (beduidend) hoger dan de P-totaalgehalten bepaald door het geaccrediteerde laboratorium. De oorzaak hiervan is niet duidelijk. Nader onderzoek is noodzakelijk om te achterhalen wat hiervan de oorzaak is. Wel blijkt uit de resultaten dat Pox berekend kan worden op basis van de Fe-, P-, Ca- en S-gehalten in de bodem, zoals die bepaald zijn met de handheld XRF. De Pox-gehalten in de bodem nemen toe met toenemende Fe-, P- en Ca-gehalten en nemen af met toenemende S-gehalten. De gemeten Pox-gehalten correleren goed met de berekende Pox-gehalten ($R^2=0,9$). Dit geldt voor zowel gedroogde als veldvochtige monsters. Hierbij wordt opgemerkt dat het model nog (te) gevoelig is voor variërende S-gehalten. Ook Feox en in minder mate Alox kunnen worden geschat met handheld XRF.

Vanuit het oogpunt van de P-problematiek is de FVG een belangrijke parameter. Het blijkt dat deze behoorlijk goed geschat kunnen worden met handheld XRF. In Figuur 4.1 (validatie set: rode bolletjes) is te zien dat de berekende FVG in de veldvochtige monsters redelijk goed overeenkomen met de gemeten FVG (laboratorium). De berekende FVG in de veldvochtige monsters worden licht overschat (validatie set). Dit wordt veroorzaakt door de overschatting van de berekende Alox ten gevolge van de sterke invloed van het vochtgehalte (zie Bijlage 1). De berekende FVG in de gedroogde monsters komen met uitzondering van monster 11.1 en 4.9 redelijk goed overeen met de gemeten FVG (laboratorium). Monster 11.1 en 14.9 zijn uitbijters. De berekende FVG van deze monsters zijn te hoog.



Figuur 4.1. P-verzadigingsgraad bepaald door het geaccrediteerde laboratorium versus FVG berekend op basis van de handheld XRF metingen •kalibratieset (R^2 geldt alleen voor kalibratieset); •validatieset.

Dit wordt voornamelijk wordt veroorzaakt door de lage S-gehalten van deze monsters en het effect hiervan op de berekende Pox (zie paragraaf 4.3 in Bijlage1).

De opgestelde modellen zijn nog niet robuust genoeg. Door een gevoeligheidsanalyse uit te voeren (van belang voor S en vocht) en de dataset te voeden met nieuwe meetgegevens (van heel Nederland) zijn de modellen te verbeteren. Wel kunnen de modellen al wel gebruikt worden, met inachtneming van de tekortkomingen. Bij het beschikbaar komen van nieuwe meetwaarden (zowel veld als lab) zijn deze modellen gaandeweg te verbeteren. Deze modellen zijn gebruikt voor de 3 meetlocaties.

Op te merken valt dat met deze techniek veldvochtige monsters gemeten kunnen worden. Bij zeer natte monsters laat de nauwkeurigheid te wensen over.

4.2 Resultaten toepassing XRF in het veld

4.2.1 De metingen

Op korte afstand van een watergang zijn op 3 locaties metingen uitgevoerd op 12 en 13 september 2011 met de handheld XRF. Op de locaties Stenveld en Hofsteenge zijn daartoe met 2 personen in één dag ongeveer 70 metingen verricht. In totaal 9 metingen vonden plaats in diepere lagen. De locaties Hofsteenge en Stenveld liggen op korte afstand van elkaar. Op de locatie Roeghoorn zijn door 1 persoon 15 metingen verricht in ongeveer een halve dag. Een meting zelf neemt ongeveer 3 minuten in beslag. Voordat er een meting mogelijk is, dient een meetplek te worden vastgelegd met GPS en dient gewasmateriaal verwijderd te worden of dient de plek tot de gewenste diepte vrij gelegd te worden. Op basis van de ervaringen op beide dagen is de verwachting dat tot maximaal 80 metingen per dag mogelijk zijn met twee personen, mede afhankelijk van de teelt (grasland of akkerland), de diepte van bemonsteren en de afstand tussen meetpunten.

