

Selectie van een bodem fosfortest geschikt voor de bepaling van de kritische drempelwaarde voor gewasrespons bij dalende P-beschikbaarheid

Selection of a soil-P-test suitable for the determination of the critical threshold value for crop response in case of diminishing P availability

Promotoren:
Prof. Erik Smolders
Ir. Fien Amery
Departement Aard- en Omgevingswetenschappen
Afdeling Bodem- en Waterbeheer

Masterproef voorgedragen
tot het behalen van het diploma van
Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:
milieutechnologie

Toon van Dael

juni 2016

“Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina.”

Selectie van een bodem fosfortest geschikt voor de bepaling van de kritische drempelwaarde voor gewasrespons bij dalende P-beschikbaarheid

Selection of a soil-P-test suitable for the determination of the critical threshold value for crop response in case of diminishing P availability

Promotoren:
Prof. Erik Smolders
Ir. Fien Amery
Departement Aard- en Omgevingswetenschappen
Afdeling Bodem- en Waterbeheer

Masterproef voorgedragen
tot het behalen van het diploma van
Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:
milieutechnologie

Toon van Dael

juni 2016

Dankwoord

Het schrijven van deze masterproef is zonder twijfel het meest uitdagende werk geweest in onze studieperiode. Het was een jaar van hard werken in het labo en 's avonds nog schrijven. Ondanks dit harde werk heb ik erg van dit jaar genoten en vond ik het een zeer leerrijke ervaring. Natuurlijk zou het schrijven van deze thesis niet mogelijk geweest zijn zonder de hulp van een heel aantal mensen.

Eerst en vooral wil ik mijn begeleidster Sophie bedanken. Ze heeft gezorgd voor mijn dagelijkse begeleiding, maar liet me ook zelfstandig werken. Ze was er ook altijd om mij te helpen als ik vragen had over de experimenten of resultaten of om de geschreven delen van mijn thesis te verbeteren.

Verder wil ik Professor Smolders bedanken voor de kans om mijn masterproef te doen in zijn labo en voor zijn inbreng bij de interpretatie van de resultaten. De grote hoeveelheid labowerk had ik niet zonder hulp kunnen uitvoeren, hiervoor heb ik veel hulp gehad van collega's uit het labo. Daarom wil ik Joeri, Charlotte, Ruben, Karla, Kristin en Frans bedanken om mij te helpen met het labowerk, de metingen van de stalen en praktische vragen. Ik wil ook alle andere mensen uit het labo bedanken voor de goede werksfeer.

Natuurlijk was het niet mogelijk om mijn thesis te schrijven zonder de nodige ontspanning. Hiervoor hebben mijn mede-thesisstudenten gezorgd tijdens onze kaartmiddagen en 's avonds had ik vaak gezelschap van mijn vrienden waarmee ik ging sporten of iets ging eten of drinken.

Ten slotte wil ik mijn ouders bedanken, die ervoor hebben gezorgd dat ik deze vijf jaar heb kunnen studeren en die me altijd gesteund hebben gedurende mijn opleiding. Ook de rest van de familie heeft me altijd gesteund en me ertoe aangezet om altijd hard te blijven werken. Dus nogmaals aan iedereen die me geholpen heeft om deze masterproef te verwezenlijken: Bedankt!

Samenvatting

In de Europese landbouw heeft men meer dan vijftig jaar de bodems teveel bemest met fosfaat (P). Sinds de bewustwording van de milieuproblemen (eutrofiëring) en de bewustwording dat de reserves rotsfosfaat eindig zijn, wordt er veel belang gehecht aan het beperken van het P gebruik. In Vlaanderen wordt sinds 2015 decretaal de P-bemesting gelimiteerd waarbij de jaarlijks dosering lager is dan de jaarlijkse behoefte, m.a.w. de voorraad in de bodem wordt uitgemijnd. Een degelijke bodemanalyse is hierbij noodzakelijk. Er is geen consensus over welke bodemtest (extract) het best het beschikbaar gehalte P in de bodem bepaalt, de verschillende beschreven testen correleren zwak met gewas opbrengst of zijn niet gevalideerd over verschillende bodemtypes. Het doel van dit onderzoek is bepalen welke bodemtest het best de gewasopbrengst voorspelt. Zes bodemtesten worden vergeleken op dezelfde set van bodems uit veld- en potproeven. Die testen zijn zowel conventionele extracties met ammoniumlactaat (P-AL), NaHCO_3 (P-Olsen), oxalaatextractie (P-ox en FVG)) als, voor P, minder conventionele technieken (CaCl_2 , DGT).

In een eerste deel werd de procedure van de P-Olsen extractie (NaHCO_3) geoptimaliseerd omdat er bij deze methode grote variatie was op de resultaten van de ringtest. Deze test die reeds 50 jaar oud is, heeft heel grote gevoeligheid aan het type fasescheiding na extractie, kleurinterferentie en extractietijd. Na vergelijking met waarden van referentiestalen, bleek dat de meeste consistenties bekomen werden door gebruik te maken van centrifugatie i.p.v. $0,45 \mu\text{m}$ filtratie.

Vervolgens werd er een onderzoek opgestart om zes bodemtesten uit te voeren op 254 bodemstalen van langetermijnsproefvelden uit België, Frankrijk, Duitsland, het Verenigd Koninkrijk en Zweden. Van al de stalen was de relatieve opbrengst (RO, in %) ten opzichte van optimale bemesting gekend en deze varieerde tussen 5 – 120 %. De RO data werden in verband gebracht met de bodemtest en een Mitscherlich-curve werd gefit. Uit statistische analyse van de data bleek dat de test met de grootste voorspellende kracht (laagste residuele fout) voor het kritische bodem P-gehalte de P-Olsen methode is. De volledige rangorde van best naar slechtst scorend is: P-Olsen > P-AL > P-FVG > P- CaCl_2 = P-DGT > P-ox.

Sinds maart 2015 een P-depletie-proef gaande waar het P uit 8 Vlaamse bodems gemijnd worden met grascultuur. Na 1 jaar is er maar een beperkt verschil in opbrengst tussen bodems die, als referentie, continue +P-bemesting kregen en de -P behandelingen. Wel is de relatie gezocht tussen het gehalte P in de plant (na 1 jaar) en het initieel gehalte P in de bodem. Hierbij scoorde de DGT test het best en de P-ox het minst goed.

De data van veldproeven suggereren dat de meest conventionele testen (P-AL en P-Olsen) relatief goed correleren met gewasopbrengst en goed scoren. Verrassend genoeg zijn de testen die de intensiteit (concentratie in oplossing; P- CaCl_2 en P-DGT) niet direct de beste indices van beschikbaarheid in het veld terwijl die testen wel goed scoren in de potproef met versnelde uitmijning. Mogelijk is de rol van intensiteit groter in situaties waarbij de vraagsnelheid (mg P/kg bodem/dag) groter is.

Abstract

Soils in European agriculture have been excessively fertilized with phosphorus (P) for more than fifty years. Since the awareness to the environmental problems (eutrofication) that P can cause has grown and since it's known that rock phosphate reserves are diminishing, a lot of attention is going to reduce the use of P. In Flanders the use of P fertilizers is limited by decree since 2015, where the yearly dosage is lower than the yearly requirement., in other words the P stock in the soil is being mined. In this case a sound soil analysis is necessary. There is no consensus about which analysis method best determines the soil P level, the various described tests are weakly correlated with crop yield or aren't validated for different soil types. The goal of this research is to determine which soil test best predicts the crop yield. Six tests are compared on the same set of soils from field and pot trials. Those tests are conventional extractions with ammonium lactate (P-AL), NaHCO_3 (P-Olsen), oxalate (P-ox and P saturation degree (PSD)), as well as, for P, less conventional techniques (CaCl_2 - extraction and the DGT method).

In a first part, the procedure of the P-Olsen extraction (NaHCO_3) was optimized because of the large variation on the results of this method in the round robin. This test, which is already over 50 years old, has a large sensitivity to the type of phase separation after the extraction, colour interference and the extraction time. After comparison with reference values for the samples, it turned out that the most consistent results were achieved by using centrifugation instead of $0.45 \mu\text{m}$ filtration.

Next, a research was started to perform six soil P tests on 254 soil samples from long term field trials from Belgium, France, Germany, the United Kingdom and Sweden. The relative yield (RY, in %) relative to optimal fertilization was known for all these samples and it varied between 5 – 120 %. The RY data were related to the different soil tests and a Mitscherlich curve was fitted. Statistical analysis showed that the test with the largest predictive power (lowest residual error) was the P-Olsen method. The full order from best to worst scoring is: P-Olsen > P-AL > P-FVG > P- CaCl_2 = P-DGT > P-ox.

Since march 2015 a P depletion trial is running where P is mined from 8 Flemish soils using ryegrass. After one year there is only a limited yield difference between soils that received continuous +P fertilizer (as a reference) and the -P treatments. However a relation between the P level in the plant (after 1 year) and the initial P level in the soil has been sought-after. In this test the DGT method scored best and P-ox the worst.

The data from the field trials suggest that the most conventional tests (P-AL and P-Olsen) correlate relatively well with the crop yield. Surprisingly the tests that that measure the P-intensity (concentration in soil solution; P- CaCl_2 , and P-DGT) aren't the best indices of P availability in the field, while these tests did score well in the pot trial with accelerated P mining. Possibly intensity plays a more important role in situations where the P demand ($\text{mg P} \cdot (\text{kg soil})^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$) is greater.

Lijst met afkortingen

%OC	percentage organisch koolstof in de bodem
ATP	Adenosinetriphosfaat
CV	coëfficiënt van variatie
DGT	diffusieve gradients in thin films
DNA	deoxyribonucleïnezuur
ds	droge stof
EU	Europese Unie
f	specifiek activiteitsratio
FBV	fosfaatbindendvermogen
FVG	fosforverzadigingsgraad
ICP - MS	inductive coupled plasma – mass spectroscopy
ICP - OES	Inductive coupled plasma – optical emission spectroscopy
K_a	een dissociatieconstante
M	voorstelling van een metaal
MAP	mestactieplan
MO	micro-organismen
o-P	orthofosfaat
P	fosfor
%P	percentage fosfor in de plant
P_i	anorganisch fosfaat
P_{krit}	kritisch bodem fosforgehalte
P_o	organisch fosfaat
PO_4^{3-}	Fosfaat
P_w	water-extraheerbaar fosfor
Q_{10}	temperatuurcoëfficiënt van een chemische reactie
Q_x	X % kwantiel
RMSE	'root-mean-square' error
RNA	ribonucleïnezuur
RO	Relatieve opbrengst (%)
SA	specifieke activiteit
TM	'Ter Munck' referentiebodem
TP	totaal fosfor
TSP	tripel superfosfaat
WEPAL	Wageningen Evaluating programs for Analytical Laboratories

Inhoudsopgave

Dankwoord	I
Samenvatting.....	II
Abstract	III
Lijst met afkortingen	IV
Inhoudsopgave	V
Context en doelstellingen.....	1
Hoofdstuk 1: Literatuurstudie	3
1.1. Fosforcyclus.....	3
1.1.1. Het belang van fosfor	3
1.1.2. Globale biochemische P-cyclus	3
1.2. Antropogene invloed op de P cyclus	8
1.2.1. Ontginning van rotsfosfaat.....	8
1.2.2. Milieugevolgen	10
1.2.3. MAP5	13
1.2.4. Fosforuitmijning als oplossing van de fosforcrisis.....	14
1.3. P in de bodem.....	15
1.3.1. P speciatie in de bodem en P interactie met de bodem	15
1.3.2. Beschikbaarheid van P voor planten	17
1.3.3. Methodes voor P-bepaling	19
Hoofdstuk 2: Rationale van de experimenten	28
Hoofdstuk 3: Optimalisatie van de P-Olsen-procedure.....	30
3.1. Inleiding.....	30
3.2. Materiaal en methoden	31
3.2.1. Bodemstalen.....	31
3.2.2. P-Olsen extractie en spectrofotometrische meting	32
3.2.3. P concentratie in de bodem	34
3.3. Resultaten en discussie	34
3.3.1. Actief kool.....	34
3.3.2. Correctie voor eigenkleur.....	35
3.3.3. Extractietijd	37
3.3.4. Scheidingsmethode	38
3.3.5. Schudmethode	38
3.4. Conclusie	39
Hoofdstuk 4: Vergelijking van bodem P-testen voor het voorspellen van de opbrengst in veldproeven	40

4.1.	Inleiding	40
4.2.	Materiaal en methode.....	40
4.2.1.	Bodemstalen.....	40
4.2.2.	Bodem P-testen	48
4.2.3.	Statistische analyse	52
4.3.	Resultaten en discussie	53
4.3.1.	RMSE, kritisch P-gehalte en CV	53
4.3.2.	Data per locatie en per gewas.....	56
4.3.3.	Vals positieven (vals +) en vals negatieven (vals -).....	60
4.4.	Conclusie	62
Hoofdstuk 5: Fosfor depletie-proef in een potproef op Vlaamse landbouwbodems		64
5.1.	Inleiding	64
5.2.	Materiaal en methoden	64
5.2.1.	Gebruikte bodems.....	64
5.2.2.	Proefopzet	65
5.2.3.	Serrecondities.....	66
5.2.4.	Onderhoud en opvolging potproef.....	66
5.2.5.	Analyse plantenmateriaal.....	68
5.2.6.	bodemanalyse	68
5.3.	Resultaten en discussie	69
5.3.1.	Cumulatieve opbrengst	69
5.3.2.	P-percentag in de plant	71
5.3.3.	Bodemanalyse	72
5.4.	Conclusie	73
Hoofdstuk 6: Verder onderzoek		75
Hoofdstuk 7: Algemene conclusie		76
Referenties		77
Annexen.....		85
Annex 1: Kritisch bodem P-gehalte per gewas.....		85
Annex 2: Kritisch bodem P-gehalte per locatie		85
Vulgariserende samenvatting.....		86

Context en doelstellingen

Fosfor (P) is een essentieel element voor levende organismen. Het is van belang in de opbouw van het celmembraan, bij de energievoorziening van cellen en in de opslag van genetisch materiaal (Butusov & Jernelöv 2013). P wordt opgenomen door planten onder de vorm van orthofosfaat (ortho-P) meer bepaald als H_2PO_4^- dat zich van nature in de bodem bevindt (Addiscott & Thomas 2000). Vaak is dit ortho-P echter niet beschikbaar voor plantopname door sorptie op bodempartikels, hetgeen kan leiden tot een P-tekort in planten. Ook de bevolkingsgroei en bijgevolg de uitbreiding en intensivering van de landbouw (Vaccari & Strigul 2011) hebben ervoor gezorgd dat het natuurlijk voorkomend P in de bodem niet voldoende is voor de voorziening van landbouwgewassen. Dit heeft geleid tot een stijging van het meststoffengebruik van 7 Tg*jaar^{-1} in 1965 tot 18 Tg*jaar^{-1} in 2007. Het overmatig gebruik van rotsfosfaat voor de productie van meststoffen leidt tot uitputting van de reserves (Cordell & White 2011). Een tweede gevolg van bemesting is de toename van P (en andere nutriënten) in oppervlaktewaters (= eutrofiëring), die kan leiden tot algengroei en vissterfte in deze wateren (Mainstone & Parr 2002). Problemen met de P-reserves en met het milieu moeten vermeden worden zonder de voedselzekerheid te verminderen. Dit kan gedaan worden de P-input te reduceren, maar in dat geval is een test nodig die kan verzekeren dat de gewas niet daalt. In Vlaanderen wordt momenteel de ammoniumlactaatextractie gebruikt, deze extractie werd echter gecalibreerd in omstandigheden waar veel P aanwezig was, en waar een positieve P-balans was in de bodem door een hoge bemesting. Het is dus niet zeker hoe deze test de opbrengst zal voorspellen bij een dalende P-beschikbaarheid.

Het doel van deze masterproef is de selectie van een bodem fosfortest die het best het kritisch bodem P-gehalte kan bepalen om er zeker van te zijn dat de opbrengst hoog genoeg blijft in een situatie van dalende P-beschikbaarheid. Het kritisch bodem P-gehalte is een zo laag mogelijk bodemfosforgehalte waarbij de gewasopbrengst niet daalt, dit gehalte is dus de optimale situatie voor een evenwicht tussen economische landbouw en milieu (eutrofiëring). De bodem P-test die dit P-gehalte het nauwkeurigst kan bepalen in verschillende bodems/voor verschillende gewassen heeft de kleinste onzekerheid en kan het best gebruikt worden om bemestingsadvies te geven aan landbouwers. De testen die vergeleken worden zijn: de oxalaatextractie, de ammoniumlactaat extractie, de Olsen extractie, de CaCl_2 extractie en de DGT methode. Het was belangrijk dat de test niet alleen goed de opbrengst voorspelde op veldproeven uit het buitenland, maar ook op Vlaamse bodems. Een belangrijke nevensdoelstelling was de optimalisatie van de P-Olsen procedure.

In hoofdstuk 1 wordt een algemene inleiding gegeven over de biochemische fosforcyclus en de invloed van de mens hierop. Ook wordt er dieper ingegaan op het voorkomen en gedrag van P in de bodem en worden er verschillende bodem P-testen besproken. In hoofdstuk 2 wordt het algemene

experimentele opzet uitgelegd. Hoofdstuk 3 gaat meer gedetailleerd in op optimalisatie van de P-Olsen procedure, terwijl hoofdstuk 4 en 5 respectievelijk de vergelijking van de bodem P-testen op veldproeven en op een potproef met Vlaamse bodems behandelen. In hoofdstuk 6 worden er voorbeelden gegeven van mogelijk verder onderzoek en hoofdstuk 7 sluit af met een algemene conclusie.

Hoofdstuk 1: Literatuurstudie

1.1. Fosforcyclus

1.1.1. Het belang van fosfor

Fosfor (P) is met $5 - 10 \cdot 10^8$ miljoen ton P (Cooper et al. 2011; Vaccari et al. 2014) het 11^e meest voorkomende element in de aardkorst (Butusov & Jernelöv 2013). Fosfor heeft een hoge reactiviteit en zal in aanwezigheid van zuurstofgas spontaan oxideren (Walan et al. 2014). Daarom zijn de meeste fosforafzettingen te vinden onder de vorm van minerale fosfaat-zouten, met als meest voorkomende mineraal apatiet (Butusov & Jernelöv 2013; Van Kauwenbergh 2010).

P is het 15^e element in het periodiek systeem en heeft 1 stabiel isotoop, ^{31}P . Er zijn ook 22 radio-isotopen van P waarvan het merendeel een halfwaardetijd heeft van minder dan een seconde. Enkel ^{32}P en ^{33}P hebben een langere halfwaardetijd, namelijk 14 dagen voor ^{32}P en 25 dagen voor ^{33}P (Kindel A. et al. 2015). Deze langerlevende isotopen kunnen gebruikt worden om fosforcycli te bestuderen op korte tijdschalen, zoals bijvoorbeeld de uitwisseling van fosfaat op oxyhydroxiden of fosforrecycling in de bovenste lagen van de oceaan (Lal & Lee 1988).

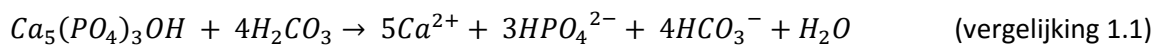
Fosfor is een essentieel element voor levende organismen omdat het van belang is voor de opbouw van het celmembraan, het DNA (deoxyribonucleïnezuur) en ATP (adenosine trifosfaat) (Cordell & White 2011). In het celmembraan is P aanwezig in fosfolipiden, die de basis van het membraan vormen. ATP is het molecule dat instaat voor de energietransfer in cellen en DNA en RNA zijn van belang voor de overdracht van genetisch materiaal en de productie van proteïnen. Bij dieren is dit element ook noodzakelijk bij de vorming van tandglazuur, beenderen, kraakbeen en zenuwen. Deze weefsels worden opgebouwd uit een mengsel van mineralen, waaronder biologisch apatiet ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Bates 2008). Voor planten is fosfor ook essentieel gedurende de fotosynthese. Bij een fosfaattekort wordt CO_2 -opname gehïbeerd, waardoor de efficiëntie van de fotosynthese daalt (Ghannoum & Conroy 2007). De impact van fosfaat op de fotosynthese is bij vele plantensoorten groter dan die van nitraat. Zhu et al. (2014) toonde aan dat stikstof toevoeging geen invloed had op de gemeten fotosyntheseparameters, terwijl fosfaat toevoeging zorgde voor een snellere CO_2 -opname en een hoger gehalte chlorofyl a en b.

1.1.2. Globale biochemische P-cyclus

A) Verwerking van fosformineralen

Hoewel de totale hoeveelheid fosfor op aarde constant is (Butusov & Jernelöv 2013), zijn er continu processen werkzaam waarbij P transformaties doorloopt (Filippelli 2008). Met meer dan 95 % van de totale P in de aardkorst, is apatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$) de meest voorkomende minerale vorm van P.

Na verloop van tijd verwerken deze mineralen, dit is een proces waarbij een mineraal een verandering ondergaat door een uitwendige invloed. Deze invloed kan zowel fysisch, chemisch als biologisch zijn. Fysische verwerking zorgt ervoor dat de mineralen in kleinere stukken worden gebroken, bijvoorbeeld door sterke temperatuurschommelingen of het bevriezen en ontdooien van water in kleine scheurtjes in het gesteente. De chemische samenstelling wijzigt niet. Chemische verwerking zorgt voor afbraak van mineralen door een verandering in de chemische samenstelling (Lech & Trewin 2013). Voorbeelden zijn het oxideren van ijzerhoudende mineralen zoals pyriet en magnetiet of het oplossen van mineralen in regenwater. De oplossingsnelheid is mineraalafhankelijk en varieert met de neerslaghoeveelheid, de pH, de temperatuur en van het specifieke oppervlak van het mineraal (Guidry & Mackenzie 2000). Carbonatie is een verweringsreactie waarbij mineralen reageren met koolzuur (Lech & Trewin 2013). De verweringsreactie van hydroxyapatiet wordt weergegeven in vergelijking 1.1, het is een voorbeeld van een carbonatiereactie.



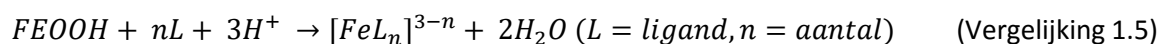
Bij deze verweringsreactie worden protonen (H^+) verbruikt worden zoals blijkt uit vergelijking 1.2 die gelijktijdig met de verweringsreactie optreedt (Schlesinger 2005). Daarom is een lage pH voordelig voor de verwerking van apatiet. In bodems kan de respiratie van planten of de excretie van organische zuren de verwerking van apatiet dus versnellen (Guidry & Mackenzie 2000). Biologische verwerking is in principe geen andere vorm van verwerking dan de twee voorgaande. Het is fysische of chemische verwerking als gevolg van organismen. Voorbeelden hiervan zijn het opbreken van rotsen door wortelgroei of het uitscheiden van chemische stoffen door wortels die de structuur van de mineralen veranderen (Lech & Trewin 2013).

B) P in de bodem

Praktisch al het fosfor in de bodem komt voor onder een vorm van fosfaat, PO_4 (Frossard et al. 1995), enkele uitzonderingen hierop zijn barringeriet ($(Fe,Ni)_2P$) en florenskijet ($(Fe,Ni)TiP$) (Mineral Data Publishing 2005). Er zijn altijd zowel organische als anorganische vormen van fosfaat aanwezig, al dan niet gesorbeerd op bodempartikels, en er is geen wereldwijd dominante vorm (Addiscott & Thomas 2000). In deze paragraaf worden de vormen besproken waaronder P voorkomt in de bodem, in hoofdstuk 3 van de literatuurstudie wordt er meer gedetailleerd in gegaan op de rol van P in de bodem.

Anorganisch P (P_i)

Anorganisch P is verantwoordelijk voor 35 - 70 % van het totale P-gehalte in de bodem (Shen et al. 2011). Primaire P-mineralen, zoals apatiet (Ca₅(PO₄)₃(F,OH,Cl)), strengiet (FePO₄) of berliniet (AlPO₄), zijn zeer stabiel en verweren dus traag. Secundaire P-mineralen zoals calcium-, aluminium- en ijzerfosfaat zijn minder stabiel en hebben een hogere oplosbaarheid, die pH-afhankelijk is (Hinsinger 2001). Ter vergelijking is de oplosbaarheid van secundair aluminiumfosfaat $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jaar}^{-1}$ terwijl de oplosbaarheid van berliniet 3 grootteordes kleiner is (Tu & Hausrath 2012). In zure bodems stijgt de oplosbaarheid van ijzer- en aluminiumfosfaat omdat de oplosbaarheid van de overeenkomstige oxyhydroxiden hoger is bij lage pH (McGeorge & Breazeale 1932). Deze oplossing gebeurt volgens 3 mechanismen: protonatie (vergelijking 1.3), complexatie (vergelijking 1.4) en reductie (vergelijking 1.5). Bij al deze mechanismen worden protonen gebruikt (Schwertmann 1991).



Fosfaten in de bodemoplossing komen voor als gedeprotoneerde vormen van fosforzuur (=orthofosfaat) (Addiscott & Thomas 2000). De graad van dissociatie hangt af van de bodem-pH. Hoe lager de pH, des te meer de ionen geprotoneerd zullen zijn (Tabel 1.1). Doorgaans is de bodem-pH 4 – 8, dus bij meeste bodems is H₂PO₄⁻ het dominante species (Whiting et al. 2013).

Tabel 1.1: Dissociatieconstanten en pKa-waarden van fosforzuur en afgeleide ionen (Averill & Eldredge 2012). De pKa-waarden zijn een maat voor bij welke bodem-pH welk species het meest zal voorkomen.

Naam	Formule	K _{a1}	pK _{a1}	K _{a2}	pK _{a2}	K _{a3}	pK _{a3}
Fosforzuur	H ₃ PO ₄	6,9 e-3	2,16	6,2 e-8	7,21	4,8 e-13	12,32

Een tweede bron van anorganisch orthofosfaat, naast de verwerking van fosfaatmineralen, is de mineralisatie van P uit organische componenten door micro-organismen (MO). Echter, MO immobiliseren ook P in hun biomassa waardoor deze niet meer beschikbaar is voor plantopname. Het geproduceerde orthofosfaat bij mineralisatie kan ook snel reageren met de vaste fase waardoor de P beschikbaarheid weer daalt door adsorptie op Fe- en Al-oxyhydroxiden in de bodem (Six 2012) (zie hoofdstuk 3 paragraaf 3.1. B).

Organisch P (P_o)

Organisch fosfor in de bodem omvat 30 – 65 % van de totale hoeveelheid fosfor en kan voorkomen onder verschillende vormen, waarvan het merendeel niet exact bepaald kan worden (Addiscott & Thomas 2000).

Enkele veelvoorkomende vormen van organisch P zijn de mono- en diësters, met als meest voorkomende inositol hexafosfaat (fytine) (Addiscott & Thomas 2000; Soenne 2010). Dit is een reservestof die in plantenzaden voorkomt. Organisch P kan ook voorkomen als microbiëel P, geïncorporeerd in de biomassa van MO. Ten slotte is een deel van het P_o gefixeerd op humuszuren (Tan 2003). Organisch fosfor in een landbouwbodem bestaat gemiddeld voor 3 % uit microbiële biomassa, in natuurlijke graslanden kan dit oplopen tot 20 %.

C) Transfer van terrestrische naar aquatische systemen

Een deel van het initiële fosfor verdwijnt uit continentale systemen en komt terecht in aquatische systemen. P kan in het oppervlaktewater terechtkomen door run-off van regenwater, maar kan ook rechtstreeks in het oppervlaktewater belanden (bladval, erosie (onder andere van fosfaathoudende ijzerhydroxides)). P kan ook uitspoelen vanuit bodems naar grondwater, waarna het ook in het oppervlaktewater terecht kan komen (Föllmi 1996). Dit kan enerzijds op een natuurlijke manier in aanwezigheid van een bron, of als kwelwater bij een hoge grondwaterstand. Anderzijds kan ook door menselijke activiteit grondwater opgepompt worden en nadien geloosd worden in het oppervlaktewater.

D) P in watersystemen

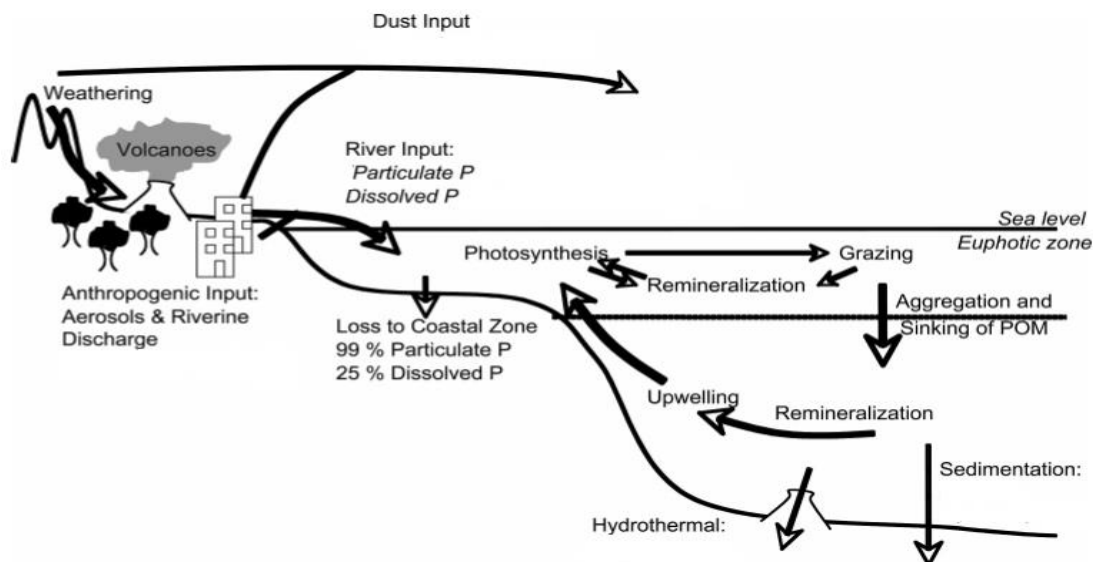
Rivieren

In oppervlaktewater wordt het totale fosfor (TP) meestal opgedeeld in 2 fracties: de opgeloste fractie en de partikel fractie (Paytan & Mclaughlin 2007). De partikel fractie is de fractie, gebonden aan partikels of microbiële biomassa, die weerhouden wordt door een 0,45 μm filter (Edwards & Withers 1998). Welke fractie de overhand heeft hangt af van de stromingssnelheid in de rivier (Benitez-Nelson 2000; Kleeberg et al. 2013). Zo zal bij lage stromingssnelheden de opgeloste fractie de overhand hebben, omdat de partikelfractie tijd heeft om te bezinken. Ook worden continu transformaties geobserveerd van partikel- naar opgelost P en vice versa (Föllmi 1996). Ook kan organisch P verschillende cycli van afbraak en remineralisatie ondergaan door micro-organismen, voordat het uiteindelijk sedimenteert of terecht komt in de oceaan. In riviersediment kan P voorkomen als gesedimenteerd P_o ofwel als P_i dat gesorbeerd is aan bodempartikels (Canfield et al. 2005). De gesorbeerde P_i kunnen onder bepaalde omstandigheden weer in oplossing komen, bijvoorbeeld in ijzerrijke sedimenten kan P vrijkomen als de redoxpotential daalt. Fe(III) is slecht

oplosbaar en vormt oxyhydroxides in het sediment waarop P kan sorberen. In anaerobe omstandigheden zal Fe(III) echter reduceren tot Fe(II). Fe(II) heeft een hogere oplosbaarheid en het, in anaerobe omstandigheden, gevormde Fe(II) zal dus oplossen, waardoor P kan vrijkomen (Baken et al. 2015).

Oceanen

Input via rivieren is de belangrijkste bron van oceanische fosfor (Föllmi 1996). Andere, kleine bijdragen worden geleverd door atmosferische depositie onder de vorm van vulkanische as of stof. In tegenstelling tot riviersystemen is de hoeveelheid opgelost P vaak groter dan de fractie P in suspensie, dat vaak al op de kustvlakten sedimenteert en niet deelneemt aan de biologische cyclus in de oceaan (Paytan & Mclaughlin 2007). Het opgeloste orthofosfaat wordt gebruikt als voedingsstof door primaire producenten zoals microalgen en fytoplankton in de eufotische zone van de oceaan (Benitez-Nelson 2000). Deze producenten dienen als voedsel voor de primaire consumenten (zoöplankton, mosselen, garnalen) die na hun dood afgebroken worden waardoor P remineraliseert (zie figuur 1.1), of die aggregaten vormen en tot in de diepere oceanlagen zinken. Daar kan het organische P remineraliseren of sedimenteren waardoor de oceanische P cyclus beëindigd wordt (Föllmi 1996). De laatste stap in de globale fosforcyclus is de subductie van fosforbevattende organische stoffen en anorganische sedimenten op de oceanbodem, die dan miljoenen jaren later door tectonische activiteit weer als mineraal aan het aardoppervlak verschijnt. Deze cyclus doet zich op kleinere schaal ook voor in zoetwatermeren.



Figuur 1.1: Oceanische P-cyclus. Continentale verwerking en antropogene bronnen zijn de voornaamste inputs (via rivieren). De grootste sink is sedimentatie, voor dit optreedt ondergaat P verschillende cycli van inbouw in organismen en remineralisatie (Paytan & Mclaughlin 2007).

Grondwater

Transport van fosfor naar het grondwater via infiltratie van oppervlaktewater werd vaak beschouwd als verwaarloosbaar omwille van de hoge sorptiecapaciteit en complexatie van fosfor met metaaloxides in de bodem (Addiscott & Thomas 2000). Toch is het in landbouwbodems mogelijk dat de bodems verzadigd zijn met fosfor en dat er nauwelijks nog sorptie optreedt. In deze gevallen kan fosfaat toegediend in de landbouw wel infiltreren tot in het grondwater (USGS 2012; Föllmi 1996). In deze gebieden zijn fosfaatconcentraties tot $2 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ gemeten in het grondwater, deze waarden zijn duidelijk hoger dan de grenswaarde voor eutrofiëring in grondwater van $0,04 - 0,12 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ (Holman et al. 2008). Er zijn ook gevallen bekend van hoge P concentraties in het grondwater in gebieden waar geen intensieve landbouw voorkomt (Holman et al. 2008; Roy & Bickerton 2014). De oorzaak van deze hogere concentraties is moeilijk vast te stellen. Roy & Bickerton (2014) toonden aan dat er geen correlatie is tussen hoge P concentraties in het grondwater en de afvalwatertracer acesulfaam. Hieruit blijkt dat de antropogene invloed op P in het grondwater niet groot is in landbouwarmede gebieden. Er werd in de studie van Roy & Bickerton (2014) ook geen verband gevonden met meststofgebruik, daarom is de meest waarschijnlijke bron van P in de aquifers gebruikt in de studie natuurlijk sedimentmateriaal.

1.2. Antropogene invloed op de P cyclus

1.2.1. Ontginning van rotsfosfaat

Fosfor is een essentieel element voor plantengroei en ook voor de mens is P essentieel (ATP, DNA, RNA). P kan door de mens enkel opgenomen worden via de voeding, daarom is het van belang om voedingsgewassen te voorzien van voldoende fosfor. Intensieve landbouw in de periode 1750-1880 leidde al snel tot uitputting van het bodemfosfor (van Zanden 1991). Meststoffen zorgden ervoor dat de landbouwproductie voldoende was om een verdere bevolkingstoename toe te laten. Het gebruik van meststoffen zorgde ook dat industrialisering mogelijk werd. (Butusov & Jernelöv 2013). Aangezien er geen vervangproduct is voor fosfor (Scholz et al. 2014) is het onwaarschijnlijk dat het belang van fosfor voor voedselproductie ooit zal afnemen.

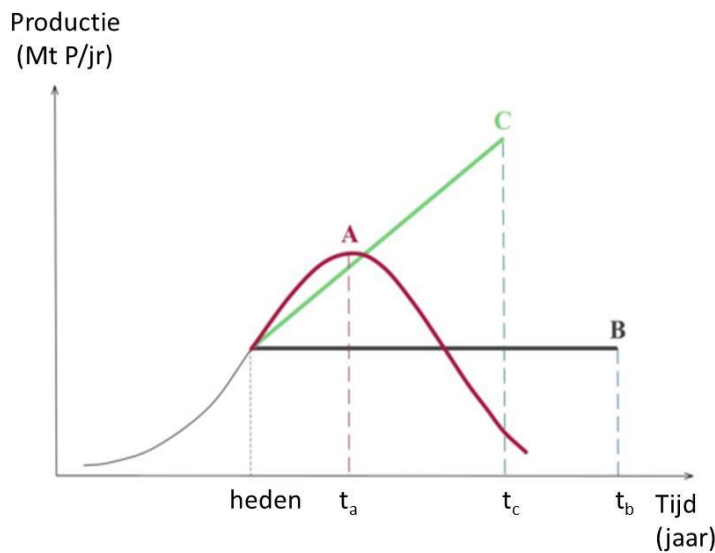
De laatste decennia is de bevolking gestegen van 4,4 miljard in 1980 naar 7,2 miljard in 2013 (United Nations: Department of Social and Economic Affairs 2013). Verwacht wordt dat de bevolking nog zal toenemen tot 10 miljard in 2100 en erna zal stagneren. Deze bevolkingstoename impliceert een stijgende voedselproductie, en dus een stijgende opbrengst van de landbouwgronden (Vaccari & Strigul 2011). De vraag naar fosfor voor meststofgebruik zal dus blijven groeien. Recente cijfers verwachten een groei in vraag met 2-3% per jaar (Cordell & White 2013).

Fosfor wordt ontgonnen uit fosfaatmineralen. De overkoepelende naam voor al deze mineralen is rotsfosfaat. Rotsfosfaat is veruit de grootste bron van fosfaten (U.S. Geological Survey 2015). Er zijn echter ook enkele hernieuwbare fosfaatbronnen zoals beendermeel en guano (Cordell & White 2011).

Het merendeel van de fosfor op aarde is niet beschikbaar voor ontginning, het ligt op plaatsen die niet bereikbaar zijn, of het zijn bronnen van lage kwaliteit (Ulrich & Frossard 2014). De wereldwijde rotsfosfaatreserves bedragen volgens de laatste schattingen van het U.S. Geological Survey (2015) 67000 Mton. Marokko bezit veruit de grootste rotsfosfaatreserves in de wereld, met meer dan 50000 Mton (U.S. Geological Survey 2015), dit is bijna 80 % van de globale reserves. Ondanks deze grote reserves is Marokko slechts verantwoordelijk voor 15 % van de totale jaarlijkse productie van fosfaat, de grootste producent is China met 37 %, maar met veel kleinere reserves (U.S. Geological Survey 2015). In de toekomst bestaat dus het gevaar dat Marokko de enige producent wordt en op die manier een zeer sterke economische positie zal verwerven.

Hoewel met 88% veruit het grootste deel van het ontgonnen fosfaat dient voor meststofproductie, is fosfaat ook belangrijk voor andere processen (Butusov & Jernelöv 2013). Fosfaat kan bijvoorbeeld gebruikt worden voor de productie van zuiver fosfor, hetgeen gebruikt wordt in vuurwerk, lucifers en munitie. Organofosforcomponenten worden gebruikt in zenuwgas (thiofosforzuur), insecticides (malathion, parathion) en herbicides (glyfosaat). Tot voor kort werd er ook veel fosfor gebruikt in detergents, maar dit gebruik is sterk afgenomen door strengere reguleringen (Butusov & Jernelöv 2013).

Schattingen van de fosfaatreserves variëren afhankelijk van de berekeningsmethode (Cordell & White 2011). De meest intuïtieve methode deelt de totale rotsfosfaat reserves door het jaarlijkse verbruik van rotsfosfaat (Figuur 1.2, curve B). Via deze methode bekomt men een reserve die volstaat tot 2080-2102 (Cordell & White 2011; Fixen & Johnston 2012; Smil 2000). Deze bronnen gingen echter uit van een rotsfosfaatreserve van 15000 Mt (Fixen & Johnston 2012), terwijl de laatste schattingen 67000 Mt zijn (U.S. Geological Survey 2015).



Figuur 1.2: Mogelijke modellen om het kritische moment in de voorziening van fosfaat te bepalen. A: peak phosphorus, B: uitputting van de bronnen op basis van de gemiddelde consumptie, C: uitputting van de bronnen met een aanname van stijgende consumptie (Cordell & White 2011).

Deze berekening kan aangevuld worden door het in rekening brengen van een veranderend/stijgend verbruik (Figuur 1.2, curve C). De meeste bronnen (Cordell & White 2011; Runge-Metzger 1995; Tweeken 1989) nemen aan dat de vraag naar P met 2-3 % zal stijgen per jaar en bekomen een reserve die volstaat tot 2050-2083. Ten slotte kan de voorspelling ook gebeuren op basis van de 'peak phosphorus' theorie. Dit is een theorie die stelt dat het verbruik van rotsfosfaat zal dalen vooraleer de reserves volledig uitgeput (curve A). De reden hiervoor is, dat de reserves steeds moeilijker bereikbaar worden en van lagere kwaliteit zullen zijn waardoor de prijs zou stijgen, deze piek zou bereikt worden in 2034 (Cordell & White 2011; Déry & Anderson 2007). Uiteraard zijn al deze voorspellingen tijdelijk en kunnen ze variëren in de toekomst door o.a. het vinden van nieuwe plaatsen om rotsfosfaat te ontginnen of door de ontwikkeling van nieuwe technieken om P-bronnen van lage kwaliteit te ontginnen (Cooper et al. 2011). Door de steeds veranderende reserves zijn er ook veel tegenstanders van de peak phosphorus theorie (Manning 2015; Van Kauwenbergh 2014) Ondanks de grote variatie in de voorspellingen via de verschillende modellen is het duidelijk dat de fosfaatreserves uitgeput zullen geraken in de toekomst. Er moet dus op een duurzame manier omgegaan worden met rotsfosfaat.

1.2.2. Milieugevolgen

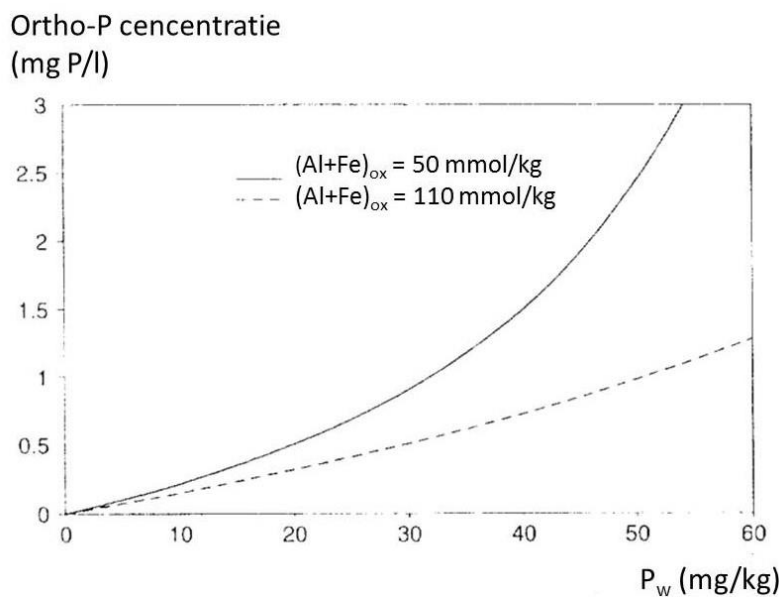
De laatste twee eeuwen is er een grote verandering geweest in het bodemgebruik op aarde. Globaal is het landbouwareaal met meer dan 400 % toegenomen tussen 1700 en 1980 (Matson et al. 1997). Deze intensieve landbouw heeft gezorgd voor een grote nutriëntenflux naar de oppervlaktewaters, hetgeen grote invloed had op aquatische ecosystemen (Donner 2003). De belangrijkste antropogene bronnen van fosfor zijn aerosolen, afvalwater, ontbossing en meststoffen (Filippelli 2008). Deze

bronnen hebben gezorgd voor een verdubbeling van de fosforflux naar oceanen, die momenteel 4-6 Tg P*jaar⁻¹ bedraagt (Paytan & Mclaughlin 2007). Deze hogere fosforflux heeft natuurlijk ook een grote invloed op het milieu.

A) Uitloging

Het belangrijkste gevolg van deze nutriëntenstroom is eutrofiëring. Eutrofiëring is het fenomeen waarbij er nutriëntenrijke oppervlaktewateren ontstaan door een grote toevoer van fosfor en stikstof door antropogene invloed (landbouw en industrie) (Vlaamse Milieumaatschappij 2015). De industrie loost afvalwater rechtstreeks in het oppervlaktewater, en via de landbouw komt P in het oppervlaktewater terecht door uitloging uit de bodem.

De mate van deze P-uitloging hangt af van het fosforgehalte in de bodem. Het onderzoek van Schoumans en Groenendijk (2000) heeft een verband aangetoond tussen het bodemfosforgehalte en de uitloging in kalkarme bodems. Vooral bodemtesten die de direct beschikbare P (intensiteit) meten, zoals de CaCl₂-extractie of heet-water-extractie zijn goede indicatoren voor het uitlogingsgevaar in een bodem (Vanden Nest 2015; Vanden Nest et al. 2015). Er moet wel opgemerkt worden dat ook de bodemkarakteristieken (ijzer- en aluminiumoxide gehalte) invloed hebben op de uitloging. Op figuur 1.3 is het verband tussen de P_w (water-extraheerbaar P) en het P in het bodempercolaat weergegeven (Schoumans & Groenendijk 2000). De concentratie ortho-P in het oppervlaktewater stijgt exponentieel met het water-extraheerbaar P, de stijging is minder uitgesproken bij hoge ijzer- en aluminium-oxyhydroxide concentraties.



Figuur 1.3: Ortho P concentratie in bodempercolaat als functie van de P_w voor 2 Fe- en Al-oxide concentraties (50 en 110 mmol*kg⁻¹). De ortho-P concentratie stijgt exponentieel met het water-extraheerbaar P(Schoumans & Groenendijk 2000).

Vanaf dat de concentratie in het percolaat van de toplaag langdurig hoger ligt dan $0,1 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ (Schoumans & Groenendijk 2000), bestaat er een gevaar voor P-aanrijking van het grond- of oppervlaktewater. Vanuit milieustandpunt is het nodig om de P_w terug te dringen tot $5\text{-}7 \text{ mg P} \cdot \text{kg}^{-1}$ bodem (Schoumans & Groenendijk 2000), terwijl dit vanuit landbouwkundig oogpunt onder de kritische drempelwaarde voor gewasrespons ligt ($P_w = 10 \text{ mg P} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Smith & Gregg 1982).

B) Oppervlaktewater

Het belangrijkste gevolg van eutrofiëring is een excessieve groei van primaire producenten (algen) in het oppervlaktewater (Mainstone & Parr 2002), hetgeen de waterkwaliteit negatief beïnvloed. Het water kan door deze radicale algengroei een groene kleur krijgen. Door de hoge zuurstofconsumptie bij de afbraak van deze organismen daalt het zuurstofgehalte in het water en treed er hypoxie op (Diaz & Rosenberg 2008), dit kan leiden tot massale sterfte van vele organismen (Matson et al. 1997). Bovendien kan er door de anaerobe omstandigheden anaerobe afbraak optreden hetgeen leidt tot de vorming van H_2S , hetgeen een indringende geur heeft. Eutrofiëring van oppervlaktewaters kan ook leiden tot een daling in biodiversiteit en verandering in soortensamenstelling, omdat enkel de meest competitieve soorten kunnen uitbreiden onder deze omstandigheden zoals bvb de dinoflagellaten en cyanobacteria (Baeten 2006). Deze algen monopoliseren de nutriëntenstroom en produceren ook toxinen die schadelijk zijn voor vissen, schaaldieren, de mens en vee (U.S. geological survey 2000).

In de jaren '30 werd in de Baltische zee een daling in opgeloste zuurstof (DO) waargenomen (Diaz & Rosenberg 2008), maar pas sinds de jaren '60 is eutrofiëring een wereldwijd verspreid probleem. Dit ten gevolge van de toename in meststofgebruik tijdens de groene revolutie op het einde van de jaren '40 (Donner 2003). De grootste hypoxische zones zijn dan ook te vinden in zones waar aanvoer van nutriëntenrijk water afkomstig van landbouwgronden domineert. Voorbeelden zijn het Noorden van de golf van Mexico aan de monding van de Mississippi, de Baltische zee, het Kattegat, etc. (Diaz & Rosenberg 2008).

In België ligt de norm in rivieren voor totaal fosfor (TP) op $0,14 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ en voor orthofosfaat tussen $0,07\text{-}0,14 \text{ mg o-P} \cdot \text{l}^{-1}$ afhankelijk van het type rivier (Vlaamse overheid 2009). De gemiddelde waarde voor TP daalde van $1,8 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ in 1991 tot $0,6 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ in 2011 en is nadien gestagneerd. Voor orthofosfaat is de trend hetzelfde, met voor 1991 $1,3 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ en voor 2014 $0,3 \text{ mg P} \cdot \text{l}^{-1}$ (Vlaamse Milieumaatschappij 2014). Hoewel de trends de goede kant op gaan liggen de meeste waarden nog steeds boven de opgelegde norm: voor TP voldeed in 2014 slecht 2 % aan deze norm en voor ortho-P 18 %. Naast de eindigheid van de fosfaatbronnen is dus ook de milieu-impact van een te hoge

fosfortoediening in de landbouw een belangrijke reden om het P gebruik zoveel mogelijk te beperken.

In de toekomst zal het nog moeilijker worden om de excessieve algengroei als gevolg van eutrofiëring te vermijden aangezien door de klimaatsverandering de omstandigheden gunstiger zullen zijn voor primaire productie (hogere T). Anderzijds zal door de temperatuurstijging van het oceaanwater de O₂-oplosbaarheid dalen en zal de microbiële afbraak sneller gebeuren (Conley et al. 2009). Hierdoor zal er sneller hypoxia optreden in de oceaan. De grotere gemiddelde neerslag die voorspeld wordt, zal ook zorgen voor een grotere run-off waardoor de nutriënteninput in zeewater groter zal zijn (Altieri & Gedan 2015).

C) Grondwater

Tot voor kort werd er weinig aandacht besteed aan fosfor in grondwater omdat de fosfor concentraties tot 0,1 mg P*I⁻¹ onder de norm voor drinkwatervoorziening liggen, deze norm is 2,2 mg P*I⁻¹ in Europa (Holman et al. 2010; Vlaamse overheid 2009). Vanuit ecologisch standpunt is er wel een risico bij deze P concentraties in het grondwater (Howden et al. 2009). De fosforconcentraties die teruggevonden worden in grondwater zijn namelijk in veel gevallen hoger dan de grenswaarden voor eutrofiëring in grondwater (in Engeland en Wales): 0,04 – 0,12 mg P*I⁻¹ (Holman et al. 2008). In situaties waarbij het oppervlaktewater grotendeels aangevuld wordt met grondwater en niet met precipitatie (droge periodes) (Holman et al. 2008) kan er dus eutrofiëring optreden (cf. supra). Deze periodes met weinig neerslag komen vaak ook overeen met de periodes waarin de primaire productie het hoogst is, waardoor de kans op excessieve algengroei nog groter wordt (Mainstone & Parr 2002). Daarom is er sinds 2010 een strengere norm voor P in grondwater in werking getreden in Vlaanderen, namelijk 0,44 mg o-P*I⁻¹ (Vlaamse overheid 2009) tot dan was de norm 1,63 mg o-P*I⁻¹. Er zijn in Vlaanderen verschillende meetpunten waar niet aan deze norm wordt voldaan, toch wordt aan deze punten een goede kwalitatieve toestand toegekend, omdat de overschrijdingen veroorzaakt worden door hoge achtergrondwaarden. Aan de kust zijn deze hoge waarden het gevolg van een hoge concentratie organisch materiaal, in het Diestiaan komen fosfaatnodule voor in het sediment (Vandecasteele & Amery 2015a; Vlaamse Landmaatschappij 2012).

1.2.3. MAP5

Om de bemestingsproblematiek aan te pakken heeft de Europese Unie (EU) in 1991 de Europese nitraatrichtlijn ingesteld inzake de bescherming van water tegen verontreiniging door nitraten uit agrarische bronnen (De Raad van Europese Gemeenschappen 1991). Aangezien dit slechts een richtlijn is, heeft dit document geen enkele bindende macht op zich. De leden van de EU moeten de inhoud van deze richtlijn zelf implementeren in hun land.

In Vlaanderen is dit gebeurd onder de vorm van het Mestactieprogramma (MAP). Momenteel is MAP5 van kracht. In tegenstelling tot de voorgaande actieprogramma's wordt in het vijfde mestactieplan naast nitraat ook toegespitst op fosfaatproblematiek. MAP5 bestaat uit een evaluatie van de huidige situatie, doelstellingen voor de komende 3 jaren en de benodigde maatregelen om deze doelstellingen te bereiken (Vlaamse overheid 2015).

Uit de evaluatie voor P blijkt, zoals besproken in deel 2.2.A, dat er een dalende trend is in de gemiddelde orthofosfaatconcentratie in oppervlaktewaters, maar dat deze nog steeds te hoog is. De doelstellingen voor P in Map 5 zijn 0,03-0,14 mg P*I⁻¹ afhankelijk van het type waterlichaam (Vandecasteele & Amery 2015a). De maatregelen die hiervoor genomen worden zijn onder meer een fosfaatbemestingsnorm van 45-115 kg P₂O₅*ha⁻¹ (19,4-49,5 kg P*ha⁻¹), afhankelijk van de teelt en de huidige hoeveelheid P in de bodem. Bodems worden verdeeld in klassen afhankelijk van de huidige P beschikbaarheid (ammoniumlactaatextractie) zoals weergegeven in tabel 1.2 (Vlaamse overheid 2015). Klasse 2 is de streefzone voor bodem-P en de bemestingsnormen zijn dus zo ingesteld dat na verloop van tijd alle bodems in deze klasse belanden, momenteel bevindt 79 % van de Vlaamse akkers zich in klasse III en IV. Ook wordt er getracht om een verbeterde valorisatie van nutriënten te bereiken en nutriënten beter te recyclen (Vlaamse overheid 2015).