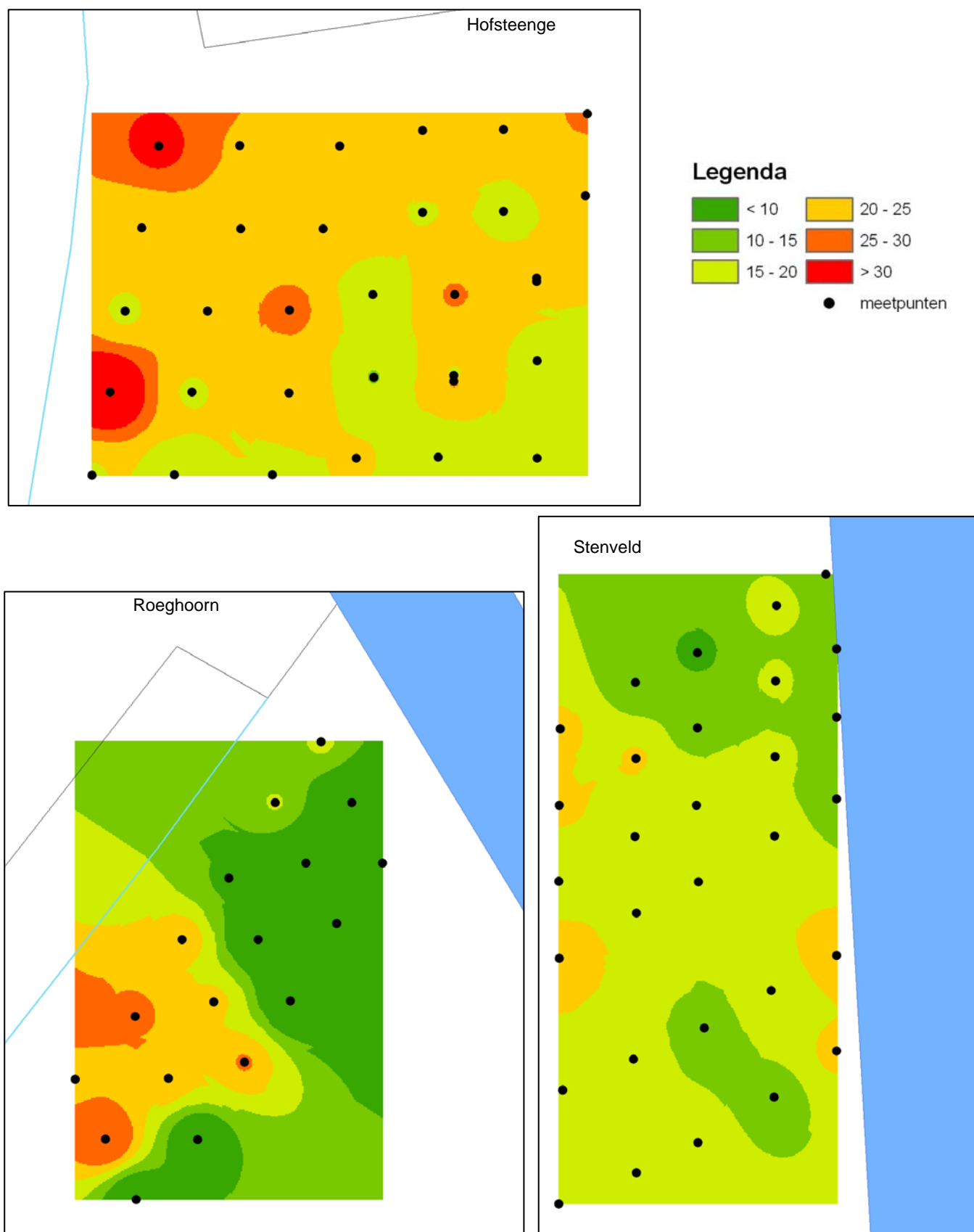
4.2.2 De meetresultaten

In Figuur 4.2 zijn de meetresultaten weergegeven van de toplaag op de 3 locaties. De locatie Hofsteenge laat op korte afstand relatief grote verschillen zien in FVG, waarbij 2 meetpunten het dichtst bij de watergang de hoogste FVG hebben (donkerrood). Dit kan toeval zijn vanwege de nog beperkte nauwkeurigheid van de gebruikte kalibratiealgoritmen. Anderzijds is dit wel mogelijk doordat op beweide grasland vaak relatief meer mest nabij de perceelgrens wordt gedeponeerd door weidende koeien. Ook in de Roeghoorn zijn de verschillen op korte afstand relatief groot. Daarentegen is er bij bedrijf Stenveld minder variatie op korte afstand.

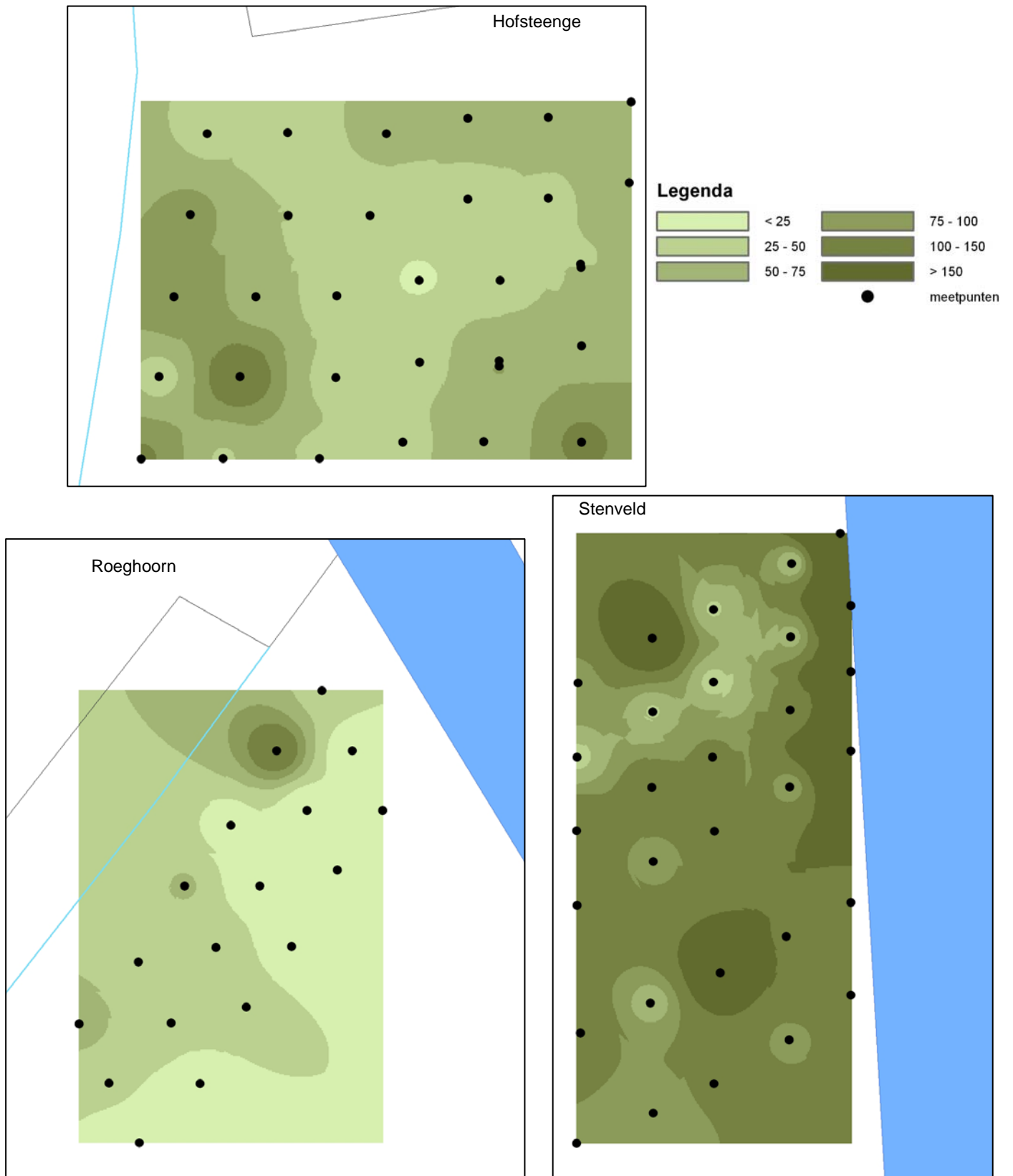
Op 3 plekken is tot 40 cm diepte gemeten. De resultaten laten zien dat de FVG gering of niet daalt met de diepte. Dit kan te maken hebben met de nog beperkte nauwkeurigheid van de gebruikte kalibratie algoritmen, maar kan ook het gevolg zijn van het landbouwkundig handelen zoals vruchtwisseling waardoor er een goede homogenisatie van het profiel ontstaat.

Tabel 4.1. De FVG (%) met de diepte op 3 meetpunten.

| | Hofsteenge | Stenveld | Stenveld |
|-------|------------|----------|----------|
| 0-10 | 25 | 21 | 11 |
| 10-20 | 16 | 21 | 23 |
| 20-30 | 18 | 22 | 21 |
| 30-40 | 19 | 20 | 19 |



Figuur 4.2. De ruimtelijke weergave van de FVG (%) op de locaties Hofsteenge, Stenveld en de Roeghoorn (schaal 1:250) voor respectievelijk de meetdieptes, 0-10 cm, 0-10 cm en 15-20 cm.



Figuur 4.3. De ruimtelijke weergave van de Feox (mmol kg⁻¹) op de locaties Hofsteenge, Stenveld en de Roeghoorn (schaal 1:250) voor respectievelijk de meetdieptes, 0-10 cm, 0-10 cm n 15-20 cm.

Ter illustratie is ook het patroon voor Feox weergegeven in Figuur 4.3.

5 Andere meettechnieken om fosfaat(verzadigingsgraad) te meten

5.1 Algemeen

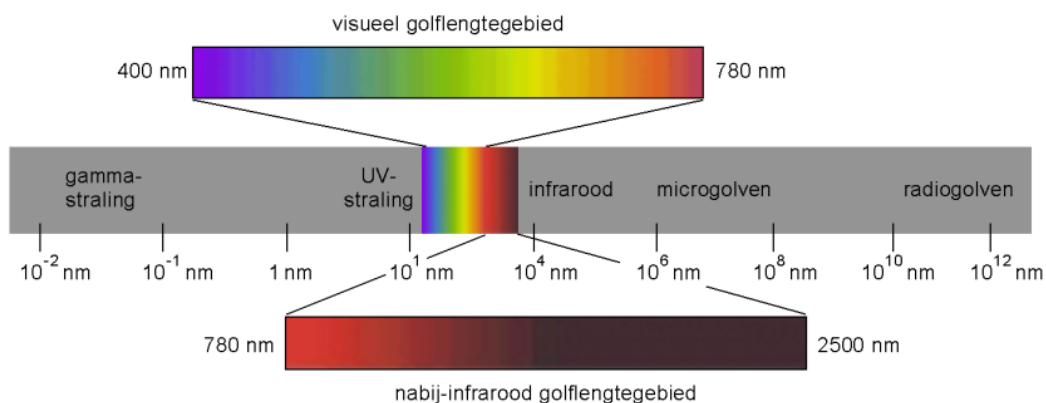
Het nat chemisch meten van de FVG is relatief duur (40-50 € per monster). Naast handheld XRF metingen zijn er nog een aantal opties om de FVG te meten zoals:

- nabij infraroodspectroscopie;
- gammastraling; en
- een afgeleide relatie van PAL of PPAE met de FVG.

5.2 NIRS

5.2.1 Algemeen

NIRS is een afkorting voor Nabij-Infrarood Reflectie Spectrometrie (NIRS). Met deze techniek wordt de gereflecteerde straling aan een monsteroppervlak gemeten. De gemeten straling valt onder het begrip elektromagnetische straling (zie Figuur 5.1). Het bekendste deel van deze straling is het zichtbare deel, de straling die we als mens kunnen zien. Deze straling plant zich voort in een golfbeweging. De lengte van de golf is een maat voor de energie van het licht. Naarmate de golflengte toeneemt, neemt de energie af. Straling met een korte golflengte (blauw licht) bevat meer energie dan licht met een lange golflengte (met een zelfde golfhoogte). Straling met een nog kortere golflengte kan zelf schadelijk zijn (UV- en gamma- of röntgenstraling). Licht met een langere golflengte dan wij kunnen zien (nabij infrarood) kunnen we wel voelen als warmte straling.