Tabel 1.2: Overzicht van de klassegrenzen voor de P-beschikbaarheid in de bodem (ammoniumlactaatextractie) (Vlaamse overheid 2015).

P- beschikbaarheidsklassen	Akkers (mg P/100 g droge bodem)	Grasland (mg P/100 g droge bodem)
Klasse I (lage P-beschikbaarheid)	< 12	< 19
Klasse II (P streefzone)	12 – 18	19 – 25
Klasse III (matige P-beschikbaarheid)	19 – 40	26 – 50
Klasse IV (hoge P-beschikbaarheid)	> 41	> 51

1.2.4. Fosforuitmijning als oplossing van de fosforcrisis

De eerder besproken literatuurstudie benadrukt dat er op een zuinigere manier omgesprongen moet worden met fosfaatmeststoffen. De historische fosfaattoediening per hectare landbouwgrond varieert zeer sterk per gebied, zo is de toediening in de ontwikkelde gebieden (Europa, Verenigde Staten etc.) afgenomen in de periode tussen 1965 en 2007, terwijl de fosfaattoediening in de landen die een sterke economische groei hebben gekend (Zuid-Amerika, Zuid-oost Azië etc.) is toegenomen. In Europa was de gemiddelde fosfortoediening in 1965 24 kg P*ha⁻¹, in de jaren 80 was dit gestegen tot 34 kg P*ha⁻¹ en sindsdien is het verbruik geleidelijk gedaald tot 17 kg P*ha⁻¹ in 2007. In Latijns-Amerika is de fosfortoediening in dezelfde periode gestegen van 4 naar 21 kg P*ha⁻¹ (Sattari et al.

2012). Er is echter een groot verschil tussen de fosfortoediening en de fosforopname door gewassen. Tussen 1965 en 2007 werd er wereldwijd minder dan de helft van het toegediende fosfor ($550 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) daadwerkelijk opgenomen ($225 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) door de gewassen (Sattari et al. 2012). Een deel van dit fosfor wordt verwijderd uit het systeem via run-off en uitspoeling. Een ander deel blijft echter achter in de bodem en adsorbeert op de bodempartikels (Vu et al. 2007). De fracties die respectievelijk verdwijnen en sorberen hangen af van de sorptiecapaciteit van de bodem.

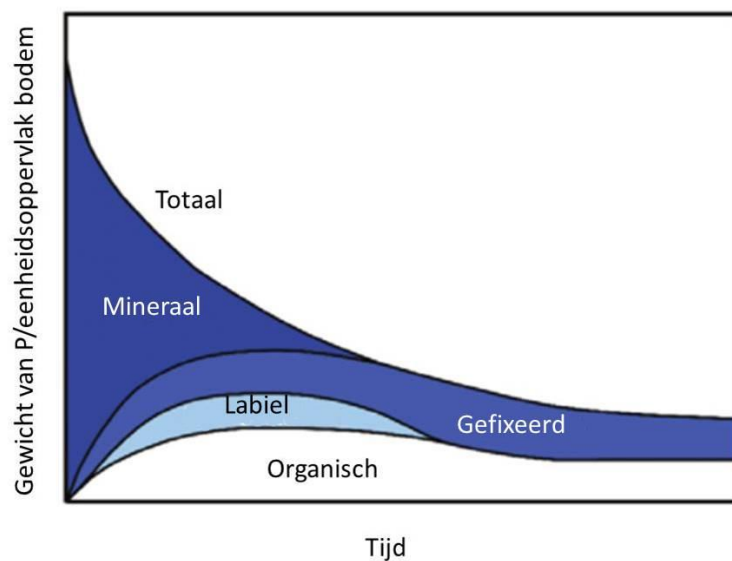
In bodems die reeds lange tijd met fosfor bemest werden i.e. landbouwbodems in Europa, Verenigde staten etc. kan er dus een grote hoeveelheid fosfaat geaccumuleerd zijn in de bodem (De Bolle et al. 2013). Vermoedelijk is het voor deze bodems niet noodzakelijk om de huidige bemestingshoeveelheden te blijven aanhouden, omdat er in principe voldoende residuele P aanwezig is die bij een lagere bemesting voldoende P per beschikking stelt om geen reductie in gewasgroei te hebben. Door deze residuele P is een lagere hoeveelheid fosforbemesting mogelijk dan bij een bodem die niet verzadigd is met fosfor om toch eenzelfde maximale opbrengst te krijgen (Sattari et al. 2012). Het zou dus mogelijk moeten zijn om gedurende enkele jaren de fosfor input op landbouwbodems te verlagen zonder opbrengstverlies (Vanden Nest et al. 2015). Dit proces wordt fosforontmijning genoemd.

1.3. P in de bodem

1.3.1. P speciatie in de bodem en P interactie met de bodem

A) P speciatie in de bodem

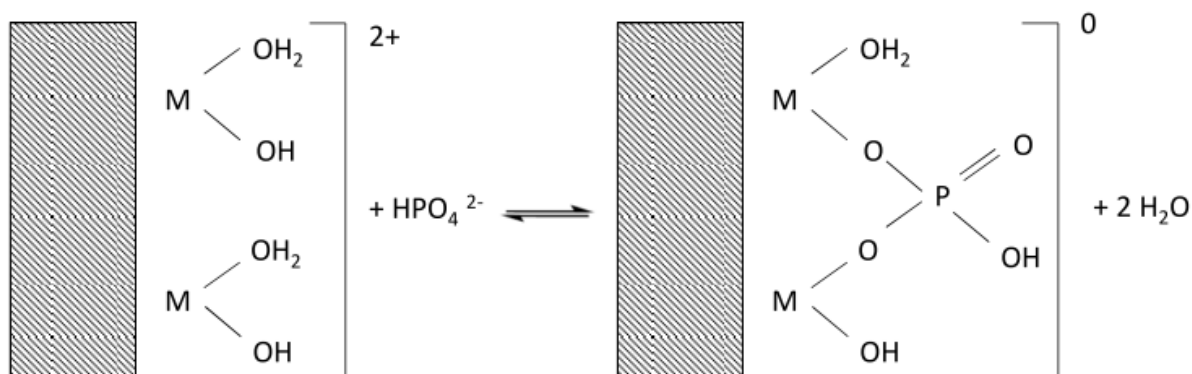
Fosfor in de bodem kan voorkomen onder verschillende vormen: als orthofosfaat, P_o en P gesorbeerd aan bodempartikels (deel 1.2.B). Het merendeel van dit fosfaat is gebonden aan bodempartikels bestaande uit aluminium en ijzeroxyhydroxiden, kleimineralen of vormt een neerslag met calcium. Het overige deel komt voor als P_o , dat voornamelijk uit biomassa P, fosfonaatesters en fosfonaten bestaat (Tyler 2002). Op figuur 1.4 is een model van de verschillende P-fracties in de bodem weergegeven en hun variatie in de tijd. De initiële hoeveelheid minerale P transformeert tot label gesorbeerde en organische vormen vooraleer er dominantie optreedt van gefixeerde P gebonden aan oxyhydroxiden en organische P. Opmerkelijk is ook dat de hoeveelheid TP continu afneemt door uitspoeling.



Figuur 1.4: Tijdeffect op verschillende P-fracties in de bodem. De totale hoeveelheid P en de labiele fractie dalen met de tijd door uitspoeling en fixatie. Het minerale deel verdwijnt door verwerking (Filippelli 2008).

B) P interactie met de bodem

De hoeveelheid P die zich in de bodemoplossing bevindt, is sterk afhankelijk van de bodemeigenschappen. Zo hebben de hoeveelheid ijzer(Fe)- en aluminium(Al)-oxyhydroxiden en de pH een zeer grote invloed op de sorptie van P aan bodempartikels (Six 2012). Een voorbeeld van het sorptiemechanisme op deze oxyhydroxiden wordt weergegeven op figuur 1.5.

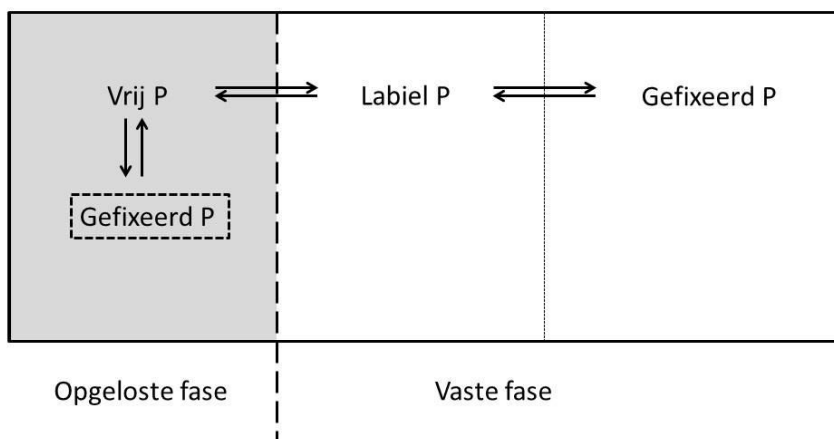


Figuur 1.5: Fosfaat adsorptiemechanisme op metaalhydroxides, met M = Fe of Al (Six 2012).

Door de positieve oppervlaktelading van (oxy)hydroxides bij neutrale bodem-pH, vormen anionen in de bodemoplossing (Cl^- , NO_3^- , etc.) 'outer sphere' complexen met de oxyhydroxiden. Anderzijds worden er ook 'inner sphere' complexen gevormd door specifieke anionen waaronder H_2PO_4^- . Deze binding is veel sterker dan de elektrostatische aantrekkingskracht die bij 'outer sphere' complexen

optreedt. Gesorbeerd orthofosfaat is dus moeilijker uitwisselbaar dan bijvoorbeeld chloride-ionen. Bij zure bodems is de fosfaatsorptie nog meer uitgesproken omdat de oppervlaktelading in dat geval meer positief is. Vanaf een bepaalde pH echter ($\text{pH} < 5$), zal de fractie orthofosfaat in oplossing weer stijgen omdat de lading van het orthofosfaat dan afneemt en bijgevolg de reactie met de oxyhydroxides minder gunstig wordt. Bij pH's hoger dan 8 is er ook een daling in de oplosbaarheid van fosfaat, die niet verwacht wordt op basis van de sorptiereactie. Dit is een gevolg van neerslaan van verschillende vormen van calciumfosfaat (Smolders 2014).

De totale hoeveelheid fosfaat in de bodem kan verdeeld worden in 3 fracties (zie figuur 1.6). De P-fractie in oplossing wordt de vrije fractie genoemd. Dit P, meestal onder de vorm van het vrije anion, is direct beschikbaar voor de plant. P gesorbeerd op de vaste fase kan nog eens opgedeeld worden in 2 fracties: de labiele fractie, dit is de fractie die uitwisselt met de fractie in oplossing om tot evenwicht te komen; en de gefixeerde fractie (Nwoke et al. 2003). Dit is P die na de initiële sorptie gediffundeerd is tot binnen in de bodempartikels, en die dus niet direct vrijgezet kan worden in de bodemoplossing, deze P is irreversibel gebonden. Mettertijd zal de gefixeerde fractie in de bodem steeds groter worden, omdat deze aangevuld wordt door de labiele fractie. Dit is ook zichtbaar op figuur 1.4. De fase zijn in evenwicht met elkaar, dus bij een daling in de vrije P, zal deze aangevuld worden door labiel gesorbeerde P.



Figuur 1.6: Schematische voorstelling van fosforfracties in de bodem, er is uitwisseling tussen de verschillende fractie: de vrije fractie is in evenwicht met labiël P en door veroudering van de bodem fixeert een deel van het labiël P. Op lange termijn kan er ook uitwisseling zijn tussen gefixeerd en vrij P (Six 2012).

1.3.2. Beschikbaarheid van P voor planten

Slechts een deel van het fosfor dat in de bodem terechtkomt is biobeschikbaar voor de plant. Dit biobeschikbare fosfor is vrij fosfaat opgelost in de bodemoplossing of fosfaat dat reversibel gebonden is aan bodempartikels. De plant zet fosfaat om in een organische vorm van fosfor en later, bij afbraak van de plant, wordt deze organische fosfor weer omgezet tot fosfaten door micro-

organismen (MO) (Filippelli 2008). Een deel van het fosfor in de bodem is niet biobeschikbaar: dit is het fosfaat dat gesorbeerd zit op Fe- en Al- oxyhydroxides of fosfor in een organische vorm.

Planten onttrekken enkel P uit de bodemoplossing, deze wordt dan aangevuld door de labiele P-fractie. De P beschikbaarheid hangt bijgevolg af van de initiële P-concentratie in oplossing en van de hoeveelheid uitwisselbaar P op de vaste fase die de concentratie in oplossing kan bufferen (Six 2012). Hoe meer fosfor er gebonden is aan bodemoppervlakken, hoe groter de P buffercapaciteit. Er worden twee maten gebruikt om de hoeveelheid fosfor in de bodem te beschrijven: enerzijds is er de fosforintensiteit, zijnde de fosforbeschikbaarheid op korte termijn, en anderzijds de fosforcapaciteit, zijnde beschikbaarheid op langere termijn. De fosforintensiteit is enkel het fosfor dat direct beschikbaar is voor de plant, m.a.w. het fosfor dat als orthofosfaat voorkomt in de bodemoplossing. Aan de andere kant is de capaciteit een maat voor labiel P, dus zowel de P in de bodemoplossing als de niet-gefixeerde fractie van het gesorbeerd P (Dekker & Postma 2008; Vandecasteele & Amery 2015b).

Hoewel veel landbouwbodems verzadigd zijn met fosfor, is een deel hiervan dus niet beschikbaar voor de plant door irreversibele sorptie. Er kan dus wel aan fosforontmijning gedaan worden, maar slechts in beperkte mate, omdat er een hysteresiseffect optreedt. Dit betekent dat niet alle P die op de bodempartikels gesorbeerd zit ook terug desorbeert bij een P tekort, de adsorptie en desorptiecurves zijn dus niet hetzelfde (Okajima et al. 1983). In de studie van Okajima et al. 1983 werd er gemiddeld 30 % verschil waargenomen in fosforbehoefte van een gewas afhankelijk van of de berekening gebeurde op basis van de sorptie- of desorptie-isotherm (Okajima et al. 1983).

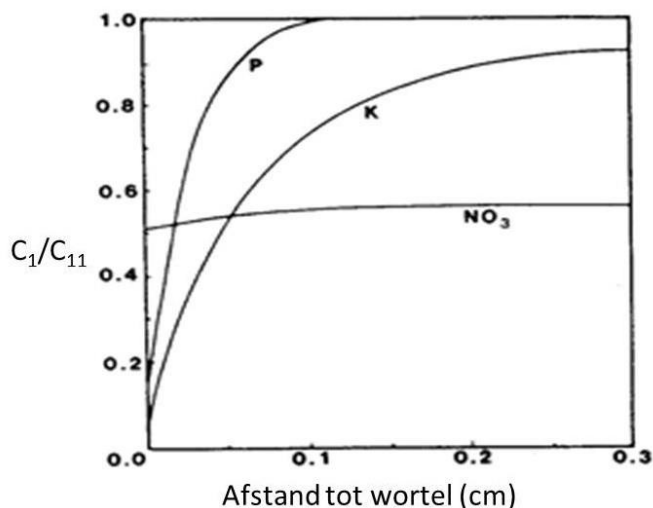
Het is duidelijk dat de bodemeigenschappen veel invloed hebben op de fosforbeschikbaarheid: de hoeveelheid oxyhydroxiden en klei in de bodem bepaalt het aantal bindingssites en dus ook de P buffercapaciteit en de hoeveelheid irreversibel gesorbeerd P. De pH bepaalt de lading van fosfaat en van de oxyhydroxiden en beïnvloedt op die manier de binding van P op de vaste fase en de beschikbaarheid. De zuurstofspanning is ook een belangrijke factor aangezien de fosfaatopname wordt geïnhibeerd bij een zuurstoftekort (waterverzadiging). Ook de temperatuur speelt een belangrijke rol bij de fosfaatopname, de Q10 waarde voor fosfaatopname is groter dan twee (Merckx et al. n.d.).

Naast de bodemeigenschappen, heeft de plant zelf invloed op de P-opname. In het geval dat de aanvoer van P (via diffusieve flux en massa flow) de snelheidsbeperkende stap is in het opnameproces bepaalt het contactoppervlak tussen bodem en wortel de snelheid van de P opname. Er zijn plantensoorten die strategieën hebben ontwikkeld om in geval van P tekorten, de

beschikbaarheid van P in de bodem te verhogen, door invloed uit te oefenen op de directe omgeving van de wortels: de rhizosfeer (Hinsinger 2001; Merckx et al. n.d.; Six 2012).

Voorbeelden van deze strategieën zijn: pH-veranderingen induceren om de oppervlaktelading van oxyhydroxides te verlagen, het vrijzetten van organische anionen, zoals malaat of citraat, die complexeren met Fe en Al of die uitwisselen met orthofosfaat op de bindingssites van de vaste fase (Six 2012).

In de rhizosfeer ontstaat in het geval van fosfaat een uitputtingsprofiel, door de hoge vraag en beperkte mobiliteit van fosfaat. Een voorbeeld van zo'n profiel is weergegeven voor H_2PO_4^- , K^+ en NO_3^- in figuur 1.7. Voor K^+ en H_2PO_4^- is er duidelijk een dalende gradiënt te zien hoe dicht men bij de wortel komt, voor N is dit veel minder het geval omdat de mobiliteit van NO_3^- groter is dan voor beide andere ionen (Merckx et al. n.d.).



Figuur 1.7: Concentratiegradiënten van H_2PO_4^- , K^+ en NO_3^- in de wortelomgeving. C_1 is de concentratie rond de wortel en is uitgedrukt relatief t.o.v. de initiële concentratie in bodemoplossing C_{11} . (Merckx et al. n.d.)

Het is dus belangrijk om te weten hoeveel fosfor er in de bodem zit en hoeveel daarvan daadwerkelijk beschikbaar is voor opname, daarom zijn er bodemtesten ontwikkeld om het plantbeschikbaar P te bepalen. Een aantal van deze testen zullen in het volgende deel besproken worden.

1.3.3. Methodes voor P-bepaling

In dit deel zal de werking van enkele bodem P testen besproken worden, die elk op hun eigen manier de fosforbeschikbaarheid bepalen. Elk van deze testen bepaalt namelijk op een andere manier het P in de bodem, waardoor er een groot verschil is in de hoeveelheid fosfor die gemeten wordt en als plantbeschikbaar wordt beschouwd. Het is belangrijk om op te merken dat elke meting van de

fosforbeschikbaarheid een vereenvoudiging in van de werkelijkheid, aangezien de beschikbaarheid van fosfor voor planten een dynamisch proces is.

A) Mechanismen van bodem P-testen

Chemische extracties

De chemische extractie is de meest gebruikte methode voor het bepalen van bodem P, de hoeveelheid geëxtraheerd P hangt af van de gebruikte extractievloeistof.

Bij het uitvoeren van fosforextracties is het van belang om het onderscheid te maken tussen testen die de fosforintensiteit bepalen, en testen die de fosforcapaciteit bepalen. De intensiteit komt overeen met de P in de bodemoplossing en de capaciteit is de som van de P in oplossing en een deel van de P in de vaste fase (labiel P). De capaciteit is dus een indicatie voor de P beschikbaarheid over een langere periode. Eerder zwakke extractiemiddelen zijn een maat voor de fosforintensiteit, terwijl sterkere extractiemiddelen beter de fosforcapaciteit voorspellen (Dekker & Postma 2008; Vandecasteele & Amery 2015b).

Sink-methodes

Bij dit soort methode wordt het fosforopnameproces van plantwortels geïmiteerd door een sink. De sink legt P uit de bodemoplossing vast en initieert daardoor processen in de bodem die de vrije P-pool in de bodem aanvullen (desorptie), waardoor de P-flux naar de sink onderhouden blijft. De bodem wordt gedurende een bepaalde tijd blootgesteld aan de sink en op basis van de P-opname door de sink kan de fosforbeschikbaarheid bepaald worden (Zheng & Zhang 2011).

B) Verschillende extractiemethoden

Agressieve extractiemethoden zijn een maat voor de fosforcapaciteit in de bodem, desondanks zijn er toch grote verschillen in de hoeveelheid P die geëxtraheerd wordt afhankelijk van de gebruikte extractievloeistof. Algemeen wordt aangenomen dat de grootte van onttrokken fractie daalt volgens: P-ox > P-AL > P-Mehlich > P-Bray > P-Olsen (Neyroud & Lischer 2003). Deze verschillen kunnen verklaard worden door de verschillen in de werking van de extractievloeistoffen. Deze kan opgesplitst worden in 3 mechanismen (Jordan-Meille et al. 2012). Het eerste mechanisme is **zure oplossing**, waarbij de zure pH van de extractievloeistof calciumfosfaten opgelost en ook ijzer- en aluminium-oxides deels oplost waardoor de gesorbeerde P vrijkomt (Elrashidi 2010). Een ander mechanisme is **anionuitwisseling**, hierbij wisselen er anionen van het extractiemiddel uit met fosfaat dat gesorbeerd zit op bodemoppervlakken. De laatste categorie is **cationcomplexatie en -hydrolyse**. Bij dit mechanisme worden kationen zoals aluminium en calcium, die neerslagcomponenten met P

kunnen vormen, gecomplexed zodat het fosfaat vrijkomt. Ook kunnen deze kationen neerslaan met bicarbonaat in het extractiemiddel (Elrashidi 2010).

In een eerste deel zullen enkele bodem P testen besproken worden die een maat zijn voor de **fosforcapaciteit**, de testen zijn weergegeven van minst naar meest agressieve extractiemethode.

Olsen methode (P-Olsen)

De P-Olsen methode is voor het eerst beschreven door Sterling R. Olsen en diens collega's (Olsen et al. 1954). De methode werd ontwikkeld omdat de conventionele P testen niet goed toepasbaar waren op basische, kalkrijke bodems. Later bleek de ontwikkelde methode ook relatief goed te werken in zure bodems (Pierzynski 2000). Sindsdien is deze procedure in vele landen de standaardprocedure voor het bepalen van plantbeschikbare P in de bodem, zoals in Australië, Nieuw-Zeeland, Groot-Brittannië, Frankrijk, Denemarken, etc. (Vandecasteele & Amery 2015b).

De methode maakt gebruik van een 0,5 M NaHCO_3 -oplossing op pH 8,5 als extractievloeistof. De aanwezigheid van carbonaten (CO_3^{2-} , HCO_3^-) in het extract zorgt ervoor dat in kalkrijke bodems de activiteit van Ca^{2+} -ionen verlaagd wordt door neerslag van CaCO_3 . Op die manier is er minder Ca^{2+} in oplossing waardoor er minder calciumfosfaten gevormd worden (Pierzynski 2000; Soinne 2010), en er dus meer fosfor vrij is. In zure bodems zijn er meer Al- en Fe-ionen in oplossing omdat er meer competitie is met protonen voor de beschikbare sorptiesites. Daardoor kunnen deze ionen complexen vormen met fosfaat in oplossing. Door het extract gaat de pH van de oplossing stijgen, en zijn er dus meer hydroxyl-ionen die in competitie treden met P voor de complexatie van deze Fe- en Al-ionen (Pierzynski 2000; Schick et al. 2013; Soinne 2010). De P-Olsen methode is dus een voorbeeld van een extractie die werkt met kationcomplexatie.

Een gevolg van de hoge pH gebruikt in deze methode is dat een deel van het organisch P een hydrolyse kan ondergaan, waardoor het ook als anorganisch P in oplossing komt (Adesanwo et al. 2013; Koopmans et al. 2003).

Traditioneel gebeurt de meting van het fosforgehalte in het extract met behulp van een kleurreactie, nl. de molybdeenblauw kleurreactie. Een molybdo-antimonyl fosforzuur wordt gevormd in zure omgeving ($\text{pH}>1$). Dit wordt door ascorbinezuur gereduceerd tot een fosfoantimonylmolybdeenblauw complex. Deze kleurreactie meet orthofosfaat in oplossing en anorganisch fosfor in het algemeen, maar geen organisch P (Murphy & Riley 1962).

Naast deze kleurreactie is het mogelijk om het fosforgehalte te meten met behulp van ICP ('Inductive Coupled Plasma'). ICP is een totale elementenanalyse is en bijgevolg wordt al het aanwezige P opgemeten. Deze methode meet dus standaard ook organische P op, en geeft dus een iets hogere

waarde dan de kleurreactie. Bij de Olsen-procedure is dit effect echter kleiner dan bij andere extractiemethodes doordat het organisch P deels basisch gehydrolyseerd kan worden tijdens de extractie (Adesanwo et al. 2013).

Ammoniumlactaat methode (P-AL)

De P-AL methode is ontwikkeld in de jaren 50 door H. Egnér. Het was een verbetering van de bestaande 'dubbel-lactaat' methode, deze methode was beperkt door de reactie van de extractievloeistof met CaCO_3 (Schick et al. 2013) en was dus niet bruikbaar voor kalkrijke bodems. Dit probleem werd opgelost door het gebruik van ammoniumlactaat in plaats van calciumlactaat, waardoor het mogelijk werd om accuraat te meten in bodems met een CaCO_3 -gehalte van 20 % (Schick et al. 2013). Deze methode wordt gebruikt voor bodemanalyses in Vlaanderen, Nederland (grasland), Hongarije, Zweden, Noorwegen, Slovenië en Litouwen (Vandecasteele & Amery 2015b).

P-AL maakt gebruik van een ammoniumlactaat oplossing op $\text{pH} = 3,75$. Door de lage pH lossen calciumfosfaten op en ook ijzer- en aluminiumoxides worden aangetast, waardoor gesorbeerd fosfaat vrijkomt (Schick et al. 2013; Eriksson et al. 2013). Ook treden lactaat en acetaat in competitie met fosfaat voor de beschikbare sorptiesites. Het extractiemechanisme berust dus zowel op zure oplossing als op anionuitwisseling (Otabbong et al. 2009).

Door het oplossen van calciumfosfaten leidt het gebruik van deze extractie mogelijk tot overschatting van de beschikbare P in de bodem omdat in normale omstandigheden deze P niet beschikbaar is terwijl hij wel geëxtraheerd wordt (Otabbong et al. 2009). In kleibodems en bodems met een hoog oxyhydroxide-gehalte kan de beschikbare P onderschat worden omdat dan niet alle P desorbeert (Hammond & White 2008).

In tegenstelling tot basische extractievloeistoffen wordt organische P niet geëxtraheerd door ammoniumlactaat, daarom zal een extractie met NaHCO_3 op $\text{pH} = 8,5$ (P-Olsen) in bodems met een hoog organische stof gehalte relatief gezien meer P onttrekken dan een P-AL extractie (Otabbong et al. 2004). In het algemeen is P-AL echter een agressievere methode dan P-Olsen.

Oxalaat-extractie (P-ox)

De P-ox methode is de meest agressieve extractie van de beschreven capaciteitstesten. Het is een zure extractie ($\text{pH} 3$) met ammoniumoxalaat die ijzer en aluminiumoxides vrijmaakt, waardoor ook het fosfaat, geassocieerd met deze oxides, vrijkomt (Bøen et al. 2013). De methode is enkel bruikbaar op zure bodems, omdat bij kalkrijke bodems de pH van het extract hoger zal zijn dan 3, waardoor de extractie beïnvloed wordt.