Figuur 5.1. Het elektromagnetische spectrum met daarin o.a. de locatie van zichtbaar en nabij-infrarood

Met NIRS wordt niet één golflengte (kleur) gemeten, maar een heel spectrum (zie Figuur 5.1). Het spectrum (het reflectiepatroon) bevat informatie van het materiaal, zeg maar een soort vingerafdruk. Om NIRS te kunnen gebruiken voor routine metingen dient eerst een kalibratie te worden gemaakt. Dat wordt gedaan door een dataset op te bouwen met monsters die klassiek (natchemisch) zijn geanalyseerd en waar vervolgens een NIR-scan van is gemaakt. Met behulp van complexe statistische technieken wordt een relatie ontwikkeld tussen het NIR-signaal en de gemeten (nat chemische) eigenschap. De verkregen kalibratielijne wordt vervolgens getoetst op een onafhankelijke set monsters (validatie). Indien de validatie voldoet aan de gewenste kwaliteitscriteria kan de NIR kalibratie worden gebruikt voor routinemetingen. Wel blijft dan onderhoud van/ controle op de kwaliteit van de kalibratielijne nodig. NIR wordt vooral gebruikt, waar het grote aantallen meetreeksen betreft en of de meting

instantaan dient plaats te vinden.

NIR is als meettechniek groot geworden in de landbouw waar het al vele jaren wordt toegepast in het voederwaarde onderzoek omdat het vooral geschikt is om organische verbindingen (C-H, C=O, N-H, O-H, COOH etc.) te meten. Inmiddels kent het legio andere toepassingen zoals bijvoorbeeld in de olievoedingsmiddelen- en geneesmiddelenindustrie. Belangrijkste stoofactor bij NIR is vocht. De techniek is het beste te gebruiken bij droge monsters. Bij vochtige monsters neemt de nauwkeurigheid af. Enkele toepassingen direct in het veld voor metingen aan de grond zijn in de literatuur wel beschreven

5.2.2 NIRS als mogelijke voorspeller van FVG

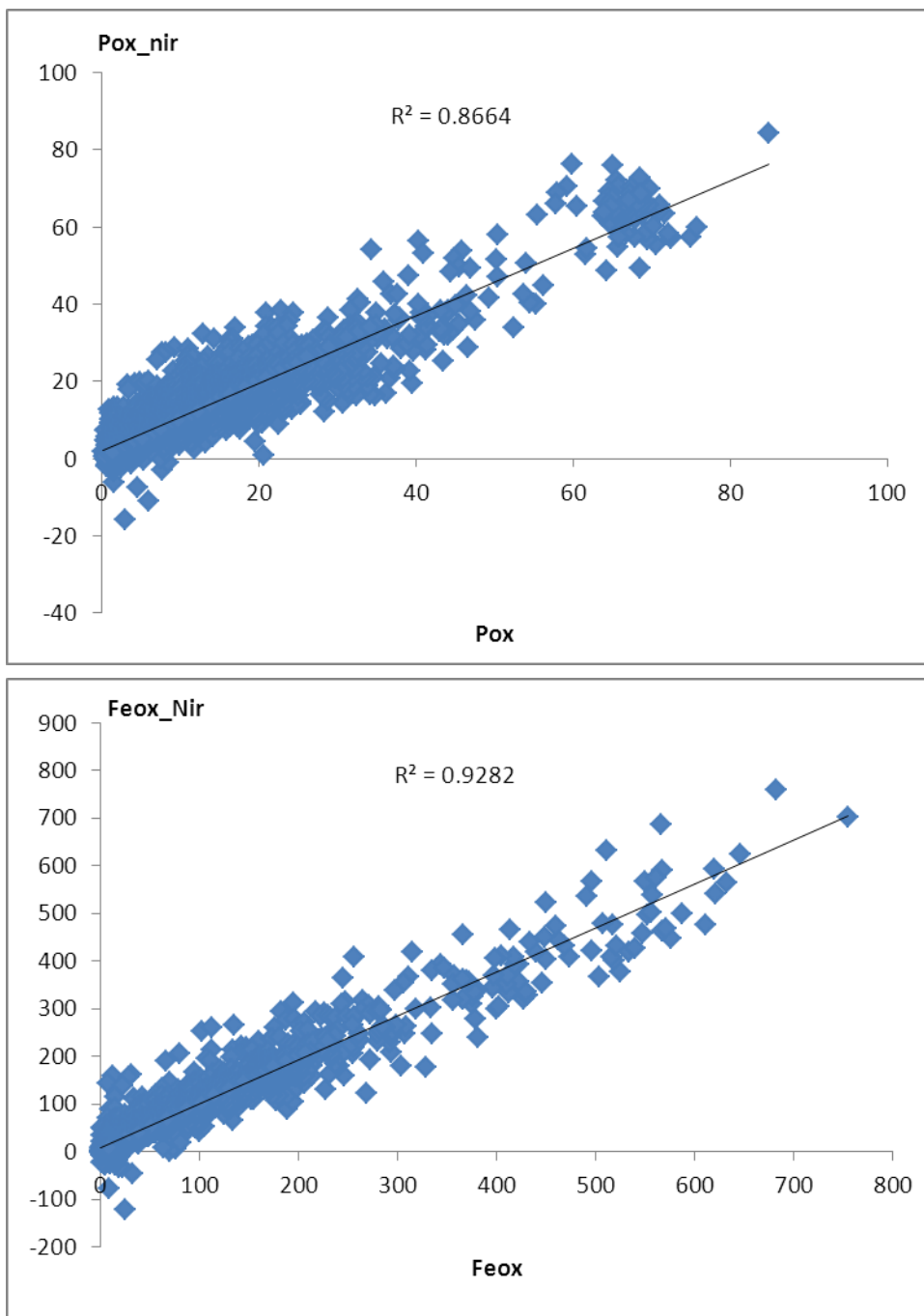
Bij BLGG AgroXpertus wordt NIRS sinds eind jaren 80 gebruikt in het voederwaarde onderzoek. In 2004 is BLGG AgroXpertus begonnen met het toepassen van NIRS in grondonderzoek. Inmiddels kan op basis van NIRS zowel N-totaal, S-totaal, organischestof, lutumgehalte, kalkgehalte als CEC betrouwbaar gemeten worden. Deze parameters worden daarom nu alleen nog via NIRS gemeten. Wel zijn relatief grote databases nodig om te komen tot een robuuste kalibratie.

Bij de genoemde parameters zit tot dusver geen fosfaat. De reden is dat fosfor (P) zelf geen signaal geeft in het NIRS gebied. Echter indien het geassocieerd is met organische stof of geadsorbeerd is aan (hydr)oxide oppervlakken (O-H verbindingen) is nabij-infrarood gevoeligheid te verwachten. Met de oxalaatextractie kan een groot deel van de fosfaat die geadsorbeerd is aan de vaste fase worden



Figuur 5.2. Een borosilicaat potje in de NIR meter draait rond gedurende ongeveer 20 sec. Gedurende die tijd worden meerdere NIR metingen gedaan in de onderste deel van het potje dwars door de glaswand heen. Aansluitend wordt het signaal geïntegreerd en is kort daarna het analyseresultaat bekend.

gedesorbeerd. Met deze extractie wordt niet alleen P maar ook extraheerbaar Fe en Al gemeten om de FVG vast te stellen. Denkbaar is dat er een verband is tussen het patroon van het NIR-signaal en de geanalyseerde Pox, Feox en Alox. Dit is door BLGG AgroXpertus nagegaan voor monsters die afgelopen jaren met oxalaat zijn geëxtraheerd. Een eerste analyse laat zien dat zowel Pox, Feox en Alox (niet getoond) redelijk goed zijn te voorspellen met NIRS (Figuur 5.3) en daarmee dus ook de FVG. Dit zal waarschijnlijk betekenen dat binnen afzienbare tijd NIRS een operationele techniek zal worden om de FVG te bepalen. Het betreft wel een laboratoriumtechniek. Dit betekent dat er monsters moeten worden genomen die in het lab worden geanalyseerd.



Figuur 5.3. De relatie tussen NIR en Feox en Pox (mmol kg^{-1}).

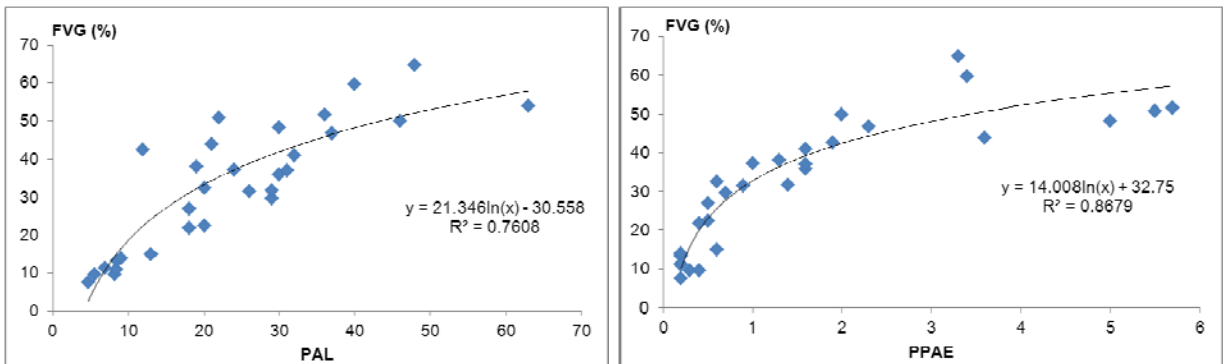
5.3 Gammastraling

Door gebruik te maken van de natuurlijke radioactiviteit uit de bodem in de vorm van gammastraling kan een link gelegd worden met de fosfaatbeschikbaarheid (Kemmers et al., 2008). Daartoe zijn in het onderzoek van Alterra gammaspectra gekalibreerd aan chemische bodemeigenschappen. Door proceskennis over P-adsorptie en -desorptie te koppelen met ruimtelijke informatie kon vlakdekkende informatie worden verkregen voor de FVG. De verklaarde variantie voor Fe- en P-gehalten op basis van gammastraling varieerde tussen 54 en 91%. Kemmers et al. (2008) veronderstelt daarbij dat de betrouwbaarheid van FVG (een samengestelde parameter uit Fe, P en Al) nog wat lager zal zijn. De techniek is in 2008 getest. De auteurs stellen dat een onafhankelijke steekproef ter validatie gewenst is om de techniek beter op waarde te kunnen schatten als instrument om een inrichtingsadvies te geven voor natuurontwikkeling.

5.4 FVG herleiden via PAL of PPAE

Zoals in Bussink et al. (2010) is aangegeven bestaan er redelijke relaties tussen FVG en PAL of PPAE voor een bepaalde regio. In het gebied van de Drentsche Aa zijn najaar 2010 de vierjaarlijkse bodemmeetnet metingen uitgevoerd. In deze monsters (ruim 30 monsters) is naast de FVG en de PAL aanvullend ook PPAE bepaald. In Figuur 5.4 is de relatie tussen PAL en FVG en PPAE en FVG weergegeven. Het verband met PPAE is beter dan met PAL. De relatie tussen FVG en PAL is ook minder goed dan het weergegeven verband in Figuur 3.4 in Bussink et al. (2010). Mogelijk komt dit doordat de relatie in Figuur 5.4 is gebaseerd op een groter gebied.