Deze methode wordt ook gebruikt om de fosforverzadigingsgraad (FVG) te bepalen. Dit is de verhouding tussen het oxalaat extraheerbaar fosfaat (P_{ox}) en het fosfaatbindend vermogen van de bodem (FBV) en het is een maat voor het risico op uitloging van fosfor (vergelijking 1.6) Het FBV is de totale hoeveelheid fosfaat die gebonden kan worden aan de bodem (Commissie Deskundigen Meststoffenwet 2015).

$$FVG = \frac{P_{ox} \text{ (mg P/kg bodem)}}{FBV \text{ (mg P/kg bodem)}} * 100 \% \quad \text{(vergelijking 1.6)}$$

Door gebruik te maken van een analysemethode die concentraties kan meten van verschillende elementen, zoals ICP, is het mogelijk om tegelijkertijd de P_{ox} en de FBV te bepalen. Door de agressieve extractie brengt de oxalaatextractie relatief veel fosfor in oplossing, dat niet altijd onmiddellijk beschikbaar is voor de plant, hierdoor is het mogelijk dat deze extractie geen duidelijk verband weergeeft tussen het fosforgehalte in de bodem en de gewasopbrengst (Ehlert et al. 2014; Liebisch 2011).

Enkele **andere capaciteitstesten** zijn de Bray-, de Colwell- en de Mehlich-extractie. De Bray-extractie gebruikt een ammoniumfluoride en HCl extractievloeistof op pH 2,6 (Bray & Kurtz 1945). Deze methode werkt volgens het mechanisme van zure oplossing en anionuitwisseling (van fluoride). Bij de Colwell-extractie wordt net als bij de Olsen-extractie gebruik gemaakt van $NaHCO_3$ als extractievloeistof, enkel het vast-vloeibaar ratio is 1:100 in plaats van 1:20 en de schudtijd is 16 uur in plaats van 30 minuten (Colwell 1963). . De laatste versie van de Mehlich-extractie (Mehlich-3) maakt gebruik van een 1:10 vast-vloeibaar ratio en er wordt een extractievloeistof gebruikt op basis van NH_4NO_3 , NH_4F , EDTA, azijnzuur en salpeterzuur. Deze en vele andere testen worden hier niet in detail beschreven omdat ze niet gebruikt worden bij latere analyses

Intensiteitstesten extraheren enkel de direct beschikbare P, en onttrekken dus per definitie minder P dan capaciteitstesten. Enkele voorbeelden zijn de $CaCl_2$ -extractie en waterextractie. Bij de waterextractie komt er ook P vrij vanop de vaste fase omdat de ionische sterkte van het extract lager is dan in de bodemoplossing, deze extractie wordt dus soms geclassificeerd als zowel intensiteits- als capaciteitstest (Dekker & Postma 2008). In de volgende paragraaf wordt de $CaCl_2$ extractie in meer detail besproken omdat deze ook voor verdere analyses gebruikt wordt.

CaCl₂ methode (P-CaCl₂)

De $CaCl_2$ methode is een extractie, ontwikkeld om soortgelijke omstandigheden te creëren als in de bodemoplossing. Er wordt een 0,01 M oplossing gebruikt, waardoor de ionische sterkte gelijk is aan 0,03. Dit is ongeveer een factor 10 hoger dan de ionische sterkte in veel bodemoplossingen (Houba et al. 2000). Hierdoor is de P concentratie in dit extract lager dan in de bodemoplossing. Om de

bodemoplossing beter te benaderen wordt er recent ook gebruik gemaakt van een 0,001 M CaCl_2 extractie, die de ionische sterkte in de bodem beter benadert en dus meer P onttrekt (Tolpeshta 2010).

Een belangrijke factor bij deze extractie is het al dan niet drogen van de te analyseren bodemstalen. drogen kan namelijk de beschikbaarheid van P verhogen door de oxidatie van organische stof (van Erp et al. 2001). Bij gedroogde bodemstalen kan de hoeveelheid P 38 % hoger liggen dan bij niet gedroogde stalen (Vandecasteele & Amery 2015b). De mate van deze toename is echter zeer variabel en daardoor moeilijk te voorspellen.

Aangezien CaCl_2 vooral de fosforintensiteit meet (Dekker & Postma 2008), kan het nuttig zijn om deze extractie te gebruiken **in combinatie met een tweede extractie die de fosforcapaciteit** bepaalt zoals P-Olsen of P-AL. Dit gebeurt onder meer in Nederland waar de combinatie tussen P-AL en P- CaCl_2 gebeurt om zowel gegevens over de intensiteit als de capaciteit te verkrijgen (Vandecasteele & Amery 2015a). Met de combinatie van deze gegevens kan een sorptie-isotherm opgesteld worden waaruit dan de fosforbuffercapaciteit afgeleid kan worden.

Naast fosforanalyses wordt de CaCl_2 -extractie gebruikt voor tal van andere metingen in de bodem zoals pH, NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Al^{3+} , etc. (Houba et al. 2000). De reden hiervoor is dat Ca^{2+} het primaire kation is op de adsorptiesites in de bodem, de gesorbeerde kationen zullen dus beter geëxtraheerd worden door CaCl_2 dan bij gebruik van een ander kation. Door de grote variatie aan meetbare elementen is het ook mogelijk om de relaties tussen deze elementen in rekening te brengen. Een groot voordeel van deze extractie is dus dat er met 1 analyse zeer veel elementen gemeten worden (Houba et al. 2000).

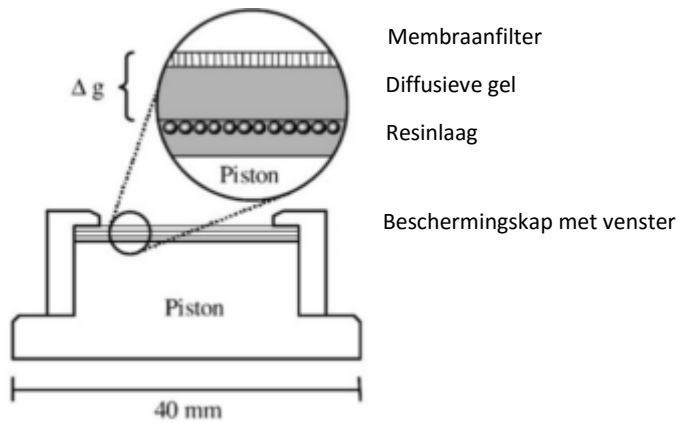
C) Sink-methoden

Het voordeel van sink-methoden ten opzichte van extracties is dat sinks het gedrag van wortels nabootsen, terwijl er bij extracties geen mechanistische gelijkenis met de wortel bestaat. Ook moet er geen pH-verandering geïnduceerd worden in het bodemstaal waardoor er geen pH-afhankelijke fracties vrij komen die niet beschikbaar zijn voor de plant. Een nadeel is wel dat sinks vaak omslachtig zijn in gebruik en bijgevolg meestal duurder zijn.

Een voorbeeld van een sink-methode is de resin-methode. Bij deze methode wordt een bodemsuspensie geschud in aanwezigheid van een resin (anionuitwisselaar). Hierdoor verlaagt de P-concentratie in oplossing, waardoor er aanvulling vanuit de vaste fase optreedt (Mason et al. 2013). Deze methode is vrij omslachtig in gebruik en wordt in deze thesis niet gebruikt voor analyses. Een andere sink-methode die wel gebruikt wordt is de DGT-methode uitgelegd in de volgende paragraaf.

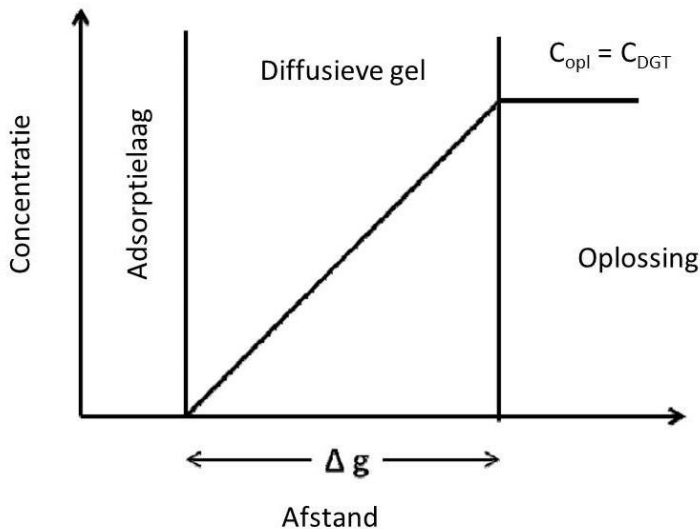
DGT-methode (P-DGT)

De DGT-techniek (Diffusive Gradients in Thin films) is oorspronkelijk ontwikkeld voor in situ metingen van metalen in aquatische systemen (Pichette et al. 2009; Zhang et al. 1998). Later werd de techniek aangepast voor fosformetingen in water en in de bodem (Six 2012; Six et al. 2013).



Figuur 1.8: Doorsnede van een DGT, met de ferrihydriet/resinlaag, diffusieve gel en membraanfilter (Dahlgvist et al. 2002).

DGT's bestaan uit een plastic basis met daarop een adsorptieve gel en een diffusieve gel. De 3^e laag is een membraanfilter die in contact staat met het bodemstaal, dit membraan heeft een oppervlak A (cm^2) (zie figuur 1.8). Voor P analyses bestaat de adsorptieve gel typisch uit ferrihydriet (Mason et al. 2005; Mason et al. 2013). De diffusieve gel en de membraanfilter wordt de diffusieve laag genoemd met dikte Δg (cm) (Six 2012). De DGT unit wordt op een bodemstaal geplaatst en tijdens de contacttijd t (s) diffundeert P opgelost in de bodemoplossing door de filter en de gel. Nadien wordt het P opgevangen op de adsorptieve gel. Aangezien het P uit de oplossing verdwijnt blijft de concentratie ter hoogte van de adsorptieve gel gelijk aan 0 (= 'zero-sink') en blijft de diffusieve gradiënt over de gel even groot (figuur 1.9) (Six 2012).



Figuur 1.9: Concentratieverloop van P doorheen de diffusieve gel (Δg) bij het gebruik van een DGT in een goed gemengde oplossing (Six 2012)

Na een bepaalde tijd t wordt de hoeveelheid gesorbeerd fosfor M (μg) bepaald door extractie en wordt de tijdsgemiddelde flux berekend volgens vergelijking 1.6 (Zhang et al. 2001).

$$F(DGT) = \frac{M}{A \cdot t} \quad (\text{vergelijking 1.7})$$

$$C_{DGT} = \frac{F(DGT) \cdot \Delta g}{D} = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t} \quad (\text{vergelijking 1.8})$$

Deze flux kan omgerekend worden naar DGT-gemeten concentraties c_{DGT} volgens vergelijking 1.7. In deze vergelijking stelt D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de diffusiecoëfficiënt van fosfaat voor. D is temperatuurafhankelijk en stijgt met stijgende temperatuur.

Uit figuur 1.9 blijkt dat in een goed gemengde oplossing de concentratie op afstand Δg gelijk is aan de concentratie in bulk van de oplossing. Bij bodems is er echter een diffusielimitatie, waardoor de concentratie in het bulk van de bodemoplossing hoger is dan aan de rand van de diffusieve gel (Degryse et al. 2009; Six 2012). Dit gedrag wordt beschouwd als een goede imitatie van plantengedrag (Zhang et al. 2001). Door deze lokale concentratiedaling zal de labiele P fractie desorberen om de bodemoplossing aan te vullen afhankelijk van de buffercapaciteit (Six 2012; Six et al. 2013).

Door gebruik te maken van isotoop dilutie heeft Mason et al. (2013) aangetoond dat DGT's inderdaad een goede imitatie zijn van P opname door de plant. Dit is gebeurd door de specifieke activiteitsratio's f van de DGT te vergelijken met deze van de plant (vergelijking 1.9 – 1.11).

$$SA_{plant} = \frac{{}^{32}\text{P}_{plant}}{{}^{31}\text{P}_{plant} - {}^{31}\text{P}_{zaad}} \quad (\text{vergelijking 1.9})$$

$$SA_{soil\ test} = \frac{{}^{32}P_{soil\ test}}{{}^{31}P_{soil\ test}} \quad (\text{vergelijking 1.10})$$

$$f = \frac{SA_{plant}}{SA_{soil\ test}} \quad (\text{vergelijking 1.11})$$

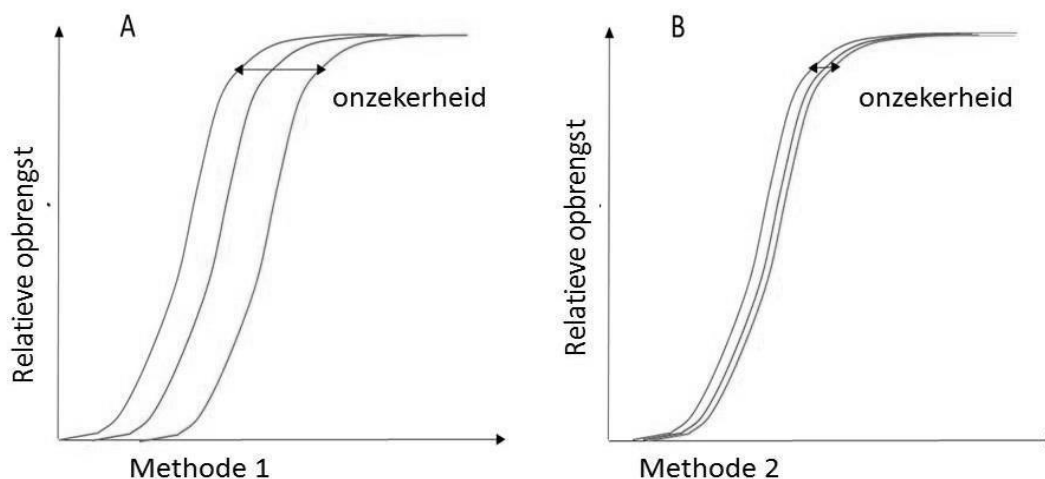
Voor bijna alle geteste bodems was f_{DGT} ongeveer gelijk aan 1, terwijl andere testen (P-resin en P-colwell) een hogere f hadden. Dit geeft weer dat DGT's vergeleken met de andere twee testen de fosforopname door de plant het best benaderen.

De eigenschappen van de DGT zorgen ervoor dat verschillende processen, die zich in de bodem afspelen, zoals desorptie en complexvorming, in rekening gebracht worden in tegenstelling tot bij klassieke extractiemethodes (Degryse et al. 2009). Andere voordelen van het gebruik van DGT's zijn het feit dat er geen slurry gemaakt wordt met een klein bodem : vloeistof ratio, en dat er niet geschud moet worden. Dit laatste kan namelijk reactieoppervlakken beschikbaar maken die anders niet toegankelijk zouden zijn (Six et al. 2013).

Hoofdstuk 2: Rationale van de experimenten

Door het stijgende meststofgebruik in de landbouw, is de druk op het milieu toegenomen. Nutriënten, zoals bvb. fosfor komen in het oppervlakte- en grondwater terecht en veroorzaken milieuproblemen zoals eutrofiëring. Meststoffen uit de landbouw zijn de belangrijkste bron van P, maar ook aerosolen, afvalwater en ontbossing spelen een rol. Daarom is het belangrijk om zo zuinig mogelijk om te springen met P in de landbouw zonder de opbrengst te laten dalen, hiervoor is een goede kennis van het bodemfosforgehalte nodig. Een tweede reden om het P-verbruik te doen dalen is de eindigheid van de P-reserves, die steeds verder uitgeput worden.

Het hoofddoel van deze masterproef is om de bodem P test (of de combinatie van testen) te zoeken die het best het kritisch bodem P-gehalte (P_{krit}) kan bepalen om er zeker van te zijn dat de gewasrespons constant blijft in situaties met een dalende P-beschikbaarheid. De test die momenteel gebruikt wordt in Vlaanderen is de P-AL extractie, deze test is gecalibreerd in omstandigheden met veel P en het is niet geweten hoe de test correleert met de opbrengst in een situatie van P-uitmijning. P_{krit} is het laagste bodem P-gehalte waarbij er geen opbrengstverlies is. Dit punt is interessant omdat het milieurisico van fosforbemesting geminimaliseerd wordt zonder de landbouwopbrengsten in het gedrang te brengen. De beste test is diegene die het best gecorreleerd is met de opbrengst en die de kleinste onzekerheidsmarge voor het P-gehalte heeft bij de bepaling van P_{krit} . Ook wordt onderzocht welke test de kleinste variatie geeft in kritisch P-gehalte bij vergelijking van verschillende bodems en verschillende gewassen (Figuur 2.1).



Figuur 2.1: Grafische weergave van de onzekerheid op de bepaling van het kritisch bodem P-gehalte door verschillende methodes. De 3 curves stellen de gewasrespons voor verschillende bodems/gewassen voor, voor methode 1 is de onzekerheid op P_{krit} tussen de bodems/gewassen groter dan voor methode 2.

Om dit doel te bereiken is er op 2 manieren tewerk gegaan. Enerzijds is er een potproef opgezet met acht verschillende Vlaamse landbouwbodems met een variërend P gehalte en variërende textuur. Deze bodems worden uitgemijnd tot P_{krit} bereikt is, waarna de verschillende bodemtesten uitgevoerd worden op de bodems. P_{krit} wordt bepaald door te kijken wanneer er een reductie in de opbrengst optreedt in vergelijking met bodems waar voldoende P aanwezig is.

Anderzijds worden ook bodemstalen van veldproeven waar al gedurende meerdere jaren verschillende fosfortrappen aangelegd zijn, waaronder ook geen P bemesting, gebruikt om de kritische drempelwaarde te bepalen via de verschillende testen. Deze bodemstalen zijn afkomstig van verschillende langetermijnsproefvelden uit Wallonië (2)(België), het Verenigd Koninkrijk (5), Frankrijk (3), Duitsland (1) en Zweden (1). Omdat geen enkel staal uit Vlaanderen komt, is een combinatie van beide resultaten nodig omdat een beeld van Vlaamse bodems gewenst is, maar ook van veldproeven.

De 5 vergeleken P-testen zijn de oxalaatextractie, de ammoniumlactaat extractie, de Olsen extractie, de $CaCl_2$ extractie en de DGT methode. Deze testen zijn geselecteerd op basis van een eerder uitgevoerde literatuurstudie. De testen verschillen sterk in de methode waarmee P geëxtraheerd wordt. de $CaCl_2$ -extractie en DGT's meten de fosforintensiteit en zullen dus minder P extraheren dan de andere testen, omdat de andere testen een maat zijn voor de fosforcapaciteit. Om de nauwkeurigheid van de testen te verzekeren werd er een ringtest uitgevoerd tussen 3 onderzoeksinstellingen.

Door een grote variatie in de resultaten van de ringtest van de P-Olsen methode werd een kritische analyse van deze methode uitgevoerd die geleid heeft tot een optimalisatie van de procedure.

Hoofdstuk 3: Optimalisatie van de P-Olsen-procedure

3.1. Inleiding

De P-Olsen procedure is één van de vijf bodem P-testen die opgenomen wordt in het onderzoek naar de bodem P-test die het best de kritische drempelwaarde (95 % relatieve gewasopbrengst) voorspelt bij een dalende P-beschikbaarheid. Om de procedures gelijk te stellen tussen de samenwerkende labo's, werd een ringtest georganiseerd tussen verschillende instellingen. Uit de ringtest bleek dat er tot 30 % variatie op de resultaten van de P-Olsen procedure zat tussen de samenwerkende labo's. Bovendien werd in ons labo (Labo 2) gemiddeld 10 % lagere waarden gemeten dan door de andere partners. Na de ringtest werden er intern testen gedaan met WEPAL-stalen waar de Olsen-P van gekend is, ook bij deze testen bleek dat we ver onder de referentie zaten. Zelfs na meting met een ICP-MS (Agilent Technologies, 7700 series, ICP-MS) lagen de meetwaarden onder de referentiewaarden voor P-Olsen. De theorie was dat er iets mis was ergens in de procedure, waardoor de extractie niet volledig gebeurde.

Het doel van dit onderzoek is een kritische evaluatie te doen van de huidige P-Olsen procedure, de procedure te optimaliseren en de variatie tussen de samenwerkende labo's te minimaliseren. Gedurende dit onderzoek wordt het effect van de scheidingstechniek, de schudtijd, het gebruik van actief kool, de eigenkleur van het staal en het gebruik van verschillende schudtoestellen nagegaan

Tabel 2.1: P-Olsenresultaten van een ringtest tussen 3 labo's uitgevoerd op 8 referentiestalen. In de laatste 2 rijen is het gemiddelde en de standaarddeviatie (stdev) weergegeven voor elk staal.

Labo\Staal	P-Olsen (mg P/kg bodem)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Labo 1	9	107	141	95	127	177	99	39
Labo 2	12	103	87	81	106	110	82	31
Labo 3	15	109	104	94	107	126	87	43
Gemiddelde	12	106	111	90	113	138	89	38
stdev	3	3	28	8	12	35	9	6

De grote variatie is vermoedelijk te wijten aan het ontbreken van een universele gestandaardiseerde procedure voor de uitvoering van de P-Olsen extractie. De procedure werd beschreven door Olsen et al. (1954), maar in de hedendaagse praktijk zijn er kleine verschillen in de methoden die kunnen leiden tot grote variaties in de resultaten. Een voorbeeld van een verschil in procedures is de scheidingstechniek die gebruikt wordt om het supernatans van het bodemstaal te scheiden na de extractie; hiervoor kan zowel gefilterd als gecentrifugeerd worden (of een combinatie ervan).

3.2. Materiaal en methoden

Alle oplossingen werden bereid en de proeven werden uitgevoerd met zuurgewassen glaswerk en ultra zuiver water (milliQ (mQ) water 18,2 M Ω ·cm, Millipore). In elke batch stalen werd ook een blanco staal en een intern referentiestaal ('Ter Munck' (TM)) mee geanalyseerd als kwaliteitscontrole

3.2.1. Bodemstalen

De onderzochte bodemstalen werden bekomen via de 'Wageningen Evaluating programs for Analytical Laboratories' (WEPAL) organisatie uit de periode 2012 – 2016. Deze organisatie voorziet wereldwijd referentie bodemstalen aan onderzoekscentra om verschillende bodemtesten op uit te voeren. De analyseresultaten worden gebundeld en deelnemende laboratoria kunnen vervolgens hun eigen analyseresultaten vergelijken met deze bekomen door andere laboratoria, met als doel de kwaliteit van laboratoria wereldwijd te onderhouden en verbeteren (WEPAL 2016). Aangezien in latere testen (Hoofdstuk 4: Vergelijking van bodem P-testen) P_{krit} bepaald werd, werden de gebruikte bodemstalen in dit onderzoek geselecteerd op basis van een laag bodem P gehalte (Tabel 2.2). Een tweede criterium voor selectie was de locatie; er zijn enkel Europese bodemstalen gebruikt omdat deze het meest overeenkomen met de bodemstalen uit de langetermijnsproeven en de potproef (Hoofdstuk 4 en 5). De referentiewaarden in Tabel 2.2 zijn de gemiddelde waarden van de resultaten ingestuurd door de labo's.

Tabel 2.2: Bodemstalen onderzocht gedurende de kritische evaluatie van de P-Olsen procedure. (WEPAL 2012, 2014). De referentiedata en afkomst van het staal uit 2016 zijn nog niet bekend.

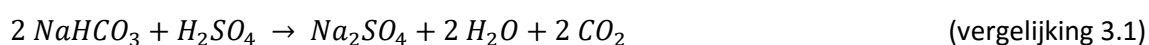
Nummer	Afkomst	Bodemtype	Referentiewaarde P-Olsen (mg P/kg bodem)
1	Ter Munck	Leem-klei	44,5
2	Droevendaal – Nederland	zand	43,7
3	Nederland	Zand	46,6
4	Nederland	Bodem van een landbouwexperiment	25,7
5	Maren Kessel – Nederland	Klei	46,7
6	Eijsden – Nederland	Leem	7,7
7	Renkum – Nederland	Zand	12,9
8	Nederland	klei	46,4
9	Zurich – Zwitserland	Bruine aarde Pseudoklei	23,2
10	Den Helder – Nederland	Zandige klei	91,6
11	Wageningen - Nederland	Rivierklei	176,6
12	Maren Kessel - Nederland	Klei	50,5
13	Wageningen – Nederland	Zand	42,7
14		WEPAL staal uit 2016	

3.2.2. P-Olsen extractie en spectrofotometrische meting

A) Algemene procedure (toegepast aan de onderzoekinstelling)

De P-Olsen extractie is een extractie met een 0,5 M NaHCO₃ op pH 8,5 met een vast/vloeibaar ratio van 1:20. Na toevoegen van de extractievloeistof werden de stalen gedurende 30 minuten geschud in de end-over-end shaker op 30 rpm bij een temperatuur van 20°C.

De bodem werd gescheiden van het extract door een filtratie over een 0.45 µm membraanfilter (CHROMAFIL Xtra PET 45/25 0,45 µm filter). Hierna werd 10 mL van het of filtraat gepipetteerd in 50 ml SARSTEDT buisjes, dit werd aangezuurd tot pH 5 met 2,5 M H₂SO₄. Dit aanzuren zorgt ervoor dat het NaHCO₃ weg reageert waardoor het niet meer kan reageren met het kleurreagens (vergelijking 3.1).



Bij deze reactie wordt CO₂ gevormd, de stalen moeten blijven rusten tot de CO₂ uit het staal verdwenen is.

Na deze reactie werd 8 ml kleurreagens toegevoegd aan elk staal. Het kleurreagens wordt net voor het toevoegen gemaakt, en bestaat uit 50 % H_2SO_4 2,5 M, 15 % ammoniumheptamolybdaat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0,03 M, 30 % vers bereid ascorbinezuur 0,1 M en 5 % kaliumantimonyltartraat ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 0,004 M, gemengd in deze volgorde.

De stalen werden vervolgens aangelengd tot 50 ml en na 15 – 30 minuten werd de absorbantie op 890 nm gemeten bij kamertemperatuur met een Perkin-Elmer 25 spectrofotometer (PERKIN ELMER UV/VIS spectrofotometer, Lambda 25) met een weglengte van 1 cm.

B) Toevoeging van actief kool

Bij deze aanpassing aan de procedure werd na het schudden in de end-over-end shaker actief kool toegevoegd aan het staal, waarna het staal opnieuw geschud werd voor 30 minuten in de end-over-end shaker. De daaropvolgende procedure verliep op dezelfde manier als beschreven in bovenstaande paragraaf.

Er waren verschillen in de exacte hoeveelheid actief kool die gebruikt werd door verschillende bronnen en het precieze moment in de procedure dat het werd toegevoegd (Houba et al. 1989; Kuo 1996).

C) Correctie voor de eigenkleur van het bodemstaal

Deze procedure verliep gelijkaardig aan de algemene procedure, maar er werd nog eens een extra 10 ml extractievloeistof over gepipetteerd en aangezuurd, waaraan vervolgens **geen** kleurreagens werd toegevoegd. Ook van deze stalen werd de absorbantie opgemeten, deze absorbanties werden afgetrokken van die van de stalen waaraan wel kleurreagens was toegevoegd.