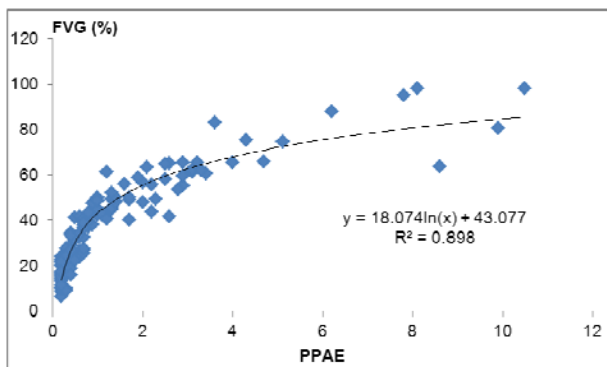
Indien in de linker figuur een rechtlijnig verband zou worden verondersteld dan bedraagt de vergelijking $0,99 * x + 9,36$ met $R^2 = 0,71$. De hellingshoek is ongeveer een factor 1,8 hoger dan in Figuur 3.4 (Bussink et al., 2010). Dit betekent dat de FVG bij een bepaalde PAL in gebied van de Drentsche Aa duidelijk hoger is dan bij diezelfde PAL in het gebiedje de Roeghoorn.



Figuur 5.4. Relatie tussen PAL en FVG (links, met standaardfout 8,3) en PPAE en FVG (rechts, met standaardfout 6,1) op basis van monsters uit 2010 uit het bodemmeetnet Drenthe van het gebied de Drentsche Aa (PAL bepaald door Waterlaboratorium Noord, PPAE en FVG bepaald door BLGG AgroXpertus).

De relatie tussen PPAE en FVG is goed en vergelijkbaar met de niet lineaire relatie gevonden voor ruim 100 monsters in Oost-Nederland (Postma et al., 2010; Figuur 5.5). Een PPAE van 3 komt voor dat gebied overeen met een FVG van 61%. Voor de Drentsche Aa komt dit overeen met een FVG van 48%.

Indien de PPAE -relatie uit Figuur 5.4 wordt toegepast voor de grondmonsters uit het gebied van de Drentsche Aa van 2005 t/m 2009 dan blijkt respectievelijk: 7, 62, 31, 0 % in de FVG-klasse 0-25, 25- 50,



Figuur 5.5. Relatie tussen PPAE en FVG voor ruim 100 uit het Noordijkerveld (Postma et al., 2010) .

50-75 en >75% te vallen. Gemiddeld wordt een waarde van 43% berekend hetgeen beduidend hoger is dan de waarde uit het provinciale bodemmeetnet voor de Drentsche Aa (gemiddeld 28 op basis van Waterlaboratorium Noord en 33 op basis van BLGG AgroXpertus).

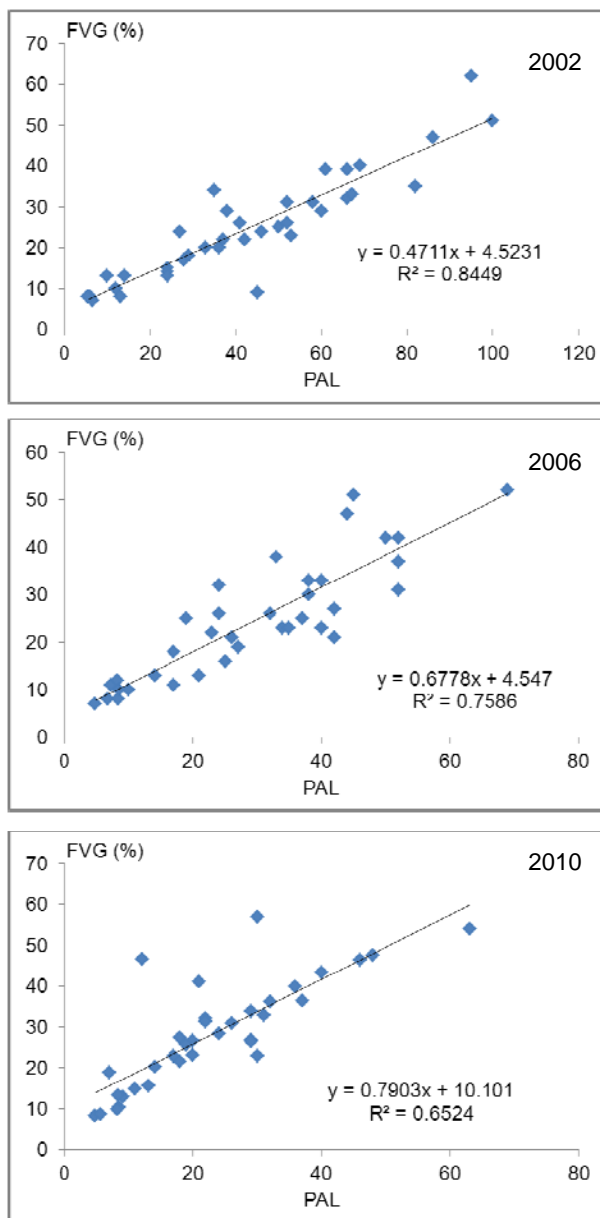
Indien men van een regio de FVG wil weten dan kan men dit dus doen door een kalibratielijne te ontwikkelen tussen PPAE (eventueel PAL) en FVG. Vervolgens worden in het te onderzoeken gebied vooral PPAE metingen uitgevoerd. Met behulp van de kalibratielijne wordt vervolgens de FVG berekend. Hier is nog wel een belangrijke kanttekening bij te maken en wel dat de ontwikkelde relatie regelmatig geijkt moet worden. Uit de data van het provinciale bodemmeetnet voor de Drentsche Aa blijkt dat de relatie PAL en FVG elke 4 jaar anders is. De richtingscoëfficiënt neemt van 2002 naar 2006 naar 2010 toe en bedraagt respectievelijk 0,47, 0,68 en 0,79 (zie Figuur 5.6). Indien een relatie door de oorsprong wordt verondersteld dan bedraagt de richtingscoëfficiënt respectievelijk 0,55, 0,79 en 1,12 voor respectievelijk 2002, 2006 en 2010. Dit betekent dat de PAL van 2002 tot 2010 sterk gedaald is (een factor 2, van gemiddeld

42 naar 23) bij gemiddeld een vrijwel gelijkblijvende FVG (zie ook Tabel 5.1). Overigens bedraagt de PAL op basis van BLGG AgroXpertus data gemiddeld 45 in het gebied van de Drentsche Aa en dat was in het verleden niet veel hoger. Er zijn geen PPAE data voor 2002 en 2006 maar verwacht mag worden dat deze eveneens sterk gedaald zouden zijn. De oorzaak van deze sterk gedaalde PAL is mogelijk een duidelijke daling van het fosfaatoverschot door een lagere fosfaatbemesting, waardoor de FVG niet of nauwelijks stijgt en tegelijk de PAL daalt (er stelt zich een nieuw evenwicht op een lager niveau in). Zeker is dat niet omdat de praktijkdata niet zo'n sterke daling van de PAL tonen.

Tabel 5.1. De gemiddelde PAL en FVG in provinciale bodemmeetnet voor het gebied van de Drentse Aa.

| jaar | aantal | FVG % | aantal | PAL mg P ₂ O ₅ /100g | FVG* |
|------|--------|----------|--------|---|------|
| 1994 | 45 | 21,4 | 31 | 25,9 | 17,1 |
| 1998 | 44 | 24,4 | 30 | 10,1 | 19,9 |
| 2002 | 38 | 24,3 | 38 | 42,1 | 24,3 |
| 2006 | 37 | 25,7 | 37 | 30,2 | 25,7 |
| 2010 | 35 | 28,4 | 35 | 23,1 | 28,4 |

* berekend voor alleen de punten waar PAL gemeten is.



Figuur 5.6. Relatie tussen PAL en FVG op basis van monsters uit 2002, 2006 en 2010 uit het bodemmeetnet Drenthe van het gebied de Drentsche Aa.

6 Synthese

6.1 Algemeen

Voor Drenthe is het risico geïnventariseerd van uit- en afspoeling van P van landbouwpercelen naar het oppervlaktewater (Bussink et al., 2010). Daartoe is onder andere gebruik gemaakt van bodemdata van BLGG AgroXpertus. Geconstateerd werd dat er plekken zijn langs kleine waterlopen waar het berekende risico op eutrofiëring van oppervlaktewater niet goed overeenkomt met de daadwerkelijk gemeten fosfaatgehalten in oppervlaktewater. Eén van de oorzaken kan zijn dat een monster genomen van een geheel perceel niet voldoende representatief is voor de strook grond van het perceel dat grenst aan de waterloop. Een tweede mogelijkheid is dat de P-rijkdom van grond op korte afstand sterk kan variëren. Dat zou betekenen dat de P-rijkdom van grond direct langs watergangen separaat zou moeten worden bepaald. Verkend is of dat met handheld XRF metingen zou kunnen.

Het blijkt dat de P-totaalgehalten, bepaald met de handheld XRF, niet goed correleren met de P-totaalgehalten. De oorzaak hiervan is niet duidelijk. Wel blijkt uit de resultaten dat Pox berekend kan worden op basis van de Fe-, P-, Ca- en S-gehalten in de bodem, zoals die bepaald zijn met de handheld XRF. De gemeten Pox-gehalten correleren goed met de berekende Pox-gehalten ($R^2=0,9$). Ook FVG ($R^2=0,76$) kan behoorlijk goed geschat worden met handheld XRF evenals Feox en in minder mate Alox. Nadere onderbouwing is gewenst voor een meer robuuste kalibratielijijn (Bijlage1) en er is nog aandacht nodig voor validatie. Met inachtneming van het voorgaande betekent dit dat daarmee een tool beschikbaar kan komen om handheld XRF routinematig in te zetten in het veld.

Toepassing van de handheld XRF op 3 locaties laat zien dat de FVG op korte afstand sterk kan variëren. Door frequent te meten op korte afstand van de waterloop kan een goede inschatting worden verkregen van de ruimtelijke verdeling van de FVG (zowel horizontaal als verticaal), zeker indien de nauwkeurigheid van de kalibratielijijn in de handheld XRF nog verder verbeterd wordt.

6.2 Kosten handheld XRF metingen in vergelijking tot andere technieken.

De handheld XRF wordt al langere tijd toegepast in de Kempen om de zinkbelasting te meten. Op basis van de ervaringen daar is een kostencalculatie opgesteld (www.soilpedia.nl SKB projectnummer PT7432). Bij zeer intensief gebruik (30 monsters per dag gedurende 5 jaar is 30.000 monsters en 1 op de 10 monsters wordt klassiek gemeten) kan op basis van de uitgangspunten van deze kostencalculatie een prijs van €17 per monster worden berekend. Bij minder intensief gebruik (bijv. 6000 monsters in 5 jaar) bedragen de kosten ongeveer 21 euro per monster om via Pox, Feox en Alox de FVG te bepalen.