D) Schudtijd

De procedure om de invloed van de schudtijd op de Olsen-P na te gaan was identiek aan de algemene procedure, behalve dat de stalen 1 of 4 uur in de end-over-end shaker geschud werden in plaats van 30 minuten.

E) Afscheiden van het supernatans: centrifugatie vs filtratie

Het verschil met de algemene procedure was dat bij deze methode, na het schudden, de extracten niet gefilterd werden, maar gedurende 10 minuten gecentrifugeerd werden op 1830 g (THERMO SCIENTIFIC Heraeus Multifuge, X3R centrifuge). Nadien werd het supernatans over gepipetteerd in 50 ml buisjes.

F) Schudtoestellen

In plaats van in de end-over-end shaker te schudden werden de stalen geschud in een horizontale schudder (Edmund Bühler GmbH SM-30) op 100 bewegingen per minuut. Verder verliep alles volgens de algemene procedure.

3.2.3. P concentratie in de bodem

Een standaardreeks met concentraties tussen 0 en 1 mg P/l werd gemaakt op basis van een stockoplossing (200 mg P/l toegevoegd als KH_2PO_4). Voor de bereiding van de stockoplossing werd het KH_2PO_4 overnacht gedroogd op 105°C. Op basis van de absorpties van deze standaarden, werd een ijklijn opgesteld waarmee de absorpties van de stalen werd omgerekend tot concentraties in mg P/l zoals weergegeven in vergelijking 3.2

$$\text{Concentratie extract (mg P/l)} = \frac{\text{Absorptie-intercept ijklijn}}{\text{rico ijklijn}} \quad (\text{vergelijking 3.2})$$

Dit is de concentratie in het verdunde staal, om de concentratie in de bodem te bekomen moet nog gecorrigeerd worden voor de verdunningen en er moet rekening gehouden worden met de massa van de bodem. Vergelijking 3.3 geeft de concentratie in de bodem weer, hierbij staat V voor het volume extract toegevoegd aan het staal (ml) en m staat voor de massa van de bodem (kg).

$$P - \text{Olsen (mg P/kg bodem)} = 5 * \text{Concentratie extract} * \frac{V}{1000} * \frac{1}{m} \quad (\text{vergelijking 3.3})$$

3.3. Resultaten en discussie

3.3.1. Actief kool

Om de kleur van de extracten in rekening te brengen werd enerzijds getracht de organische stof te verwijderen door toevoeging van actief kool (Tabel 2.3). De resultaten van de stalen waaraan actief kool is toegevoegd liggen gemiddeld 8 % lager dan bij de standaardprocedure. Er moet worden opgemerkt dat de stalen waaraan actief kool toegevoegd werd, vermoedelijk gecontamineerd waren met P. De absorptie van de blanco's was in dit geval gemiddeld 0,088, hetgeen overeenkomt met een fosforgehalte van 12,3 mg P/kg bodem. De analyseresultaten werden gecorrigeerd voor deze contaminatie opgemeten in de blanco. Opvallend is dat alle stalen ver onder hun referentiewaarden liggen. Bij staal 11 is de referentiewaarde zo'n 7 keer hoger dan de gemeten waarde, vermoedelijk is er een fout gebeurd met de nummering van het staal. Dit beïnvloedt echter niet de interpretatie van de resultaten. De meetresultaten na toevoeging van actief kool zijn bij staal 1, 11 en 12 significant lager dan de stalen zonder actief kool.

Tabel 2.3: Olsen P resultaten en 95 % betrouwbaarheidsintervallen voor analyse van bodemstalen met en zonder toevoeging van actief kool.. De laatste kolom geeft de verhouding tussen beide resultaten weergegeven. De *-significant verschil is tussen de resultaten met en zonder actief kool.

Olsen P (mg P/kg bodem)			
Staal	Standaardprocedure	Toevoeging actief kool	Actief kool/standaard
1	33,0 (31,9 – 34,1)	29,0 (26,2 – 31,7)	0,88*
10	65,3 (58,7 – 71,9)	63,8 (63,1 – 64,4)	0,97
11	24,9 (24,5 – 25,3)	22,5 (20,9 – 24,0)	0,90*
12	31,9 (31,9 – 31,9)	28,9 (26,5 – 31,3)	0,91*

Olsen et al. (1954) en Bash (1984) vermelden in hun studies dat de eigenkleur van het extract gereduceerd kan worden door tijdens het schudden actief kool toe te voegen. De kleur van de extracten wordt bepaald door de hoeveelheid organisch materiaal in de bodem, sterk organische bodems kunnen donkerbruine extracten opleveren (Kuo 1996). In de zelf uitgevoerde proeven bleek na toevoeging van actief kool geen visueel verschil tussen stalen met en zonder actief kool. Indien het actief kool de eigenkleur van het staal zou reduceren, dan zou de daling groter moeten zijn voor stalen met een hoger organisch stof gehalte dan voor stalen met weinig organische stof. De stalen die onderzocht werden met actief kool, bevatten echter niet veel organische stof, er was dus geen heel donker extract zoals op figuur 2.1. Mogelijk zou op deze donkere extracten wel nog een effect te zien zijn van actief kool.

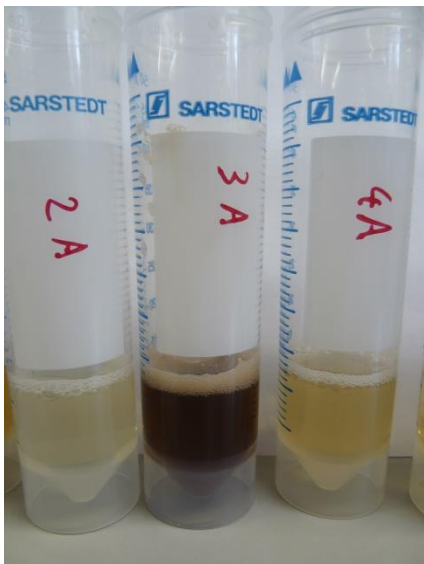
De contaminatie van de blanco is enkel gebeurd bij de reeks waaraan actief kool toegevoegd werd. Het is dus mogelijk dat de lagere resultaten deels daardoor veroorzaakt werden, en dit veroorzaakt toch twijfel over de significantie van de effecten die waargenomen worden.

3.3.2. Correctie voor eigenkleur

Anderzijds kan mogelijke interferentie van de kleur van het staal in rekening worden gebracht door te corrigeren voor de eigenkleur van het extract, door het extract op te meten zonder toevoeging van het kleurreagens. De P-Olsen bodemgehalten voor en na aftrek van het niet-gekleurde staal worden getoond in Tabel 2.4. Enkel bij de donkere stalen (7 en 14) is het verschil tussen het gekleurde en het niet gekleurde staal significant. Van staal 14 zijn geen herhalingen opgemeten, vandaar is er geen betrouwbaarheidsinterval weergegeven bij dit staal.

Tabel 2.4: Olsen P resultaten en 95 % betrouwbaarheidsintervallen voor analyse van bodemstalen met en zonder correctie voor de eigenkleur. In de laatste kolom is de verhouding tussen beide waarden weergegeven. Kolom 4 en 5 geven de absorpties weer van de stalen met kleurreagens (standaardprocedure) en zonder kleurreagens (NC). Staal 7 en 14 waren zichtbaar donkere extracten zoals op figuur 2.1. *= significant verschil tussen de resultaten met en zonder correctie voor eigenkleur.

Staal	Olsen P (mg P/kg bodem)		Absorbantie		
	Standaardprocedure	Correctie eigenkleur	Standaard-procedure	NC	Correctie/ standaard
1	36,8 (35,8 – 37,7)	36,6 (35,7 – 37,6)	0,27	0,00	1,0
7	15,6 (14,1 – 17,0)	10,2 (9,9 – 11,5)	0,11	0,04	0,66*
10	72,7 (60,5 – 84,8)	71,8 (59,1 – 84,5)	0,53	0,01	0,99
12	40,1 (39,2 – 41,1)	37,8 (36,5 – 39,2)	0,30	0,02	0,94
14	5,4	3,7	0,40	0,125	0,69*



Figuur 2.1: Voorbeeld van een staal met een donker extract waarvoor correctie voor de eigenkleur van het extract noodzakelijk is

Wanneer de meting gecorrigeerd wordt voor de eigenkleur van het staal (Tabel 2.4) blijkt dat er, een differentiatie is tussen donkere en lichte extracten. Het opmeten van een niet gekleurd staal had enkel een significant effect bij donkere stalen (staal 7 en 17), voor de andere stalen was de absorptie van het niet-gekleurde staal verwaarloosbaar ten opzichte van het staal met kleurreagens. De resultaten na correctie voor de eigenkleur benaderen meer de referentiewaarden voor de verschillende stalen: bij metingen met de standaardprocedure lagen de Olsen P gehalten voor lichtgekleurde stalen onder de referentiewaarden (tabel 2.1), terwijl de waarden voor de donkere stalen hoger lagen dan de referenties. Na aftrek de stalen waaraan geen kleurreagens was toegevoegd kwamen de resultaten voor de sterk gekleurde stalen (Figuur 2.1) wel overeen met de

referentiewaarden. Het meten van niet-gekleurde stalen lijkt dus enkel zinvol indien het staal zichtbaar donker gekleurd is, dit wordt ook bevestigd door Carter & Gregorich (2007)

3.3.3. Extractietijd

Tabel 2.5 toont de invloed van de extractietijd (30 min, 60 min, 240 min) op het geëxtraheerde fosfor. De extractietijd had bij alle bodems een significant effect op het geëxtraheerde P. Na een uur schudden was het geëxtraheerde P 10-20 % hoger dan na 30 minuten, na 4 uur liep dit verschil op tot 40 %.

Tabel 2.5: Olsen P resultaten en 95 % betrouwbaarheidsinterval voor verschillende bodemstalen. Kolommen 2 tot 4 zijn de resultaten met verschillende schudtijden variërend tussen 30 minuten en 240 minuten. De laatste twee kolommen geven de verhouding tussen de aangepaste schudtijden en de normale schudtijd van 30 minuten weer. * = significant verschil tussen schudtijden.

Staal	Olsen P (mg P/kg bodem)				
	30 min	60 min	240 min	60 min/30 min	240 min/30 min
1	37,6 (36,2 – 39,0)	41,6 (41,2 – 42,0)	52,5 (51,2 – 53,8)	1,1*	1,4*
5	40,8 (38,9 – 42,6)	47,2 (46,5 – 48,0)	55,8 (55,1 – 56,4)	1,2*	1,4*
9	19,0 (18,7 – 19,4)	20,8 (19,6 – 21,9)	25,8 (25,6 – 25,9)	1,1*	1,4*

Uit Tabel 2.5 blijkt duidelijk het belang van de schudtijd, voor alle geteste stalen is er een significant verschil in Olsen P gehalte tussen stalen die 30 minuten geschud zijn en stalen die 60 minuten geschud zijn. De verschillen lopen op tot 20 %. Bij stalen die 240 minuten in contact zijn geweest met de extractievloeistof is het verschil nog opvallender, daar zijn de resultaten zo'n 40 % hoger dan de resultaten van de stalen die 30 minuten geschud zijn. Deze verschillen worden verklaard door de kinetiek van de reacties die plaatsvinden tijdens de extractie. Zowel de desorptie van orthofosfaat als de basische hydrolyse van organisch fosfaat zijn reacties die geen evenwicht bereiken binnen 30 minuten. De uitwisselingsreactie van P tussen bodem en extractievloeistof heeft dus nog geen plateau bereikt, waardoor bij een langere schudtijd er meer P geëxtraheerd wordt. Uit deze resultaten blijkt dat het respecteren van de exacte schudtijd van groot belang is voor de nauwkeurigheid van de resultaten en dat hier dus veel aandacht aan besteedt moet worden. Dit komt ook overeen met de resultaten van Olsen et al. (1954), die stelde dat voor bodems met een Olsen-P > 10 mg P/kg bodem de geëxtraheerde hoeveelheid P blijft toenemen als de extractietijd verlengd wordt. Voor concentraties lager dan 10 mg P/kg bodem stijgt de geëxtraheerde hoeveelheid nauwelijks na 30 minuten (Olsen et al. 1954).

3.3.4. Scheidingsmethode

In Tabel 2.6 wordt filtratie als scheidingstechniek vergeleken met centrifugatie. Centrifugatie als techniek voor het afscheiden van het extract en de bodem geeft gemiddeld 22 % hogere meetwaarden dan filtratie en in sommige gevallen tot 50 %.

Tabel 2.6: Olsen P resultaten en 95 % betrouwbaarheidsinterval voor analyse van het effect van centrifugatie en filtratie. De laatste kolom geeft de verhouding weer tussen beide resultaten. *= significant verschil tussen filtratie en centrifugatie

Olsen P (mg P/kg bodem)			
Staal	0,45 µm filtratie	Centrifugatie	Centrifugatie/0,45 µm filtratie
1	34,3 (34,1 – 34,4)	37,9 (36,7 – 39,1)	1,10*
2	24,4 (24,0 – 24,9)	37,2 (37,0 – 37,4)	1,52*
3	31,8 (29,7 – 33,9)	45,2 (38,5 – 51,8)	1,42*
4	18,9 (18,0 – 19,9)	24,2 (23,5 – 24,9)	1,28*
6	6,3 (6,2 – 6,3)	6,3 (5,8 – 6,8)	1,11*
9	36,3 (35,2 – 37,4)	40,8 (39,1 – 42,4)	1,08*
13	19,7 (18,0 – 21,5)	21,5 (21,1 – 22,0)	1,04

De volgende parameter die onderzocht werd, is de scheidingsmethode voor de bodem en het extract. In de standaardprocedure werd gebruik gemaakt van een 0,45 µm filter om de bodem af te scheiden, dit is ook de methode zoals ze beschreven is door Olsen et al. (1954). Andere instellingen gebruiken echter centrifugatie. In tabel 2.6 staat de vergelijking tussen beide technieken. Er blijkt dat, op staal 13 na, de resultaten voor alle stalen significant hoger waren wanneer er gecentrifugeerd werd. Centrifugatie gaf gemiddeld 22 % hogere resultaten, maar voor sommige stalen liep het verschil op tot 50 %. De oorzaak van dit verschil is dat er bij centrifugatie nog fosfaathoudende colloïden, die groter zijn dan 0,45 µm, in het extract kunnen achterblijven. Deze worden dan mee opgemeten in de spectrofotometer (Gimbert et al. 2005).

3.3.5. Schudmethode

In Tabel 2.7 staan de resultaten van de vergelijkende studie tussen de verschillende schudtoestellen: end-over-end shaker vs horizontale schudder. Bij geen van de stalen was er een significant verschil in de resultaten. Staal 11 heeft geen betrouwbaarheidsinterval weergegeven omdat er bodem mee gepipetteerd was bij de herhaling van dit staal.

Figuur 2.7: Olsen P resultaten en 95 % betrouwbaarheidsinterval voor analyse van het effect van schudtoestellen. De laatste kolom geeft de verhouding tussen beide resultaten weer. Er is geen significant effect tussen de verschillende schudtoestellen.

Olsen P (mg P/kg bodem)			
Staal	End-over-end shaker	Horizontale schudder	End-over-end/plat
1	37,6 (36,2 – 39,0)	37,4 (37,1 – 37,6)	1.01
5	40,7 (38,9 – 42,6)	40,5 (39,8 – 41,3)	1.00
9	19,0	18,4	1.04

De laatste parameter die onderzocht werd, is het gebruik van verschillende schudtoestellen (Tabel 2.7), namelijk de end-over-end shaker en een horizontale schudder. Ons onderzoek wees uit dat er geen significant verschil is tussen het gebruik van beide toestellen. Het zou echter kunnen dat er wel een verschil optreedt bij grote verschillen in schudintensiteit (Kuo 1996).

3.4. Conclusie

De grote variatie (30 %) op de resultaten van de ringtest bevestigt het belang van de optimalisatie en standaardisatie van de P-Olsen procedure. Enerzijds is het nodig om afspraken te maken tussen verschillende onderzoeksinstellingen om gebruik te maken van dezelfde methode. Op die manier is het mogelijk om de variatie te verkleinen. Anderzijds is het noodzakelijk om rekening te houden met de eigenkleur van het extract, omdat voor bepaalde bodemstalen de extracten zeer donker zijn en mogelijk kunnen interfereren met de meting van de spectrofotometer.

Onze resultaten lagen altijd lager dan de resultaten van de andere instellingen, en de oorzaak hiervan werd gezocht in kleine verschillen in de procedures. Na overschakeling op centrifugatie in plaats van filtratie lagen de resultaten voor de WEPAL-stalen dicht bij de referentiewaarden. In een herhaling van de ringtest mat ons labo (gemiddeld over alle stalen) 5 % onder het gemiddelde in plaats van 10 %.

Uit de resultaten blijkt de noodzaak voor een algemeen gehanteerde procedure om een correcte vergelijking tussen verschillende onderzoeksinstellingen mogelijk te maken. Concreet wordt nu bij ons toegespitst op centrifugatie, op de eigenkleur van het extract en op een exacte extractietijd.

Hoofdstuk 4: Vergelijking van bodem P-testen voor het voorspellen van de opbrengst in veldproeven

4.1. Inleiding

De beste test voor het voorspellen van de gewasrespons wordt niet enkel bepaald op basis van bodemstalen van de potproef (hoofdstuk 5), maar ook via analyse van bodemstalen van veldproeven. In dit onderzoek werden de vijf geselecteerde bodemtesten (P-ox, P-AL, P-Olsen, P-CaCl₂ en P-DGT) uitgevoerd op 254 bodemstalen afkomstig van verschillende langetermijnsproefvelden (Tabel 4.1) uit België (Wallonië) (2, 11), Duitsland (1), Frankrijk (3, 4, 5), het Verenigd Koninkrijk (6-10) en Zweden (12). Deze bodems vertonen een duidelijke P-respons, en omdat P het enige variërende nutriënt is, is men zeker dat veranderingen in opbrengst te wijten zijn aan een het fosforgebruik. Deze proefvelden zijn verdeeld in plots waaraan verschillende P-bemestingen worden toegediend waaronder een 0-bemesting en een overvloedige bemesting (referentie). De opbrengstdata van de proefvelden zijn ook bekend en op basis van de referentieplots werden maximale opbrengsten per proefveld berekend. Op basis van deze maximale opbrengsten werd voor elk plot de relatieve opbrengst (RO, in %) berekend die dan werd geplotted opzichte van de resultaten van de verschillende bodem P-testen. Daarna werd een statistische analyse uitgevoerd om te bepalen welke test het best correleert met de relatieve opbrengst (RO) en welke test P_{krit} kan bepalen met de kleinste variatie over de verschillende proefvelden en gewassen.

Door de grote variatie aan bodemeigenschappen en klimatologische omstandigheden (Tabel 4.1) was dit onderzoek een goede methode om een bodem P-test te zoeken die geschikt is om voor een brede selectie van bodems te bepalen wat het optimale bodem P-gehalte is voor een hoge gewasopbrengst en toch een laag milieurisico.

De bodems gebruikt in dit onderzoek hebben gedurende een lange periode een grote diversiteit aan P behandelingen gekregen, waardoor er een brede range aan P-concentraties bereikt is. In tegenstelling tot in de depletie-proef heeft een groot deel van deze dus stalen een P-gehalte onder de kritische drempelwaarde.

4.2. Materiaal en methode

4.2.1. Bodemstalen

De bodems zijn afkomstig van verschillende langetermijnsproefvelden waardoor een verschillende bemestingsgeschiedenis hebben en verschillende klimatologische omstandigheden kennen, in de volgende paragraaf zullen de behandelingen op de verschillende proefvelden besproken worden. In tabel 4.1 is een samenvattende tabel voor de verschillende bodems weergegeven.

Tabel 4. 1: Samenvattende tabel met de bodemeigenschappen, gewasgegevens en behandelingen van de langetermijnsproefvelden gebruikt in de vergelijkende studie van de bodemtesten. In de kolom 'jaar staalname' is ook het gewas weergegeven dat in dat jaar gekweekt werd. * = opbrengstgegevens bekend, maar geen bodemstalen genomen. In de kolom behandeling staan de verschillende hoeveelheden P die toegediend zijn op de verschillende plots en de relatieve opbrengst is voor de verschillende P-behandelingen uitgedrukt in % ten opzichte van de referentiebehandeling.

#	Locatie	Land	Textuur	startdatum	Jaar staalname (gewas)	P-behandeling	Rel. opbrengst (% t.o.v. max opbrengst)	# stalen
1	Rostock	Duitsland	Zandleem	1998	2015 (maïs)	Controle (P0) TSP Compost TSP+compost	P0: 89,7 Compost: 106 TSP: 97,0	16
2	Gembloux	België	Leem	1967	2015 (tarwe) 2014 (vlas)* 2013: (gerst)* 2012: (tarwe)* 2011: (suikerbiet)*	P0; P1; P2 (→P1,5 in 2003) 6 replica's	P0: 94,9 P1: 98,0	18
3	Carcarès	Frankrijk	Zand	1972 (afgelopen in 2004)	2004 (maïs)	P0; P1,5; P3 4 replica's 2004: P0→P0-0; P0-1; P0-2; P0-3	P0-0: 92,0 P0-1: 91,1 P0-2: 94,5 P0-3: 99,1 P1,5: 100,4	24

#	Locatie	Land	Textuur	startdatum	Jaar staalname (gewas)	P-behandeling	Rel. opbrengst (% t.o.v. max opbrengst)	# stalen
4	Pierroton	Frankrijk	Zand	1995	2015 (maïs)	P0 (→P0,5 in 2002); P0,75; P1; P2; P4 4 replica's	P0,5: 60,9 P0,75: 81,4 P1: 92,3 P2: 94,2	20
5	Toulouse	Frankrijk	Kleileem	1968	2006 (tarwe)	P0; P1; P2; P4 4 replica's	P0: 70,9 P1: 96,8 P2: 99,0	16
6	Peldon	V.K.	klei	2009	2011 (tarwe)	Aan elk perceel werd een hoeveelheid P toegevoegd afhankelijk van de initiële hoeveelheid in de bodem om een variatie in Olsen-P te creëren (10-25 mg P/kg)	69,5 – 99,4	18
7	Great Carlton	V.K.	Kleileem	2009	2011 (tarwe)		74,7 – 99,3	18
8	Caythorpe	V.K.	Zandleem	2009	2012 (tarwe)		6,5 – 102,7	36
9	Rothamsted	V.K.	Zandleem	1876	1999 (tarwe) 2008 (tarwe)	1876: 5 plots: 0-bemesting, N-bemesting, P-bemesting, NPK-bemesting, stalmest 1986: Subplots: P0, P1, P2, P3	1999: P0: 15,3–69,4 P1: 28,2– 92,9 P2: 94,3-107 2008: P0: 27,4-69,2 P1: 87,0-96,4 P2: 94,7-99,2	40

#	Locatie	Land	Textuur	startdatum	Jaar staalname (gewas)	P-behandeling	Rel. opbrengst (% t.o.v. max opbrengst)	# stalen
10	Saxmundham	V.K.	Zandige klei	1899	1978 (tarwe) 1982 (tarwe)	1899: 8 verschillende P behandelingen 1969: 8 hoofdplots opgesplitst in 5 sub- behandelingen	1978: 46,7-99,8 1982: 62,6-99,6	36
11	Ath	België	Leem	1965	1982 (tarwe) 1985 (tarwe) 1980: (gerst)* 1981: (aardappel)* 1983: (gerst)* 1984: (suikerbiet)* 1986: (gerst)* 1987: (suikerbiet)*	P0; P1; P2; P3; P4 6 replica's	1982: P0: 94,7 P1: 94,9 P2: / P3: 99,6 1985: P0: 95,6 P1: 96,4 P2: 94,4 P3: 101,0	9
12	Lanna	Zweden	kleileem	1936	2013 (tarwe)	P0; P1; P1 (om de 6 jaar)	P0: 72,9 P1 (om de 6 jaar): 94,5	3

Rostock

Rostock ligt in het noordoosten van Duitsland op 15 km van de Baltische zee. De gemiddelde temperatuur is 8,1°C en de gemiddelde neerslag is 600 mm per jaar. De pH van het proefveld was ongeveer 5,6. Het TP gehalte bedroeg bij het begin van de proef 490 mg*kg⁻¹ en de plant beschikbare P (bepaald met de dubbel-lactaatmethode) was initieel 42 mg*kg⁻¹ hetgeen beschouwd wordt als suboptimaal (Eichler-Löbermann, Persoonlijke communicatie, maart 2015).

Voor de proef werden in 1998 9 behandelingen getest op zandleembodems: controle (P0), dierlijke mest, compost, triple superfosfaat (TSP), TSP/biomassa as (eerste 7 jaar: TSP, erna biomassa as), mest + TSP, mest + TSP/as, compost + TSP, compost +TSP/as. Voor elke behandeling werden subplots met 4 gewassen gecultiveerd en elk subplot werd 4 maal herhaald, hetgeen het totaal aantal plots op 144 brengt (Eichler-Löbermann et al. 2007).

Er werden stalen bekomen van 2015 van 4 behandelingen: controle, compost, TSP, compost + TSP. De totale hoeveelheden P toegevoegd in de periode 1998 tot 2012 was 0 kg P*ha⁻¹ voor de controlebehandeling, 330 kg P*ha⁻¹ voor de compost behandeling, 328 P*ha⁻¹ voor de TSP behandeling en 658 P*ha⁻¹ voor de compost + TSP behandeling (Eichler-Löbermann, Persoonlijke communicatie, maart 2015). De laatste werd gebruikt als referentie met een relatieve opbrengst van 100 %. De RO van de P0 behandeling bedroeg 89,7 %, voor de compostbemesting was dit 106 % en voor de TSP-behandeling 97%

Gembloux

In deze proef op een Belgische leembodem, worden sinds 1967 9 behandelingen uitgevoerd in 6 herhalingen. Er zijn 3 kaliumbehandelingen (K0, K1, K2) en 3 fosforbehandelingen (P0, P1, P2), in 2002 werd de P2 behandeling verlaagd tot een P1,5 behandeling. De P1 behandeling komt overeen met de P-export door het gewas en wordt dus bepaald op basis van de opbrengst. De initiële concentratie P in de bodem bedroeg 14-15 mg P per 100 g bodem (P-AL). Ondertussen is bij de P0-behandeling het P-gehalte gedaald tot 5 mg P per 100 g bodem en 25 mg P per 100 g voor de P2-behandeling (Renneson et al. 2012). Er zijn niet enkel opbrengstdata beschikbaar voor tarwe in 2015, maar ook voor suikerbiet (2011), tarwe (2012), gerst (2013) en vlas (2014), deze data werden gerelateerd aan het bodem P-gehalte in 2015.

In ons onderzoek werden er in 2015 stalen genomen van elke fosfortrap voor de K1 behandeling. De P2 behandeling werd gebruikt als referentie met als relatieve opbrengst 100 %. De RO van de P0 en P1 behandelingen waren 94,9 en 98 %. De relatieve opbrengst van de jaren 2011-2014 is weergegeven in tabel 4.1.