Indien niet direct in het veld wordt gemeten, maar monsters meegenomen worden naar het lab dan zijn de kosten beduidend hoger. De kosten bestaan uit monsternamen kosten plus analysekosten. Indien in zo'n monster alleen PPAE wordt bepaald en indien elke tiende monster wordt onderzocht op Pox, Feox en Alox om de FVG te bepalen, dan bedragen de kosten €45-50 per monster (inclusief monsternamen). Indien op termijn NIRS beschikbaar komt om direct FVG, Pox, Feox en Alox te meten dan zullen de kosten ook ongeveer €45-50 bedragen (inclusief monsternamen).

Op dit moment is niet duidelijk wat de kosten zijn van metingen op basis van gammastraling.

Op basis van het voorafgaande wordt duidelijk dat meten met de handheld XRF per meting ruim 50%

goedkoper is dan andere technieken. Bijkomend voordeel is dat ter plekke gemeten wordt en direct een analyseresultaat beschikbaar is.

6.3 *Mogelijke strategie met betrekking tot metingen*

Handheld XRF is dus een aantrekkelijke techniek om tegen relatief lage kosten de FVG te meten, zeker indien de betrouwbaarheid van het meetresultaat nog verbetert.

Alleen handheld XRF metingen zullen echter niet volstaan. Het is ook gewenst om info te hebben over de PPAE, omdat dit een afspiegeling is van de concentratie in de bodemoplossing. Tegelijkertijd blijft een check op de kwaliteit van de XRF nodig. Daarom dient elk x^{de} monsters ook natchemisch te worden onderzocht op Pox, Alox en Feox voor de FVG-bepaling om zo de XRF te valideren en zo nodig de kalibratielijn bij te stellen. Of dat elke tiende of twintigste monster dient te zijn, zal de ervaring moeten leren. Tegelijkertijd dient in deze monsters dan ook PPAE en eventueel PAL gemeten te worden om de relatie tussen PPAE en FVG vast te stellen. Met deze relatie kan vervolgens voor elk XRF meetpunt ook berekend worden wat de PPAE-waarde is. Op basis van de ervaringen tot dusver kan vanaf 20 meetdata voor PPAE en FVG een redelijk relatie tussen beiden worden vastgesteld.

Een cruciale vraag is wat de horizontale meetafstand dient te zijn. Deze vraag is niet gemakkelijk te beantwoorden, maar zal praktisch gezien ergens tussen 25 en 100 m liggen. Verticaal wordt bijvoorbeeld om de 10 cm gemeten tot een diepte waarbij de FVG nog minder dan 10% bedraagt.

Indien er gedurende 1 week wordt gemeten door 2 personen dan zouden er tot 400 metingen verricht kunnen worden, waarvan dan minimaal van 20 meetpunten grond wordt verzameld voor referentiemetingen.

7 Conclusies en aanbevelingen

Conclusies

- Handheld XRF is een interessante techniek om snel tegen lage kosten de fosfaatverzadigingsgraad te bepalen en kan daarmee bijdragen om speciaal langs waterlopen tot een betere risico-inschatting op fosfaatuit(af)spoeling te komen. De techniek kan ook ingezet worden bij het omschakelen van landbouw naar natuur voor een nauwkeurige perceelsinventarisatie ter vaststelling van de fosfaatrijkdom horizontaal en verticaal.
- De fosfaatverzadigingsgraad kan op korte afstand sterk variëren.
- Met handheld XRF kunnen tot 80 metingen per dag worden verricht door twee personen.
- Voor regio's kunnen er goede relaties worden ontwikkeld tussen de fosfaatverzadigingsgraad en PPAE of PAL. Op basis van PPAE of PAL is daarmee de FVG te schatten, maar ook vice versa. Wel dient deze relatie in de tijd gevalideerd te worden.
- In het gebied van de Drentsche Aa wijkt de fosfaatverzadigingsgraad uit het provinciale bodemmeetnet sterk af van de fosfaatverzadigingsgraad afgeleid uit grondanalyse data van agrariërs.

Aanbeveling

- Voordat handheld XRF op grote schaal ingezet wordt is nadere toetsing voor een meer robuuste kalibratielijijn gewenst.
- Om de handheld XRF in te zetten op praktijkschaal is testen in een groter gebied gewenst. Op deze manier wordt er ervaring opgedaan voor de juiste dimensionering/opzet van toekomstige meetcampagnes.
- Bij toekomstige meetnetcampagnes is het gewenst om ook PPAE mee te meten.

Referenties

- Bussink DW, Haas MJG & Postma R (2010). Risico van fosfaatemissie uit landbouwgronden in Drenthe; inventarisatie. NMI-rapport 1373.N.10. Wageningen. pp. 44.
- Postma R, Van Essen E, Haas MJG & Bussink DW (2010). Ecologisch Bodemonderzoek Noor dijkerveld. NMI-rapport 1374.N.10. Wageningen pp.43
- Kemmers RH, Van Egmond FM & Loonstra EH (2008). Kartering van fosfaatbeschikbaarheid van de bodem met behulp van natuurlijke radioactiviteit. Alterra rapport 1728. Pp. 31

Bijlage 1. Bepaling van P-totaal, P-oxalaat en P-verzadigingsgraad in bodemmonsters met behulp van een handheld XRF



www.nmi-agro.nl

nutriënten management
instituut nmi bv
nieuwe kanaal 7c
6709 pa wageningen
nmi@nmi-agro.nl