Carcarès Sainte Croix

Deze proef, die van 1972 tot 2004 geduurd heeft, werd uitgevoerd in het zuid-westen van Frankrijk op een bodem met 6 % klei, 13,5 % silt, 80,5 % zand en 1,78 % organische stof. De pH (in water) bedroeg 5,9 (Plénet et al. 2000). De proef bestond uit oorspronkelijk uit 4 herhalingen van 3 fosfortrappen (P0, P1,5 = 52,5 kg P*ha⁻¹, P3 = 111 kg*ha⁻¹) op plots van 6x30m (180 m²) waarop continu maïs gekweekt werd. In 1995 bedroeg het bodem P-gehalte (P-Olsen) in de bodem was 23 mg P*kg⁻¹ bodem, hetgeen beschouwd wordt al limiterend voor de groei.

In het laatste jaar van de proef werd de P0 behandeling nog eens opgedeeld in een P0-0, een P0-1 (65,4 kg P*ha⁻¹), een P0-2 (218 kg P*ha⁻¹) en een P0-3 (654 kg P*ha⁻¹) behandeling, waardoor er 6 behandelingen ontstonden (Denoroy, Persoonlijke communicatie, juli 2015). Dit werd gedaan om een meer gedetailleerde range te krijgen van de rendementen en bodem P-waarden. De P3 behandeling werd gebruikt als referentie met een RO van 100 %. De relatieve opbrengst van de overige P-behandelingen lag tussen 91,2 – 100,4 %.

Pierroton

Deze proef, opgestart in 1995, wordt uitgevoerd op een podzolbodem met 93 % zand, 2 % silt en 5 % klei. De gemiddelde jaarlijkse neerslag in dit gebied is 950 mm, maar het proefveld werd geïrrigeerd zodat er in totaal jaarlijks ongeveer 1300 mm neerslag was. De initiële behandelingen op het proefveld waren P0, P0,75, P1, P2, P4, elk uitgevoerd in viervoud. In 2002, werd de P0 behandeling veranderd naar een P0,5 omdat de opbrengst te laag werd (Denoroy et al. 2013). De P1 behandeling krijgt een P-bemesting die overeenkomt met de P-export door het gewas (maïs), dit komt neer op 23,1 kg P*ha⁻¹. De stalen die gebruikt zijn in dit onderzoek zijn genomen in 2015 en de P4 behandeling werd als referentie gebruikt. De RO van de overige behandelingen bedraagt 60,9 % voor de P0,5 behandeling, 81,4 % voor P0,75, 92,2 % voor P1 en 94,2 % voor P2.

Toulouse

In deze proef, opgestart in 1968, werden er 4 fosfortrappen toegepast, elke behandeling werd 4 keer herhaald: P0 (geen P), P1 (17.5 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹), P2 (35 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹) en P4 (70 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹). De P1 behandeling was gelijk aan de P export op jaarbasis. De plots waren initieel 180 m², in 1978 werden deze plots in 2 gedeeld en aan de helft van de plots werd 50 kg P₂O₅ toegevoegd (groep A). De resterende plots werden in 1991 nogmaals opgesplitst op basis van de hoeveelheid irrigatie en N bemesting: optimale irrigatie en voldoende N (groep B) en geen irrigatie en weinig N (groep C). Ook de P-bemesting werd aangepast: P1 (11 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹), P2 (22 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹) en P4 (22 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹) (Colomb et al. 2007).

Doorheen het proefveld loopt een kalkrijke band, die ook de pH beïnvloedt, maar de plots werden gelijk verdeeld over kalkarme en kalkrijke delen. De stalen die verkregen zijn, zijn afkomstig uit 2006 (tarwe) uit groep B, de P4 behandeling werd gebruikt als referentie. De relatieve opbrengsten waren 70,9 % voor de P0-behandeling, 96,8 voor P1 en 99,0 voor P2. Andere gewassen die op de plots gekweekt werden zijn: maïs, zonnebloem en soja met relatieve opbrengsten van 50 - 100 % (Colomb et al. 2007).

Peldon, Great Carlton, Caythorpe

Deze proefvelden waren, samen met 3 anderen, deel van een Engels project uit 2009 met als de doel de bepaling van kritische bodem P-gehalten voor graan en koolzaad voor verschillende bodemtypes (Knight et al. 2014). Alle terreinen hadden een initiële Olsen P waarde van 15 mg P*kg⁻¹. In het project werd getracht om een range van Olsen P te creëren tussen 10-25 mg P*kg⁻¹, er was dus geen sprake van verschillende, vaste behandelingen per plot. De toegediende fosfor hing af van de initiële fosfor in de bodem.

De plots waren oorspronkelijk 180 m² groot, na twee jaar (2011) werden ze echter in drie verdeeld en twee herhalingen kregen geen bemesting, terwijl de derde elk jaar P toegediend kreeg voor het inzaaien. De stalen zijn afkomstig van 1 van de herhalingen die geen extra P toegediend kregen. De maximale opbrengst is door het ontbreken van vaste P-behandelingen gewoon het plot met de hoogste opbrengst. Voor het Proefveld in Caythorpe zijn beide plots zonder extra P-bemesting gebruikt in onze proef. Voor Caythorpe wordt de maximale opbrengst dus berekend als het gemiddelde van de twee herhalingen zonder extra P-toediening. De RO voor Peldon varieert tussen 69,5 – 99,4. Voor Great Carlton is dit tussen 74,7 – 99,3 en voor Caythorpe tussen 6,5 en 102,7.

De bodemeigenschappen van de verschillende bodems variëren zeer sterk. De bodem uit Peldon is een zware kleibodem, de initiële pH was 7,4. De stalen van dit proefveld zijn genomen in 2011 en het gewas in dat jaar was tarwe. De bodem in Great Carlton is een fijne leembodem met een pH van 6,9. Staalname gebeurde hier in 2011 en ook hier was het gewas in dat jaar tarwe. De bodem in Caythorpe was een zandige leembodem met een pH van 6,5, waar ook tarwe op gecultiveerd werd (Knight et al. 2014). De geanalyseerde bodemstalen zijn afkomstig uit 2012.

Rothamsted exhaustion land

De bodem in dit proefveld is een zandleembodem met 20 % klei, 52 % silt en 28 % zand, voor de start van de proef was de bodem zuur, maar vanaf 1852 heeft toevoeging van kalk gezorgd voor een pH-stijging tot 7,0-8,0 (Poulton et al. 2013).

In 1952 startte er een proef op 4 hoofdplots met elk een verschillende bemesting: niet bemest, N bemesting, NPK bemesting en PK bemesting. De toegediende hoeveelheden waren 96 kg N*ha⁻¹, 33,5 kg P*ha⁻¹ en 135 kg K*ha⁻¹. Vanaf 1876 werd er een vijfde plot toegevoegd dat bemest werd met stalmest. Na 1901, werd er niet meer bemest tot 1986. Op dat moment werden de hoofdplots opgesplitst in 4 (in totaal 20 subplots) met elk een andere P-bemesting: P0: 0 kg P₂O₅*ha⁻¹, P1: 100 kg P₂O₅*ha⁻¹, P2: 200 kg P₂O₅*ha⁻¹, P3: 300 kg P₂O₅*ha⁻¹ toegediend over de periode 1986-1992. Van 1992 tot 2000 werd er op geen enkel plot bemest en sindsdien werd er aan elke behandeling behalve P0 terug P toegevoegd als compensatie voor de maximale export door het gewas (20 kg P*ha⁻¹*jaar⁻¹) (Johnston et al. 2013). In ons onderzoek zijn stalen gebruikt uit 1999 en uit 2008, de stalen zijn dus afkomstig uit verschillende bemestingsperiodes. Belangrijk is dat de subplots niet beschouwd kunnen worden als herhalingen door de verschillende voorgeschiedenis van de hoofdplots.

De P3-behandelingen uit de periode 1986-1992 worden gebruikt voor de bepaling van de maximale opbrengst. Voor de overige behandeling bedroeg de RO in 1999: P0: 15,3 - 69,4 %, P1: 28,2 – 92,9 % en P2: 94,3 – 107,0 %. In 2008 was dit: P0: 27,4 – 69,2%, P1: 87,0 – 96,4 %, P2: 94,7 – 99,2 %. Omdat de voorgeschiedenis van de hoofdplots anders is, zijn niet alle behandelingen identiek. Daarom zijn de relatieve opbrengsten hier weergegeven als een range.

Saxmundham

De proef in saxmundham begon in 1899 op een zandige kleibodem, met 8 hoofdplots met elk een andere P behandeling toegediend als meststof en stalmest. Deze behandelingen werden toegepast tot in 1968. Vanaf 1969 werden deze plots opgedeeld in 5 subplots met elk een verschillende P-dosis, 1 van deze subplots kreeg geen bemesting meer (P0). De stalen die gebruikt zijn voor ons onderzoek zijn stalen uit 1978 en 1982, waarvan geweten was dat er een trend was in de tarweopbrengst. In 1978 was er een N-toediening van 120 kg N*ha⁻¹, terwijl dat in 1982 160 kg N*ha⁻¹ was (Johnston et al. 2013).

Ook in dit geval is er geen sprake van herhalingen in de subplots door de voorgeschiedenis van de hoofdplots. De referentieopbrengst was het subplot met de hoogste opbrengst. De relatieve opbrengst in 1978 bedroeg 46,7 – 99,8 %, in 1982 was dit 62,6 – 99,6 %.

Ath

In deze proef, opgestart in 1965 op een leembodem met een pH van 7,6, werd niet alleen P onderzocht, maar ook de invloed van K en N werd bestudeerd. In totaal waren er 27 behandelingen met verschillende P-, N- en K-trappen (Vanderdeelen et al. 1985). Elk van deze behandelingen werd in zesvoud uitgevoerd, het totaal aantal plots is dus 162. De stalen die gebruikt zijn voor ons onderzoek zijn alle fosfortrappen (P0 tot P4) die N2K2 als stikstof- en kaliumbemesting kregen. Het

initiële bodem P-gehalte bedroeg 16,3 mg P per 100 g bodem, en in 1987 was dit voor de P₀-behandeling nog 8 mg P per 100 g bodem (Vandendriessche et al. n.d.). De gebruikte stalen komen uit de jaren 1982 en 1985, het gewas in die jaren was tarwe. Er was enkel een mengstaal van de 6 herhalingen beschikbaar, maar de opbrengstdata waren wel beschikbaar per herhaling. De maximale opbrengst is de gemiddelde opbrengst van alle plots die behandeling P₄ gekregen hebben. In 1982 waren de relatieve opbrengsten: P₀: 94,7 %, P₁: 94,9 %, P₂: /, P₃: 99,6 %. In 1985 bedroegen deze: P₀: 95,6 %, P₁: 96,4 %, P₂: 94,4 %, P₃: 101,0 %. Van de P₂-behandeling in 1982 was er geen staal beschikbaar.

Van alle jaren van 1980 – 1987 zijn de opbrengstdata gekend en deze data zijn gerelateerd aan de bodem P-gehalten van de jaren 1982 en 1985. De verschillende gewassen die in deze periode gekweekt zijn, zijn weergegeven in Tabel 4.1.

Lanna

Dit project uit Zweden werd opgestart in 1936 om de effecten van fosfor en kalk te bestuderen. De bodem in Lanna is een kleileem bodem. Er waren 3 trappen van fosforbemesting: geen P, jaarlijkse toediening van superfosfaat en dezelfde hoeveelheid superfosfaat toegediend om de 6 jaar. Deze behandelingen werden zowel uitgevoerd met als zonder toevoeging van kalk (Börjesson, Persoonlijke communicatie, 25 maart 2015). Voor dit project is er enkel gebruik gemaakt van de stalen waar geen kalk aan was toegevoegd, omdat enkel het effect van P onderzocht wordt. Er waren replica's van de behandelingen, maar er waren enkel mengstalen ter beschikking. De referentiebehandeling was deze waaraan jaarlijks superfosfaat werd toegevoegd. De RO van de P₀-behandeling is 72,9 %, voor de behandeling met om de 6 jaar toediening van TSP is dit 94,5 %.

4.2.2. Bodem P-testen

Alle oplossingen werden bereid met ultra zuiver water (milliQ (mQ) water 18,2 MΩ·cm, Millipore) en de testen werden uitgevoerd met zuurgewassen glaswerk. In elke batch stalen die geanalyseerd werd, werd ook altijd een blanco staal en een 'Ter Munck' (TM) bodemstaal mee opgenomen als interne referentie. De bodemstalen werden voor de analyses bodemstalen werden eerst gezeefd over 2mm en dan gecrusht en 24 u gedroogd op 45°C.

P-Olsen extractie

De procedure die gebruikt werd voor de P-Olsen methode is deze beschreven in hoofdstuk 2, namelijk de standaardprocedure waarbij filtratie vervangen is door centrifugatie en waar, indien nodig (visuele waarneming), gecorrigeerd werd voor de eigenkleur van het extract.

Ammoniumlactaat-extractie (P-AL)

De ammoniumlactaat-extractie is een extractie op pH 3,75 met een vast-op-vloeibaar verhouding van 1:20. Bij deze extractie werden de bodemstalen gedurende 4 u geschud op 20°C in de end-over-end shaker (30 rpm) met de extractievloeistof.

De extractievloeistof is een combinatie van een melkzuuroplossing (ca. 3 M), een azijnzuuroplossing (ca. 16 M) en een geconcentreerd ammoniaoplossing (ca. 13 M). De exacte procedure staat beschreven in het BAM (Bemonsterings- en AnalyseMethodes voor mest, bodem en veevoeders in het kader van het Mestdecreet) (Anon 2010b).

Na het schudden werden de stalen voor 10 minuten gecentrifugeerd op 3000 rpm waarna het fosforgehalte gemeten werd met het ICP-OES toestel (Perkin Elmer, Optima 3300 DV). De P-AL wordt op basis van de resultaten van de ICP zoals weergegeven in vergelijking 4.1 waar V staat voor het volume van het extract (ml) en m voor de massa van de bodem (kg), f is een eventuele verdunningsfactor die toegepast is voor de meting in het ICP-toestel.

$$P - AL \text{ (mg P/kg bodem)} = f * \text{Concentratie extract} * \frac{V}{1000} * \frac{1}{m} \quad (\text{Vergelijking 4.1})$$

Oxalaatextractie (P-ox)

De oxalaatextractie heeft een vast:vloeibaar-ratio van 1:20. De extractievloeistof is een oplossing van 17,6 g*l⁻¹ oxaalzuur en 28,4 g*l⁻¹ ammoniumoxalaat op pH 3,2. De stalen werden nadien 2 uur geschud in de end-over-end shaker (30 rpm) in donkere polyethyleenflessen (PE) op een temperatuur van 20°C. Het extract werd nadien gefilterd over een papieren filter (Whatman 42, asvrij, 125 mm). Daarna werd de P-concentratie van de extracten bepaald met de ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 3300 DV). De exacte procedure is opnieuw beschreven in het BAM (Anon 2010a).

De verkregen concentratie in het extract kan omgerekend worden naar de P-ox analoog aan vergelijking 4.1.

Deze extractie werd ook gebruikt voor de bepaling van de fosforverzadigingsgraad (FVG), dit is de verhouding tussen P-ox en het fosfaatbindend vermogen (FBV) (vergelijking 4.2).

$$FVG = \frac{P_{ox}}{FBV} * 100 \% \quad (\text{Vergelijking 4.2})$$

$$FBV \text{ (mg P/kg bodem)} = 0,5 * ([Fe] + [Al]) \quad (\text{Vergelijking 4.3})$$

Naast fosfor worden door de oxalaatextractie ook ijzer- en aluminiumoxyhydroxides opgelost, die ook gemeten werden met het ICP-toestel. Deze oxyhydroxides maken samen het FBV van de bodem op, het FBV werd dus berekend zoals in vergelijking 4.3.

Calciumchloride-extractie (P-CaCl₂)

Deze extractie is gebeurd met een 0,1 M CaCl₂-oplossing als extractievloeistof, het is een extractie met een vast:vloeistof-verhouding van 1:10. De extractievloeistof werd toegevoegd aan de bodemstalen en nadien werden de stalen voor 2 uur geschud in de end-over-end shaker op 30 rpm bij een temperatuur van 20°C (Houba et al. 1989).

Om de bodem te scheiden van de extractievloeistof werden de stalen gedurende 10 minuten gecentrifugeerd op 1830 g (THERMO SCIENTIFIC Heraeus Multifuge, X3R centrifuge). Nadien werden de stalen 10 keer verdund en aangezuurd tot 1 % ultrazuiver HNO₃ voor meting met de ICP-MS (Agilent Technologies, 7700 series, ICP-MS). De stalen die een P-gehalte onder de limiet van kwantificatie hadden, werden onverdund opnieuw opgemeten. De berekening van de P-CaCl₂ gebeurt opnieuw analoog aan vergelijking 4.1.

Na het centrifugeren werd ook de pH van de extracten opgemeten in het supernatans (Metrohm 744 pH meter).

DGT methode (P-DGT)

De contacttijd tussen de bodem en DGT is afhankelijk van het fosforgehalte in de bodem en werd bepaald op basis van de resultaten van de CaCl₂-extractie. Het was belangrijk dat de contacttijd niet te lang was omdat in dat geval de ferrihydrietlaag verzadigd zou geraken, aan de andere kant zou een te korte contacttijd geleid hebben tot te weinig geadsorbeerd P en dus een resultaat onder de limiet van kwantificatie.

Om de contacttijd te bepalen werd er eerst een lineair verband afgeleid tussen de P-CaCl₂ en P-DGT resultaten van de ringtest (Hoofdstuk 3 paragraaf 3.1) (vergelijking 4.4-4.5)

$$C_{DGT} = 80 * C_{CaCl_2} \quad \text{indien } C_{CaCl_2} < 2 \quad (\text{Vergelijking 4.4})$$

$$C_{DGT} = 98 * C_{CaCl_2} - 171 \quad \text{indien } C_{CaCl_2} \geq 2 \quad (\text{Vergelijking 4.5})$$

Voor een accurate meting ligt de gesorbeerde hoeveelheid P op het ferrihydrietmembraan tussen 0,23-6 µg P. Op basis van vergelijking 4.6 (Zhang et al. 2001) werd berekend tussen welke waarden de contacttijd (Δt (s)) voor elk staal moest liggen. In deze vergelijking is M de gesorbeerde hoeveelheid P (µg), ΔG (mm) is de dikte van de diffusieve gel plus de membraanfilter, D (cm²*s⁻¹) is de diffusiecoëfficiënt van P en A(cm²) is de contactoppervlakte van de DGT-unit.

$$C_{DGT} = \frac{M * \Delta G}{D * A * \Delta t} \leftrightarrow \Delta t = \frac{M * \Delta G}{D * A * C_{DGT}} \quad (\text{Vergelijking 4.6})$$

Op basis van deze berekeningen werden de stalen in 3 categorieën ingedeeld: 4 u, 24 u, en 48 u contacttijd.

De bodemstalen werden bevochtigd tot ze licht glansden en gedurende 24u geïncubeerd op 20°C. Vervolgens werd voor elk staal bodem op een DGT-unit (LSNP Loaded DGT device, contactoppervlak = 3,14 cm²) gesmeerd zodat het volledige diffusie-oppervlak bedekt was, de bodem werd nadien afgedekt met een parafilm (parafilm PM992). De DGT's werden dan voor een welbepaalde tijd opnieuw geïncubeerd bij 20°C. Op figuur 4.1 zijn de DGT-units met daarop de bodemstalen te zien.



Figuur 4.1: DGT-eenheden met bodemstalen afgedekt met parafilm.

Na de blootstelling van de DGT's aan de bodemstalen, werd de ferrihydrietgel verwijderd en voor ten minste 24 uur geëluëerd in 1 M HCl in eppendorf buisjes (Eppendorf Tubes 3810x). Het doel hiervan is om het geadsorbeerde P van de gel te verwijderen. Om dit te doen werden de beschermingskapjes van de DGT's gebroken met een mes en de diffusieve gel en membraanfilter werden verwijderd met een pincet, waarna het ferrihydriet toegankelijk was.

Het eluaat werd 20x verdund voor meting met ICP-MS (Agilent Technologies, 7700 series, ICP-MS). Deze resultaten kunnen omgerekend worden tot de C_{DGT} met behulp van vergelijking 4.7 en 4.6. C_e is de gemeten concentratie in het eluaat en V_e en V_{gel} zijn de volumes in liter van het eluaat en de ferrihydrietgel.

$$M = C_e * (V_e + V_{gel}) \quad \text{(Vergelijking 4.7)}$$

4.2.3. Statistische analyse

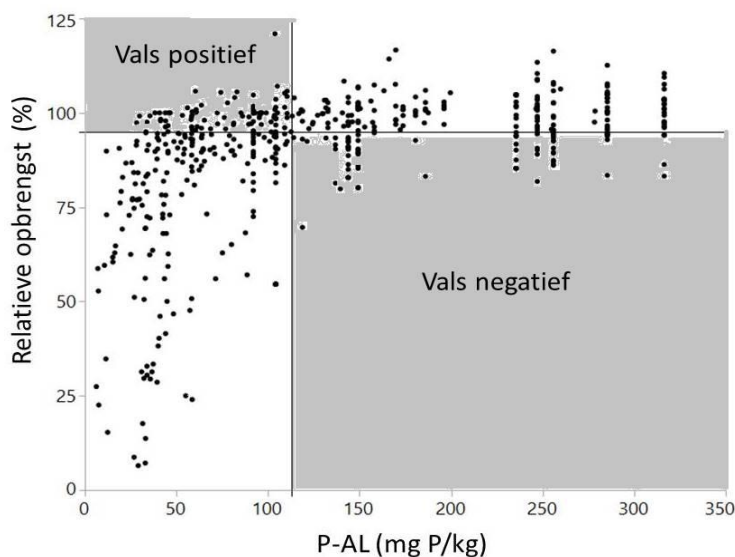
Voor de statistische analyse van de resultaten werd het dataverwerkingsprogramma JMP gebruikt. De data werden per test geplot ten opzichte van de opbrengstdata, waarna er een responscurve door gefit werd. Deze curve wordt mathematisch vaak beschreven volgens het Mitscherlich-model weergegeven in vergelijking 4.10 (Merckx et al. n.d.; Six 2012).

$$RY = Y_0 + a * (1 - \exp(-b * P_{test})) \quad (\text{Vergelijking 4.10})$$

Met RY de relatieve opbrengst (%), $(Y_0 + a)$ de maximale relatieve opbrengst en b een krommingsparameter. Dit is een 3-parameter-model, voor dit onderzoek is parameter a echter vervangen door $(100 - Y_0)$, hetgeen overeenkomt met aannemen dat de relatieve maximale opbrengst 100 % is.

Er werd bepaald welke resultaten van de bodem P-testen het best gefit werden door de Mitscherlich-curve, door de 'Root-Mean-Square' Error (RMSE) te berekenen. De test met de laagste RMSE heeft de beste fit. Ook werd voor elke test via omgekeerde voorspelling bepaald wat het P-gehalte in de bodem was voor een RO van 95 % (= P_{krit}) en voor welke methode het betrouwbaarheidsinterval op dit kritische gehalte het laagst was. Een laatste index die bepaald werd is de CV (Coëfficiënt van variatie) van de bodem P-gehaltenes. De CV is de verhouding van de standaarddeviatie en het gemiddelde en geeft weer hoe groot het onderscheidend vermogen van een bepaalde test is.

Dezelfde analyse (bepaling van P_{krit}) werd ook uitgevoerd per locatie en per gewas om zo de test te achterhalen die de kleinste variatie gaf in de bepaling van het kritische bodem P-gehalte. Ten slotte werden ook de hoeveelheid vals positieve en vals negatieve waarden bepaald. Positieve data zijn alle bodems waar een extra P-input nog een effect heeft op de opbrengst. Dit zijn dus alle bodems met een P-gehalte lager dan P_{krit} . De vals positieve resultaten zijn deze data waarbij er wel een opbrengststijging verwacht wordt bij extra P-toediening, maar waarbij dit niet het geval is. Bij vals negatieve data is het omgekeerde het geval (zie figuur 4.2).



Figuur 4.2: Visuele voorstelling van de vals positieve en vals negatieve waarden van de P-AL methode. Horizontale rechte is de 95% RO-lijn. Verticale rechte is P_{krit} . Bij de vals positieve data heeft extra P-input geen effect want relatieve opbrengst is al >95%. Hoewel vals negatieve data boven P_{krit} liggen heeft P-input wel opbrengststijging tot gevolg.

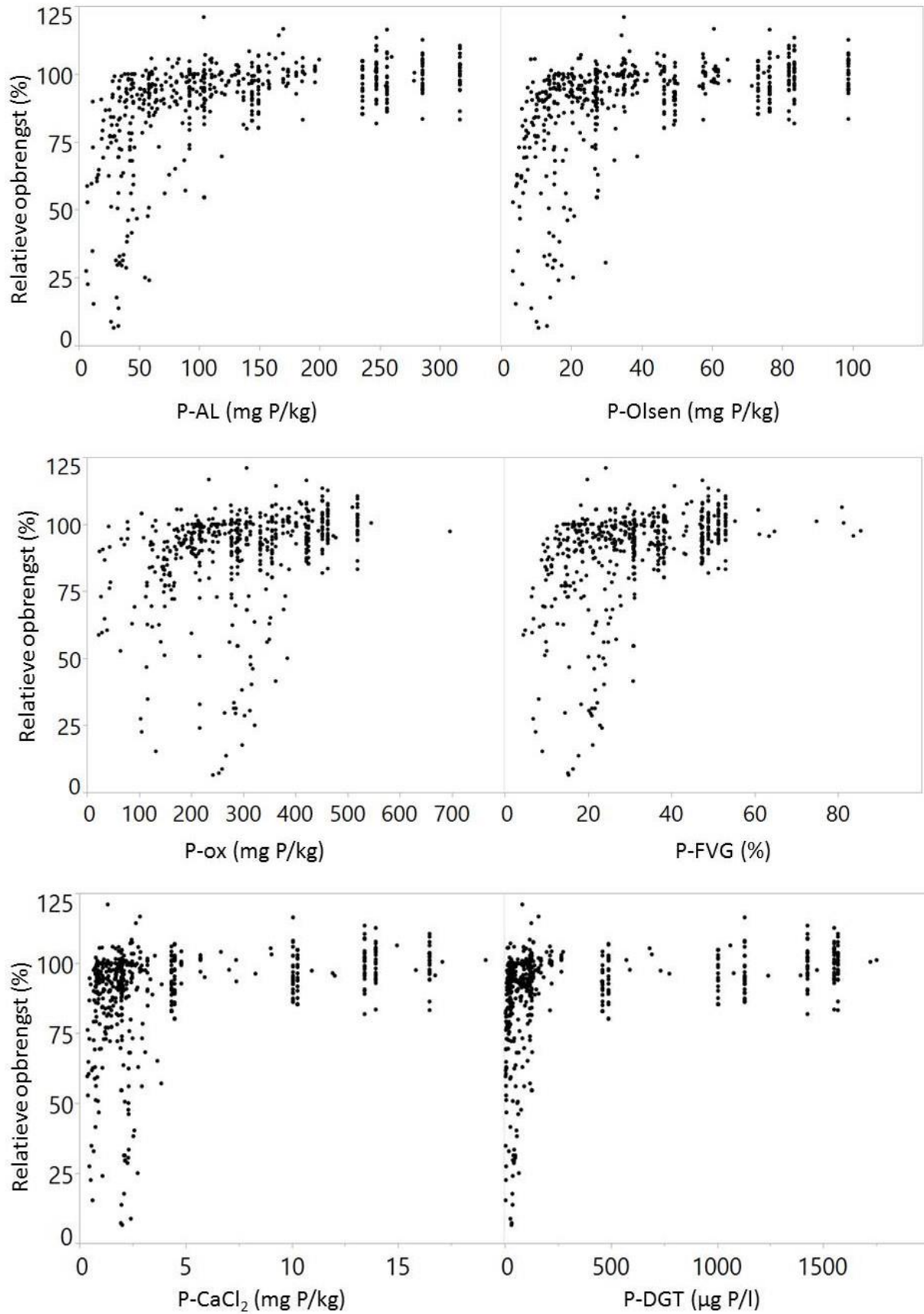
Er worden dus meerdere indices gebruikt om te bepalen welke test de beste voorspellingen doet: de RMSE, de onzekerheid op de bepaling van P_{krit} van de algemene data, de vals positieve en vals negatieve data en de variatie op P_{krit} tussen verschillende locaties en gewassen, etc.

4.3. Resultaten en discussie

4.3.1. RMSE, kritisch P-gehalte en CV

Figuur 4.2 toont de relatieve opbrengstdata in functie van het gemeten P-gehalte door de 6 bodem P-testen voor de bodemstalen van de langetermijnsproeven. Deze data zijn gebruikt om een Mitscherlich-curve te fitten via JMP. Vanuit deze fit werd het kritisch bodem-P-gehalte (met een rel. opbrengst (RO) van 95 %) en de standaardfout hierop bepaald (Tabel 4.2). Dit punt van 95 % RO wordt in dit onderzoek beschouwd als een goede landbouwkundige grens. Elke test werd geëvalueerd aan de hand van de parameters weergegeven aan de rechterkant van de tabel (cursief gedrukt): de RMSE van de Mitscherlich-fit, de CV van alle data (de verhouding van de standaarddeviatie op het gemiddelde bodem P-gehalte) en de onzekerheid op P_{krit} (bepaald als de verhouding van de standaardfout van P_{krit} en P_{krit}). Voor de data van P-ox was de Mitscherlich-curve (visueel) zeer slecht, daarom is er ook een rij P-ox* toegevoegd aan de tabel waarbij de Mitscherlich-curve door 0 is gedwongen.

De onderlijnde data scoren het best per index. Bij de P-ox* is er geen CV berekend omdat deze niet berekend wordt op basis van de Mitscherlich-curve maar enkel op basis van de datapunten (Figuur 4.2), deze waarde is dus gelijk aan de CV van P-ox.



Figuur4.3: Plots van relatieve opbrengst van de stalen van alle langetermijnsproeven in functie van de bodem P-gehalten volgens de verschillende bodem P-testen.

Tabel 4.2: Kritisch bodem P-gehalte (relatieve opbrengst = 95%) met standaardfout (Std fout) voor de zes bodem P testen. Kolom 4 en 5 geven de RMSE en CV van de bodem P-gehaltenes. De laatste kolom geeft de verhouding weer tussen de standaardfout op P_{krit} en P_{krit}. De resultaten van P-ox* zijn berekend op basis van een Mitscherlich-curve die door de oorsprong is gedwongen. Cursief = index voor bepaling beste test, onderlijnd = best scorende test per index.

Methode	P _{krit} (95% opbrengst)	Std fout	RMSE	CV (%)	Std fout/Kritische P
P-AL (mg/kg)	112,6	7,0	<u>14,5</u>	66,2	<u>0,06</u>
P-ox (mg/kg)	478,0	46,1	17,3	39,2	0,10
P-ox* (mg/kg)	266,4	13,0	19,5	/	<u>0,05</u>
P-FVG (%)	39,6	2,6	16,2	44,3	0,07
P-Olsen(mg/kg)	37,4	2,7	15,2	66,3	0,07
P-CaCl ₂ (mg/kg)	5,9	1,0	17,1	100,8	0,17
P-DGT (µg/l)	183	28,4	16,6	<u>130,4</u>	0,16

Een mogelijke verklaring voor de slechte Mitscherlich-fit door de P-ox-data is dat er veel data zijn met een opbrengst die lager is dan verwacht wordt op basis van hun P-ox-gehalte (Figuur 4.2). Uit de analyses bleek dat dit data uit Caythorpe waren met een hoog ijzergehalte (3800 mg Fe*kg⁻¹ t.o.v. gemiddeld 2000 mg Fe*kg⁻¹). P-ox is de meest agressieve test die ook P desorbeert dat gebonden is aan Fe-oxyhydroxides, maar dat niet plantbeschikbaar is, waardoor vermoedelijk de opbrengst lager is dan verwacht wordt op basis van de Mitscherlich-curve. Door gebruik te maken van de FVG-methode wordt er rekening gehouden met het FBV van de bodem (de hoeveelheid Fe- en Al-oxyhydroxides) en bij P-FVG is de fit dan ook beter dan voor P-ox.

De testen die in Europa het meest gebruikt worden zijn de P-AL methode en de P-Olsen methode. Voor deze methodes is er dan ook al veel onderzoek gedaan naar kritische P-gehaltenes. Voor P-Olsen wordt in Engeland 16-25 mg/kg P-Olsen gebruikt als kritische drempelwaarde (Johnston 2005). Voor P-AL is 110 mg*kg⁻¹ P-AL de kritische drempelwaarde in Nederland (Amery & Schoumans 2014). In België is de streefzone voor akkers 120-180 mg P*kg⁻¹ bodem. Deze drempelwaardes komen goed overeen met de waarde bekomen in deze studie (112 mg P*kg⁻¹). Het optimale bereik voor P-Olsen ligt veel lager dan onze waarde (37 mg*kg⁻¹ Olsen-P). Het effect van de data uit Caythorpe speelt hier mogelijk een rol, P-Olsen extraheert weliswaar minder P dan P-ox, maar nog steeds meer dan de P in de bodemoplossing. Als de data uit Caythorpe worden uitgesloten uit de algemene analyse verlaagt P_{krit} voor P-Olsen tot 24,1 mg*kg⁻¹, hetgeen beter aansluit bij de waarde uit de literatuur.

Een andere mogelijke verklaring is dat de Olsen-methode de P-beschikbaarheid overschat, omdat de meeste bodemstalen licht zuur waren. De hoge pH van de extractie kan dan niet-biobeschikbare fracties oplossen (Al- en Fe-gebonden P) (Bai et al. 2013).

In eerdere literatuur wordt gesteld dat P_{krit} voor P-AL op ongeveer 100 mg P*kg^{-1} ligt (Aurell 2000; Johnston 2005). Deze waarde komt vrij goed overeen met de P-AL van 112 mg*kg^{-1} die in dit project bekomen werd. Er zijn echter ook studies die geen correlatie waargenomen hebben tussen de RO en de P-AL, terwijl dit wel het geval was voor intensiteitstesten (P_w en P-CaCl₂) (Van der Paauw 1971; Verhaeghe 2014). Tussen P-ox en de RO wordt geen goede correlatie verwacht omdat de extractie zo agressief is en dus P extraheert die niet plantbeschikbaar is (Liebisch 2011), hetgeen ook blijkt uit de resultaten van deze proef. De P-Olsen methode verklaarde 60-99 % van de opbrengstvariatie voor verschillende gewassen geteeld in Saxmundham in de periode 1969-1986 (Johnston et al. 2013) en de P_{krit} in deze studie varieerde tussen $8\text{-}26 \text{ mg P*kg}^{-1}$. Ook uit deze analyse blijkt dat P-Olsen een relatief goede indicatie is voor de gewasopbrengst.

Door de agressieve extracties van capaciteitstesten zijn ze minder gevoelig voor het detecteren van dalingen in plantbeschikbaar P dan intensiteitstesten (Koopmans et al. 2004). De intensiteitstesten (CaCl₂ en DGT) worden verwacht beter te correleren met de gewasopbrengst omdat de mechanismen om P te onttrekken beter overeenkomen met de mechanismen die de plant gebruikt (Speirs et al. 2013). In de studie van Speirs et al. (2013) waren P-CaCl₂ en P-DGT het best gecorreleerd met de tarweopbrengst ($R^2 = 0,49$ voor P-CaCl₂ en $0,55$ voor P-DGT), terwijl de R^2 voor capaciteitstesten (P-Olsen, P-Mehlich-3, etc.) $0,37 - 0,45$ was. Ook uit een Australische studie op tomatenplanten (Menzies et al. 2005) bleek dat de DGT-methode zeer sterk gecorreleerd was met de opbrengst ($R^2 = 0,93$). Deze studies zijn in tegenstelling tot de resultaten uit het onderzoek in deze masterproef, waar de hoogste correlaties bekomen worden voor P-AL en P-Olsen.

4.3.2. Data per locatie en per gewas

Tabel 4.3 geeft de statistische analyse weer per veld, in kolom 2 staat telkens de gemiddelde P_{krit} per veld. Ter illustratie zijn ook de minima en maxima van de kritische P weergegeven. De index, waarmee de testen vergeleken worden is de CV van de kritische P-gehalten per locatie. De spreiding op deze P_{krit} zou zo laag mogelijk moeten zijn (dus een zo laag mogelijke CV). Uit de laatste kolom blijkt dat P-Olsen de kleinste spreiding heeft op P_{krit} (= P_{krit} is het meest constant). Dezelfde statistische analyse werd ook per gewas uitgevoerd (Tabel 4.4), ook hier heeft P-Olsen de laagste CV (%).

De kritische bodem P-gehalten per locatie en per gewas zijn voor de zes bodem P-testen weergegeven in annex 1-2.

Tabel 4.3: Gemiddelde P_{krit} over de verschillende proefvelden en minimale en maximale P_{krit} -waarde. In de laatste kolom staat de CV van de gemiddelde P_{krit} per locatie, dit is de index die gebruikt wordt voor de vergelijking van de testen en moet zo laag mogelijk zijn.

Methode	Gemiddelde P_{krit} (95% opbrengst)	Min	Max	CV (%)
P-ox (mg/kg)	253,4	76,4	539,0	43,5
P-FVG (%)	25,9	13,7	47,1	59,8
P-AL (mg/kg)	86,5	38,3	177,3	45,8
P-olsen (mg/kg)	26,0	8,3	55,6	<u>42,6</u>
P-CaCl ₂ (mg/kg)	2,3	1,0	6,5	72,7
P-DGT (µg/l)	111,7	10,6	670,5	156,8

Tabel 4.4: Gemiddelde P_{krit} per gewas voor de zes testen en minimale en maximale P_{krit} -waarde. In de laatste kolom staat de CV van P_{krit} per gewas, dit is de index die gebruikt wordt voor de vergelijking van de testen en moet zo laag mogelijk zijn.

Methode	Gemiddelde P_{krit} (95% opbrengst)	Min	Max	CV (%)
P-ox (mg/kg)	327,0	81,5	602,0	49,2
P-FVG (%)	32,8	15,6	45,0	46,1
P-AL (mg/kg)	128,7	66,4	198,0	47,3
P-olsen (mg/kg)	42,8	23,8	74,9	<u>37,7</u>
P-CaCl ₂ (mg/kg)	4,7	1,8	10,8	80,8
P-DGT (µg/l)	315,6	75,1	906,5	115,0

In Tabel 4.5 zijn de gemiddelde residuen per gewas weergegeven voor de fit van de Mitscherlich-curve op de P-Olsen data. Dit is een manier om per gewas weer te geven of de algemene Mitscherlich-curve een goede voorspelling is van P_{krit} . Kolom 2 geeft weer op welke proefvelden de verschillende gewassen gecultiveerd worden. De residuen voor aardappel en vlas zijn significant lager dan 0, voor maïs is het residu significant hoger dan 0. Tabel 4.6 toont de residuen op dezelfde data, ingedeeld per bodemtextuur. In de 2^e kolom is weergegeven op welke proefvelden elke textuur voorkomt, de bodems met een zand- en zandleemtextuur hebben residuen significant kleiner dan 0, terwijl de leem-kleibodems residuen hebben die significant groter zijn dan 0.

Tabellen 4.5 en 4.6 tonen enkel de residuen voor de P-Olsen methode, maar voor de andere testen zijn dezelfde trends waarneembaar voor de gewassen en texturen.

Tabel 4.5: Tabel met de gemiddelde residuen per gewas van de fit van de Mitscherlich-curve op de P-Olsen data. Ook de 95 % betrouwbaarheidsintervallen zijn weergegeven in kolom 3 en 4. * = significant hoger of lager dan 0.

Gewas	Locatie	Gemiddelde residu	Ondergrens BI	Bovengrens BI
Aardappel	Ath	-17,4*	-23,7	-13,6
Gerst	Ath, Gembloux	-4,0	-8,1	0,2
Maïs	Pierroton, Carcerès, Rostock	16,4*	10,6	22,2
Biet	Ath, Gembloux	-1,9	-6,4	2,5
Tarwe	Ath, Lanna, Great Carlton, Peldon, Caythorpe, Saxmundham, Rothamsted, Toulouse, Gembloux	-0,8	-3,2	1,5
Vlas	Gembloux	-15,3*	-22,3	-8,2

Tabel 4.6: Tabel met de gemiddelde residuen per bodemtextuur van de fit van de Mitscherlich-curve op de P-Olsen data. Ook de 95 % betrouwbaarheidsintervallen zijn weergegeven in kolom 3 en 4. * = significant hoger of lager dan 0.

Textuur	Locatie	Gemiddeld residu	Ondergrens BI	Bovengrens BI
Klei	Peldon, Saxmundham,	2,5	-2,1	7,0
Leem	Ath, Gembloux	-0,2	-2,4	2,0
Leem-klei	Great Carlton, Lanna, Toulouse	9,4*	4,3	14,6
Zand	Carcerès, Pierroton	-16,0*	-23,7	-8,4
zandleem	Caythorpe, Rothamsted, Rostock	-15,9*	-19,6	-12,2

De resultaten in Tabellen 4.3 en 4.4 geven weer dat P-Olsen het minst varieert over de verschillende locaties en gewassen en dat P-CaCl₂ en P-DGT veruit het hardst wijzigen. Deze variatie wordt vaak aanzien als een belangrijke factor in de keuze van een goede P-test. Een goede test heeft namelijk een kritische drempelwaarde die zo min mogelijk varieert afhankelijk van de bodemtextuur en afhankelijk van het gewas.

In het algemeen is er bij capaciteitstesten (P-Olsen, P-AL, P-ox) altijd variatie bij de vergelijking van verschillende bodemtypes, door de verschillen in P-buffercapaciteit van de bodem (= het vermogen om P in de bodemoplossing aan te vullen vanuit de vaste fase). Bij intensiteitstesten is dit minder zo omdat voornamelijk ortho-P in oplossing gemeten wordt (Johnston et al. 2014). Deze gegevens zijn echter volledig in strijd met de resultaten uit Tabel 4.3-4.4, waaruit blijkt dat de variatie veruit het grootst is voor de DGT- en CaCl₂- methodes.

Anderzijds zijn er ook studies waar er wel een grote variatie was in de kritische P-CaCl₂ voor tarwe

afhankelijk van de fosforbuffercapaciteit, terwijl voor de geteste capaciteitstesten (P-Olsen en P-Bray) de variatie kleiner was (Quintero et al. 2003). Deze resultaten komen dus wel overeen met Tabel 4.3 en 4.4.

De variatie op P_{krit} tussen de verschillende gewassen is kleiner voor P-Olsen dan voor de andere testen, maar kan nooit helemaal verdwijnen omdat verschillende gewassen verschillende P-behoeftes hebben. Uit tabel 4.5 met de residuen van de verschillende gewassen voor de P-Olsen-methode blijkt dat de residuen van aardappel en vlas significant negatief zijn, m.a.w. de opbrengst voor aardappel en vlas liggen significant lager dan verwacht op basis van de Mitscherlich-curve, P_{krit} zou voor deze gewassen dus hoger moeten zijn dan P_{krit} voor de algemene data (Tabel 4.2). Dit wordt bevestigd door Vandendriessche et al. (1994) die op plots met een P-AL van 80 mg $P \cdot kg^{-1}$ geen opbrengstdaling zag voor gerst en bieten, maar wel voor aardappelen. Aardappel is dus een gewas met een hoge fosforbehoefte, dit blijkt ook uit de indeling van aardappel in gewasgroep 1 (fosfaatbehoefte gewassen) in Nederland. De bemestingsadviezen voor aardappel zijn dan ook hoger voor aardappel dan voor bieten, maïs en granen (De Haan & Van Geel 2013). Voor maïs zijn de residuen significant hoger dan verwacht, P_{krit} is dus significant lager dan verwacht op basis van de Mitscherlich-curve. In de literatuur wordt voor maïs een P_{krit} beschreven van 40 - 70 mg $P \cdot kg^{-1}$ (P-AL) (Csathó et al. 2002), hetgeen inderdaad lager is dan de kritische P-AL in Tabel 4.2.

Deze data worden ook bevestigd door de P_{krit} per gewas (Annex 1). De P_{krit} (P-AL) voor aardappel en vlas met respectievelijk 198 en 143 mg $P \cdot kg^{-1}$ duidelijk hoger dan 112 mg $P \cdot kg^{-1}$ en de P_{krit} voor maïs is 66 mg $P \cdot kg^{-1}$ en dus significant lager. Ook voor gerst is P_{krit} zeer hoog (182 mg $P \cdot kg^{-1}$ (P-AL)), terwijl de residuen niet significant verschillen van 0. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat alle datapunten voor gerst een hoge RO hebben (data niet weergegeven). Er is dus enerzijds weinig respons op variërende P-gehaltenes, waardoor P_{krit} niet accuraat bepaald kan worden. Anderzijds hebben alle stalen een hoog bodem P-gehalte waardoor de residuen wel gelijk kunnen zijn aan 0.

Uit Tabel 4.6 blijkt dat de proefvelden waar zandbodems aanwezig zijn een significant lagere opbrengst hebben dan verwacht bij een gegeven P-gehalte, terwijl leem-kleibodems een hogere opbrengst hebben dan verwacht. Deze variatie is hoogstwaarschijnlijk te wijten aan de eigenschappen van de verschillende bodemtexturen. Zandbodems zijn goed gedraineerde bodems, en houden dus minder water en nutriënten vast in de wortelzone. Leem-kleibodems daarentegen houden gemakkelijk water en nutriënten vast waardoor een hogere opbrengst mogelijk wordt (Reich 2015). Uit annex 2 met P_{krit} per locatie blijkt ook dat de 3 locaties met een leem-klei bodem (Great Carlton, Lanna en Toulouse) een lagere P_{krit} hebben dan deze berekend in Tabel 4.2. voor de zandbodems (Pierroton en Carcarès) wordt op basis van de residuen Tabel 4.6 een hoge P_{krit}

verwacht, uit annex 2 blijkt dat dit voor geen van beide locaties het geval is, de bodem van Pierroton heeft zelfs de laagste P_{krit} (P-AL).

Ook de zandleembodems vertoonden een significant lagere opbrengst dan verwacht, maar in dit geval is de lage opbrengst waarschijnlijk geen gevolg van de textuur, maar van het feit dat het proefveld uit Caythorpe deel uitmaakt van de zandleembodems. De lage opbrengst wordt dus mogelijk verklaard door het hoge ijzergehalte en bijgevolg de lage P-beschikbaarheid in Caythorpe, want als deze locatie niet mee wordt opgenomen in de analyse zijn de residuen voor zandleembodems niet significant verschillend van 0. Uit annex 2 blijkt ook dat voor alle capaciteitstesten Caythorpe een hoge P_{krit} heeft, hetgeen wijst op lage hoeveelheid bio-beschikbaar P (zelfs als de geëxtraheerde hoeveelheid groot is, is dit nauwelijks beschikbaar voor plantopname).

Ath is een leembodem, en hoewel uit de residuen voor leembodems blijkt dat de Mitscherlich-curve op de algemene data goed overeenkomt met deze voor leembodems, is voor elke test P_{krit} voor Ath hoger dan de algemene P_{krit} . De oorzaak is dezelfde als twee alinea's geleden besproken voor gerst: er is weinig respons op de data van Ath en alle stalen hebben een relatief hoog P-gehalte. Dit leidt tot kleine residuen, maar een grote P_{krit} .

4.3.3. Vals positieven (vals +) en vals negatieven (vals -)

In Tabel 4.7 is weergegeven hoe de bepaling van de vals negatieven gebeurt is. Eerst zijn de data uitgesloten die een P-gehalte onder de kritische drempelwaarde hadden. Per test bleven er dan nog N data over. Van deze data is er een gemiddelde relatieve opbrengst berekend op basis van de kritische drempelwaarde van de algemene analyse (tabel 4.7). De gemiddelde RO (kolom 4) zou hier dus boven de 95 % moeten liggen. Ook is de CV (%) in de y-richting bepaald op basis van de standaardfout op de gemiddelde RO. Dus hoe kleiner de CV is, hoe dichter de RO bij elkaar liggen. Ten slotte is het 2,5 % kwantiel opgenomen als index voor de testen. Dit is de relatieve opbrengst waaronder 2,5 % van de data ligt terwijl hun P-gehalte hoog genoeg is om volgens de Mitscherlich-curve een opbrengst van minstens 95 % te halen. Dit is de indicator die gebruikt wordt voor de vergelijking van de bodemtesten. De waarden voor dit kwantiel liggen zeer dicht bij elkaar, behalve voor P-ox*, waar er een zeer grote spreiding zat op de data (Figuur 4.2).

Tabel 4.7: Vergelijking tussen de 6 testen in verband op basis van vals negatieve waarden. Kolom 2 geeft opnieuw het kritisch P-gehalte weer. N staat voor het aantal datapunten met een hoger P-gehalte dan P_{krit} . Voor deze N datapunten is voor elke test de gemiddelde relatieve opbrengst, de CV van de relatieve opbrengst en $Q_{2,5}$ bepaald. De resultaten voor P-ox zijn niet weergegeven omdat N te laag was voor een zinvolle analyse. Cursief gedrukte data zijn gebruikt als index, en de onderlijnde data had de beste score voor de index.

Methode	P_{krit} (95% opbrengst)	N	Gemiddelde rel. Opbrengst (%)	CV (%)	$Q_{2,5}$ (%)
P-ox (mg/kg)	477,4	28	/	/	/
P-ox* (mg/kg)	266,4	340	91,8	18	32,4
P-FVG (%)	39,6	145	98,5	7,3	<u>84,6</u>
P-AL (mg/kg)	112,6	251	97,5	7,6	82,5
P-olsen (mg/kg)	37,4	235	97,3	7,6	82,7
P-CaCl ₂ (mg/kg)	5,9	135	98,4	7,2	84,0
P-DGT (µg/l)	183	200	97,3	7,6	82,8

In Tabel 4.8 is het omgekeerde gedaan als in Tabel 4.5: hier zijn alle data met P-gehalten hoger of gelijk aan P_{krit} uitgesloten, en werd er bepaald hoeveel data een RO hadden van meer dan 95 % terwijl dit volgens het model niet zo was. Ter indicatie zijn weer de gemiddelde relatieve opbrengst en de CV in de y-richting weergegeven. In dit geval is de gemiddelde RO effectief lager dan 95 % voor elke test zoals verwacht. In plaats van $Q_{97,5}$ is hier gebruik gemaakt van Q_{65} omdat dit de waarde was die voor de verschillende methoden het dichtst bij een RO 95 % lag. Dit wilt dus zeggen dat voor alle methoden ongeveer 35 % van de data lager dan de kritische drempelwaarde vals positief zijn. Wat ook opvalt is dat de CV in deze tabel veel hoger is dan deze in Tabel 4.7.

Tabel 4.8: Vergelijking tussen de 6 testen in verband met vals positieve waarden. Voor elke test werd de gemiddelde relatieve opbrengst, de CV in de y-richting en het 2,5 % kwantiel weergegeven van alle data met een P-gehalte onder de kritische drempel van 95% opbrengst. De kolom met N staat voor het aantal gegevens dat een P-gehalte had lager dan P_{krit} .

Methode	P_{krit} (95% opbrengst)	N	Gemiddelde rel. Opbrengst (%)	CV (%)	Q_{65} (%)
P-ox (mg/kg)	477,4	507	89,0	20,6	97,6
P-ox* (mg/kg)	266,4	193	85,5	22,8	95,5
P-FVG (%)	39,6	388	86,2	23,0	96,6
P-AL (mg/kg)	112,6	253	87,2	18,4	95,0
P-olsen (mg/kg)	37,4	298	83,4	25,7	<u>94,6</u>
P-CaCl ₂ (mg/kg)	5,9	398	86,6	22,7	96,8
P-DGT (µg/l)	183,0	333	84,9	24,5	96,1

Uit Tabel 4.7 blijkt dat de P-FVG methode de hoogste gemiddelde RO heeft en de hoogste waarde voor het 2,5 % kwantiel. Er is echter maar een marginaal verschil tussen de kwantielen van de verschillende testen, met uitzondering van de P-ox*, die slechts een $Q_{2,5}$ heeft van 32,4 %. Voor de 5 andere testen ligt slechts 2,5 % van de data onder de 82,5 % relatieve opbrengst, hetgeen een aanvaardbare waarde zou kunnen zijn voor de landbouw. De kwantielwaarden worden bevestigd door de gemiddelden en de CV's van de relatieve opbrengsten: het gemiddelde is hoger en de spreiding is kleiner bij de testen met hoge $Q_{2,5}$. De Q_{65} waarde in Tabel 4.6 geeft de RO weer waarboven 35 % van de data links van P_{krit} zich bevindt. De test die de laagste Q_{65} heeft, heeft dus de minste data boven de 95% opbrengst en dus de minste vals + waarden. Uit de tabel blijkt dat P-Olsen het minst vals + heeft. Deze vals + resultaten moeten zoveel mogelijk beperkt worden omdat dit leidt tot bemesting zonder opbrengststijging, hetgeen slecht is voor het milieu.

Er moet opgemerkt worden dat de CV bij de data groter dan P_{krit} een veel kleinere CV hebben dan de data kleiner dan P_{krit} . Dit is een teken dat de absolute waarden van de residuen groter zijn voor lage P-gehalten dan voor hoge. Dit wordt heteroscedasticiteit genoemd en is een fout tegen de statistiek. Ook wegen bepaalde bodems meer door omdat het aantal bodemstalen van bepaalde proefvelden groter is dan dat van andere. De weergegeven resultaten zijn dus preliminair en verdere statistische analyse is noodzakelijk. Deze valt echter buiten het bereik van deze masterproef.

4.4. Conclusie

De samenvatting van de statistische analyses op de verschillende testen is weergegeven in Tabel 4.9. Uit de tabel blijkt dat P-Olsen de beste test is op basis van de uitgevoerde analyses. De verschillen tussen testen zijn soms echter klein. De waarden met een * aangeduid deden het significant slechter dan de andere testen en zijn dus niet geschikt om de gewasopbrengst te voorspellen op basis van de uitgevoerde statistische analyse.

De problemen met de fit van P-ox kunnen mogelijk opgelost worden door een ander model te gebruiken (zoals de curve door 0 dwingen). De data geven slechts een indicatie omdat er heteroscedasticiteit optreedt, het is nodig om dit probleem op te lossen, voor er finale conclusies getrokken kunnen worden. Bij selectie van een finale test (na een nog uitgebreidere statistische analyse) moeten ook andere factoren zoals kostprijs en de uitvoerbaarheid in rekening gebracht worden.

Tabel 4.9: Resultaten van de vergelijkende studie. Elke test krijgt een score van 1 tot 6 voor elke index, met 1 = het beste. De totaalscore is weergegeven in de laatste kolom.

Methode	RMSE	Onzekerheid	Ondscheidend vermogen	Variatie		Vals +	Vals -	<i>Totaal</i>
P-ox	6	3	6	2	4	6	6*	31*
P-FVG	3	2	5	4	2	4	1	21
P-AL	1	1	4	3	3	2	5	19
P-Olsen	2	2	3	1	1	1	4	<u>14</u>
P-CaCl ₂	5	4	2	5	5	5	2	28
P-DGT	4	5	1	6*	6*	3	3	28*

Hoofdstuk 5: Fosfor depletie-proef in een potproef op Vlaamse landbouwbodems

5.1. Inleiding

Het doel van dit onderzoek is om de test te zoeken die met de kleinste variatie het kritische bodem P-gehalte kan bepalen in verschillende Vlaamse landbouwbodems. Hiervoor wordt in een serre een depletieproef uitgevoerd op 8 Vlaamse landbouwbodems; bodems worden uitgemijnd voor P door de groei van gras waarbij het maaisel afgevoerd wordt. Voor elke bodem werden er zowel behandelingen met als zonder fosfortoediening opgezet (lage en hoge P), waarbij de behandelingen met toevoeging van P als referentie werd gebruikt, met een relatieve opbrengst van 100 %. Ook zijn er twee stikstoftrappen (lage en hoge N) opgenomen in het proefopzet om te kijken wat de invloed van het stikstofgehalte in de bodem is op de fosforopname.

Op het moment dat er een opbrengstdaling waargenomen wordt in de bodems zonder P ten opzichte van de bodems met P, kan aangenomen worden dat P_{krit} bereikt is. De 6 bodemfosfortesten (P-CaCl₂, P-DGT, P-Olsen, P-AL, P-ox en P-FVG) worden dan uitgevoerd op alle bodems en dit kritische gehalte wordt voor elke bodem bepaald.

Er moet opgemerkt worden dat de resultaten uit dit hoofdstuk voorlopig zijn, omdat de proef nog niet afgelopen is.

5.2. Materiaal en methoden

5.2.1. Gebruikte bodems

De 8 bodems gebruikt in de potproef zijn Vlaamse landbouwbodems met een variërend bodem-P gehalte en een variërende textuur en locatie (Tabel 5.1). Alle bodems hebben een pH en organisch koolstofgehalte (%OC) dat in de buurt van de streefzone ligt om te voorkomen dat de groei beperkt wordt door andere factoren dan het N en P gehalte. Voor de pH is de streefzone 5,5-6,5 en het %OC zou best >1,5 % zijn (Vandecasteele & Amery 2015b). De invloed van de %OC is echter onrechtstreeks: zorgt voor een betere bodemstructuur en is dus van minder belang in een serreproef omdat de structuur volledig verloren gaat bij de opstart van de proef. De eerste 7 bodemstalen zijn afkomstig van akkerpercelen, enkel bodem 8 komt van een graslandperceel. Van elk van de percelen werd in februari 2015 250 kg staal genomen uit de ploeglaag. De stalen zijn genomen als meerdere substalen volgens een kruispatroon. Nadien werden de stalen gedroogd (luchtdroog) en gezeefd over 4 mm.

Tabel 5.1: Bodemeigenschappen van bodems gebruikt in de potproef. De P-AL waarden zijn afkomstig van de analyse van de initiële bodemstalen (paragraaf 5.2.2.), de andere gegevens zijn gebaseerd op de databank van de BDB behalve bodem 5, die afkomstig is van een proefveld van Universiteit Gent.

Bodem	P-AL (mg/kg bodem)	pH	%OC	Textuur
1	370	5,9	1,3	Lichte leem
2	340	6,6	1,5	Zandleem
3	150	6,2	1,3	Zandleem
4	190	5,6	2,8	Fijn zand
5	290	4,7	-	Zand
6	160	5,3	1,9	Fijn zand
7	120	7,2	1,2	Leem
8	180	6,1	3,8	Leem

5.2.2. Proefopzet

Per bodem werden er 4 behandelingen toegepast, in totaal zijn dit dus $4 \times 8 = 32$ behandelingen. De behandelingen waren een normale P bemesting (hoge P) met 100 % compensatie voor de gewasonttrekking en een behandeling zonder P (lage P), in combinatie met een lage N of een hoge N behandeling. De startbemesting was identiek voor alle behandelingen: $25 \text{ kg Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ als $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $50 \text{ kg K} \cdot \text{ha}^{-1}$ als K_2SO_4 . De hoge N behandelingen kregen initieel $60 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ toegediend als NH_4NO_3 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. De hoge P behandelingen werden bemest met $20 \text{ kg P} \cdot \text{ha}^{-1}$ (als KH_2PO_4). Vervolgens werden de bodems bevochtigd en in bakken geplaatst van $38 \times 41 \text{ cm}$. De bakken werden gevuld tot 5 cm hoogte, hetgeen overeen kwam met 10-12 kg bodem per bak. Per behandeling werden er 4 replica's opgezet, dit komt neer op een totaal aantal bakken van $4 \times 32 = 128$. De bodems werden na bemesting en bevochtiging gedurende 1 week geïncubeerd in de serre. Een substaal genomen voor bodemanalyse werd mee geïncubeerd gedurende een week. Op 9 maart 2015 werd Engels raigras (*Lolium perenne*, Melpetra tetra) ingezaaid in de bakken met een zaaidensiteit van $0,43 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Op deze dag is de potproef effectief gestart (dag 0). Figuur 5.1 toont een foto van het proefopzet.



Figuur 5.1: Proefopzet van de potproef in de serre.

5.2.3. Serrecondities

De temperatuur in de serre werd gecontroleerd en varieerde tussen 19-22°C gedurende de dag en tussen 16-17°C 's nachts. Wanneer de bovengrens bereikt werd, werd er geventileerd om de temperatuur terug te laten dalen. Er is geen koelsysteem aanwezig in de serre, waardoor in de zomer de temperatuur kon oplopen tot boven de 22°C, door de luchtcirculatie door het openen van het dak kon de temperatuurstijging echter beperkt worden tot 2°C onder de buitentemperatuur. Bij een lichtintensiteit hoger dan 250 W werd er geen gebruik gemaakt van artificieel licht, bij lagere intensiteit (in de winter) werd er tussen 8 u en 22 u artificieel licht voorzien. De bakken werden meermaals per dag besproeid van bovenuit via een computergestuurd systeem. De intensiteit en duur van de besproeiing werd aangepast naargelang de behoeften van het gras en de stralingsintensiteit op het dak van de serre. De relatieve luchtvochtigheid werd constant gehouden met als streefwaarde 65 %.

5.2.4. Onderhoud en opvolging potproef

Om het gras te onderhouden werd elke bak wekelijks opgewogen en werd er water toegediend tot het initiële gewicht bereikt was. Ook werden de bakken wekelijks verplaatst om variatie in groei door verschillen in lichtinval e.d. te vermijden. Door een lagere biomassaopbrengst dan verwacht, werd de zaaidensiteit tweemaal verhoogd, eerst tot 1,3 mg*cm⁻² op dag 72 en op dag 150 tot 9,3 mg*cm⁻². Ook werd er tweemaal geverticuteerd om mos te verwijderen.

Het gras werd geoogst op dag 21, 43, 70, 94, 121, 148, 178, 204, 228, 259, 287, 336, 365 en 400, dit gebeurde door het gras op ca. 2 cm boven het maaiveld af te knippen. Nadien werd het gras gedurende 72 u gedroogd in een oven op 70°C, waarna de droge biomassa opgewogen werd.

Vervolgens werd het vernalen en werd er een elementenanalyse uitgevoerd om het P gehalte in de plant te bepalen. Er werd ook tweemaal een bodemstaal genomen (door 5 substalen te nemen per bak) op dag 71 en 150. Dit gebeurde met een grondboor met 1 cm diameter. De bodemstalen werden voor 72 u gedroogd op 45°C, waarna ze gezeefd en gecrusht werden gevolgd door analyse met de 5 bodemtesten.

Na elke oogst werd er bemest voor fosfor (P), stikstof (N), kalium (K), magnesium (Mg), zwavel (S) en calcium (Ca) (Tabel 5.2). Voor alle elementen, behalve S, werd gecompenseerd op basis van de geproduceerde biomassa en de optimale nutriëntgehalten is de plant. S werd enkel gecompenseerd via $MgSO_4$, zonder rekening te houden met de hoeveelheid S geëxporteerd door de plant. De gebruikte nutriëntwaarden voor deze berekening zijn: $4 \text{ g P}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $36 \text{ g N}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $36 \text{ g K}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $3 \text{ g Mg}^*(\text{kg dw})^{-1}$ en $4 \text{ g Ca}^*(\text{kg dw})^{-1}$ (Reuter & Robinson 1997). P werd toegevoegd als KH_2PO_4 , N als NH_4NO_3 , K als KH_2PO_4 (bij de hoge P behandelingen) of KCl, Mg en S als $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ en Ca als $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Met uitzondering van P en N in de lage P en lage N behandelingen werd er gecompenseerd voor 100 %, tenzij er uit de plantanalyse bleek dat er een tekort was voor een bepaald element. De volledige bemestingsgeschiedenis van de potproef is weergegeven in tabel 5.2, de percentages staan voor het percentage van onttrokken nutriënt waarvoor gecompenseerd is met bemesting. Uit tabel 5.2 blijkt dat meermaals een hoge compensatie is gebeurd voor N bij de lage N behandelingen. Dit komt omdat er een sterk vertraagde groei was bij deze behandelingen. Ook de P-compensatie is 200 % na oogst 7, 8, 11 en 12 bij de hoge P behandelingen, omdat bij bepaalde bodems het P-gehalte in de plant gedaald was tot onder de kritische waarde van 0,2 % (Reuter & Robinson 1997), terwijl dit de referentiebehandeling zou moeten zijn waarbij groei niet gelimiteerd wordt door P.

De micronutriënten (Cu, Zn, Mn, B en Mo) werden eenmalig toegevoegd na oogst 4 (dag 101). De hoeveelheden werden ook berekend op basis van de ideale gewasgehalten: $0,01 \text{ g Cu}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $0,05 \text{ g Zn}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $0,1 \text{ g Mn}^*(\text{kg dw})^{-1}$, $0,012 \text{ g B}^*(\text{kg dw})^{-1}$ en $0,0004 \text{ g Mo}^*(\text{kg dw})^{-1}$. De totale opbrengst werd geschat op $5 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$ voor de lage N behandelingen en $14,5 \text{ ton} \cdot \text{ha}^{-1}$ voor de hoge N behandelingen. Er werd op basis van deze gegevens 0,8 mg Cu, 8 mg Mn, 4 mg Zn, 0,96 mg B en 0,032 mg Mo toegevoegd aan de lage N behandelingen en 2,3 mg Cu, 23 mg Mn, 11,5 mg Zn, 2,76 mg B en 0,092 Mo aan de hoge N behandelingen. De nutriënten werden toegevoegd als $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3 en $Na_2MoO_4 \cdot 7H_2O$.

Tabel 5.2: Bemestingsgeschiedenis van de potproef tot oogst 12 (dag 336). In kolom 2 tot 5 staat het percentage waarvoor de verschillende elementen na elke oogst gecompenseerd zijn.

Oogst	N (laag, hoog)	P (laag, hoog)	K/Ca (lage N, hoge N)	Mg (lage N, hoge N)
1	37,5 %, 100 %	0 %, 100 %	100 %	100 %
2	37,5 %, 100 %	0 %, 100 %	100 %	100 %
3	200 %, 150 %	0 %, 100 %	200 %, 150 %	200 %, 150 %
4	200 %, 150 %	0 %, 100 %	200 %, 150 %	200 %, 150 %
5	150 %, 100%	0 %, 100 %	100 %	100 %
6	150 %, 100%	0 %, 100 %	100 %	100 %
7	100 %, 100 %	0 %, 200 %	100 %	100 %
8	37,5 %, 100 %	0 %, 200 %	100 %	100 %
9	44 %, 100 %	0 %, 100 %	100 %	100 %
10	44 %, 100 %	0 %, 100 %	100 %	100 %
11	100 %, 150 %	0 %, 200 %	100 %	200 %
12	100 %, 150 %	0 %, 200 %	100 %	200 %

5.2.5. Analyse plantenmateriaal

Voor de analyse van het plantenmateriaal werd er 0,5 g afgewogen en gedurende 6 u verast op 450°C. De assen werden afgekoeld in een dessicator, waarna ze in maatbekers overgebracht werden. Aan de maatbekers werd 20 ml 7M HNO₃ toegevoegd en vervolgens werd er aangelengd met MQ water tot 50 ml. De maatbekers werden gedurende 50 minuten verwarmd in een warmwaterbad op 90°C. Hierna werd de inhoud van de bekens gefilterd over een papieren filter (asvrij filtreerpapier MN 640W 150mm diameter) in een maatkolf en werd er aangelengd tot 100 ml. De elementenanalyse gebeurde met een ICP-OES (Vista-Pro CCD Simultaneous ICP-OES). In vergelijking 5.1 staat de berekening van het %P in de plant, m is in deze vergelijking ongeveer gelijk aan 500 mg en V = 0,1 l.

$$\%P = \frac{c(mg/l)}{m(mg)} * V(l) * 100\% \quad (\text{Vergelijking 5.1})$$

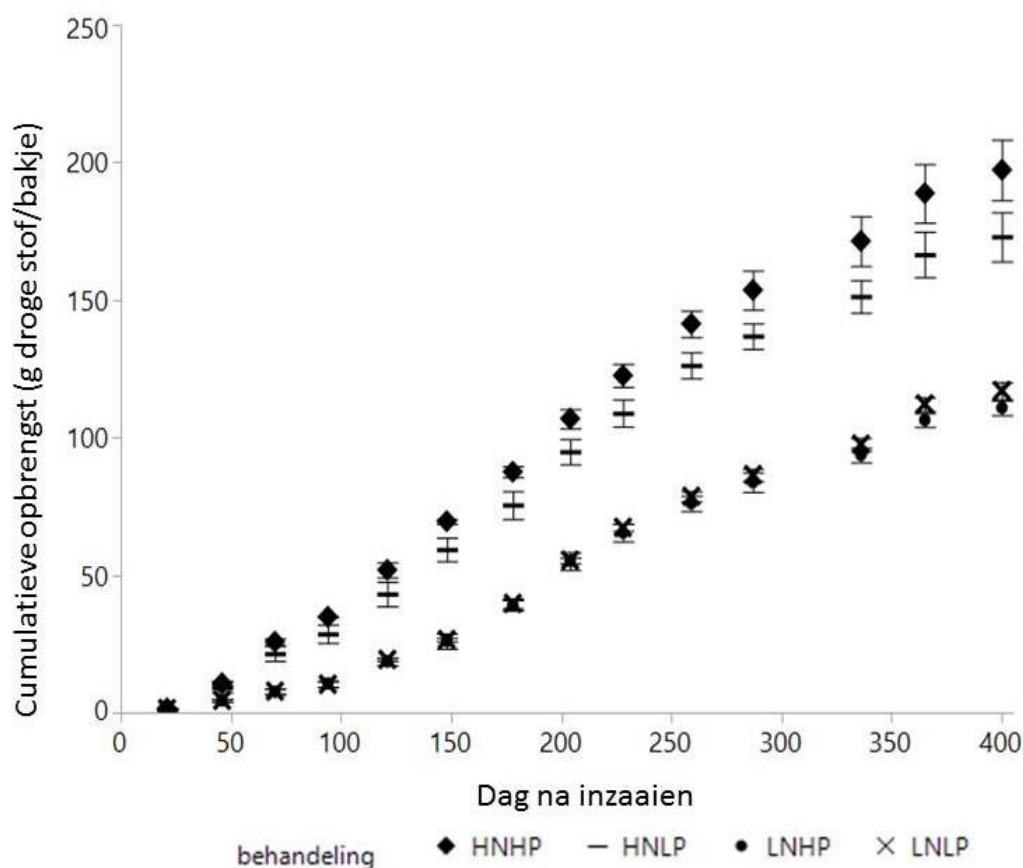
5.2.6. Bodemanalyse

De bodemanalyses van de stalen uit de potproef komen overeen met deze beschreven in paragraaf 4.2.2. van hoofdstuk 4.

5.3. Resultaten en discussie

5.3.1. Cumulatieve opbrengst

Om te achterhalen wanneer er een opbrengstverschil was tussen de hoge en lage P behandelingen, werd om de vier weken het gras geoogst en de opbrengst per bak opgewogen. In figuur 5.1 is voor bodem 7 de gemiddelde cumulatieve opbrengst (in g droge stof (ds) per bakje) weergegeven na elke oogst voor alle vier de behandelingen. Een cumulatieve opbrengst van 100 g ds per bakje komt overeen met een opbrengst van 6,4 ton ds*ha⁻¹. Ook de standaardfout op deze gemiddeldes is weergegeven in de figuur. Hieruit blijkt dat er voor bodem 7 bij de hoge N behandeling een significant hogere opbrengst is bij de hoge P behandeling dan bij de lage P behandeling na 400 dagen. Ook is er duidelijk een significant verschil tussen de lage en hoge N behandelingen. De resultaten voor de andere bodems zijn weergegeven in tabel 5.3.



Figuur 5.2: De cumulatieve opbrengst tot na oogst 14 (dag 400) voor de 4 behandelingen van bodem 7 in functie van de tijd na inzaaien. Het gemiddelde van drie replica's wordt weergegeven tezamen met de standaarddeviatie. Oppervlakte bakje = 1558 cm². Een biomassa van 100 g droge stof/bakje komt overeen met 6,4 ton droge stof per ha.

Bij elke bodem is het verschil tussen de hoge en lage N behandelingen significant. De eerste significante opbrengstverschillen tussen de verschillende fosforbehandelingen zijn waar te nemen bij de hoge N behandeling, namelijk bij bodem 4, 7 en 8 is er ook een significant verschil tussen de hoge en lage P behandelingen. Het is normaal dat deze verschillen eerst voorkomen bij de hoge N

behandelingen omdat de totaal geproduceerde biomassa groter is (Tabel 5.3) en dus ook al meer P onttrokken is bij deze behandelingen. Bodem 5 geeft een significant hogere opbrengst bij de lage N, hoge P behandeling dan bij de lage N, lage P behandeling, en bij bodem 7 is dit andersom.

Tabel 5.3: Gemiddelde cumulatieve opbrengst (g droge stof per bakje) van elke bodem tot en met oogst 14 dag 400, voor elke behandeling. De sterretjes boven de getallen geven weer wanneer er een significant verschil is tussen de lage en hoge P behandelingen.

Behandeling	Cumulatieve opbrengst (g droge stof/bakje)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hoge N, hoge P	203,0	185,0	195,9	184,9*	143,3	156,5	197,3*	158,1*
Hoge N, lage P	203,0	188,5	187,3	171,8	145,3	155,1	173,0	153,6
Lage N, hoge P	116,6	117,4	103,0	112,4	91,3*	89,3	110,9	102,5
Lage N, lage P	112,3	123,1	99,0	116,8	86,8	91,4	117,0*	104,1

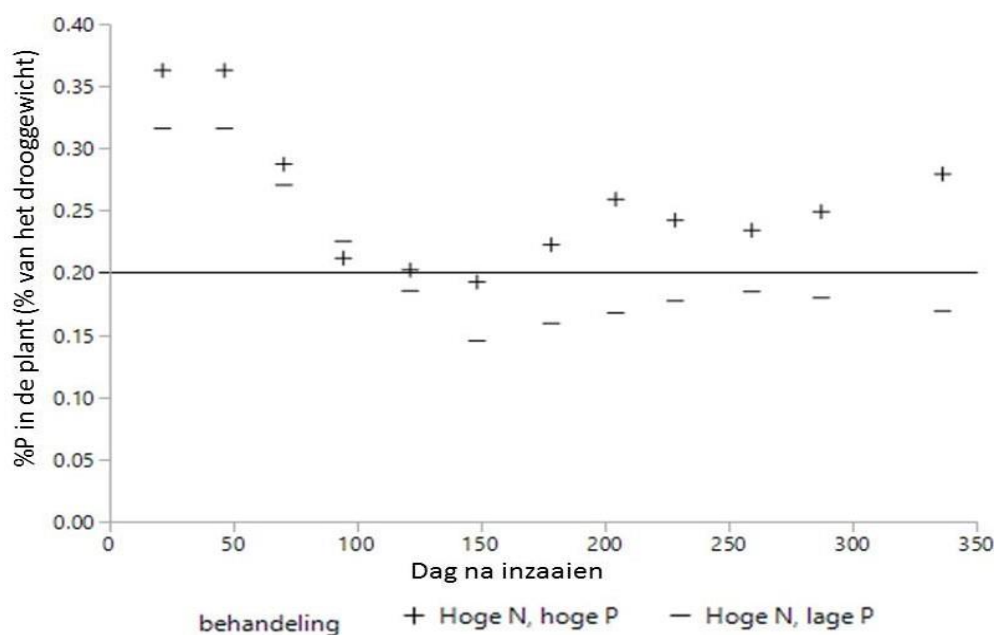
Het duidelijke verschil tussen de lage N en hoge N behandeling kan verklaard worden door het feit dat NO_3^- , anders dan H_2PO_4^- , amper gebufferd wordt in de bodem. Praktisch al het nitraat in de bodem bevindt zich in de bodemoplossing (Merckx et al. n.d.). Hierdoor is het normaal dat op korte termijn het effect van N op de gewasopbrengst veel groter is dan dat van P.

Het doel van dit onderzoek is om landbouwbodems met een voldoende hoog P-gehalte uit te mijnen voor P tot er een daling in gewasrespons waarneembaar is om zo de kritische drempelwaarde te bepalen met de eerder zes besproken testen. De significante verschillen in de hoge N en lage N behandelingen bij bodems 4, 5, 7 en 8 zijn een indicatie dat dit voor deze bodems al gelukt is, de analyse is echter enkel op de cumulatieve biomassa gebeurd. Om zekerheid te hebben moet dezelfde analyse per oogst gebeuren. Op de laatste 2 oogsten (dag 365 en 400) zat echter veel variatie in de biomassa's en hieruit zullen dus moeilijk conclusies getrokken kunnen worden.

Als gekeken wordt naar de initiële bodem P-gehalten (P-AL) (Tabel 5.1) van bodem 4, 7 en 8 is duidelijk dat deze al relatief laag waren (190 mg/kg bodem, 120 mg/kg bodem, 180 mg/kg bodem). Deze bodemgehalten komen overeen met klasse II (streefzone) volgens de indeling van de Vlaamse overheid (2015). Het is dus niet onlogisch dat dit de bodems zijn die het eerst onder de kritische drempelwaarde gezakt zijn. Bodem 5 had echter initieel een eerder hoog P-AL gehalte van 290 mg/kg bodem, hetgeen tegenstrijdig is met het verschil in opbrengst tussen de lage N, lage P en hoge N, hoge P behandeling. Bodem 5 is ook de bodem met de laagste cumulatieve opbrengst van alle bodems. Het is dus niet zo dat de absolute P-export groter was dan bij andere bodems en dat daardoor het P-gehalte sneller gedaald zou zijn.

5.3.2. P-percentage in de plant

In Figuur 5.3 is de evolutie van %P van het gras in de tijd weergegeven voor de hoge N-behandelingen van bodem 7. Vanaf oogst 5 zakt het percentage van de hoge N, lage P behandeling onder het kritische P-gehalte voor *L. perenne* en ook voor de hoge P behandeling daalde het %P tot onder de 0,2 % tijdens oogst 6. Dit heeft geleid tot een 200 % compensatie voor P voor de hoge P behandeling na oogst 6 en bijgevolg terug een hoger P-gehalte in de plant bij oogst 7.



figuur 5.3: P % in de planten van de hoge N behandelingen van bodem 7. De horizontale lijn op 0.20 % is het kritische P-gehalte in *L. perenne* (Reuter & Robinson 1997).

In Tabel 5.4 worden de P-gehaltenes na oogst 12 voor alle bodems weergegeven. Uit de tabel blijkt dat er al verschillende lage P behandelingen zijn waarbij het %P in de plant onder de drempelwaarde ligt (bodems 4, 6, 7 en 8). Ook opvallend is het verschil in P gehalte tussen de lage en hoge N behandelingen: hoewel beide behandelingen evenveel P toegediend kregen (hoge N, hoge P en lage N, lage P) is er bij alle bodems een significant hoger %P bij de lage N behandeling.

Tabel 5.4: Gemiddelde %P in de plant na oogst 12 (dag 336) voor elke bodem en elke behandeling. * hebben %P onder kritische waarde van 0,2%

Behandeling	Bodem							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hoge N, hoge P	0,32	0,29	0,33	0,24	0,33	0,24	0,28	0,27
Hoge N, lage P	0,2	0,21	0,25	0,16*	0,22	0,18*	0,17*	0,18*
Lage N, hoge P	0,36	0,39	0,35	0,24	0,41	0,35	0,33	0,31
Lage N, lage P	0,31	0,29	0,28	0,22	0,30	0,20	0,23	0,26

De bodems waarvoor het %P onder de kritische waarde ligt bij de hoge N, lage P behandeling zijn de bodems waar het eerst een opbrengstdaling verwacht werd op basis van initiële P-AL. Deze bodems komen, op bodem 6 na, ook overeen met de bodems waar al een opbrengstdaling in cumulatieve biomassa waargenomen werd (Tabel 5.3), hetgeen een indicatie is dat de opbrengstdaling effectief veroorzaakt wordt door een fosfortekort. De andere elementen die opgemeten werden (Ca, Mg, K, Na) waren steeds in voldoende mate aanwezig in het plantweefsel.

Het verschil in %P tussen de hoge en de lage N behandelingen wordt niet veroorzaakt door een verschil in biobeschikbaar P, maar door een beperking in de diffusieve flux van de bodemoplossing naar de plant. In principe is er wel voldoende P aanwezig in de hoge P behandelingen, maar omdat de planten sneller groeien in aanwezigheid van voldoende N (Tabel 5.3, hoge N-behandeling) heeft de plant een grotere hoeveelheid P nodig. Waarschijnlijk is de P-flux hier niet groot genoeg door de immobiliteit van P. N is een mobiel element en er is dus geen beperking in de aanvoer van N naar de wortel. Maar door de immobiliteit van P is kan er een lokaal uitputting van P optreden in de rhizosfeer als er een voldoende grote hoeveelheid N aanwezig is (Merckx et al. n.d.).

Het is dus mogelijk dat welke test het best is, bepaald wordt door de snelheid waarmee P onttrokken wordt uit de bodem, doordat de opname vermoedelijk gelimiteerd wordt door de P-flux bij de hoge N behandelingen. Dit wordt mogelijk het best door de DGT methode uitgedrukt. Bij lage N zal de P-opname minder afhangen van de diffusieve flux, maar eerder van de totale hoeveelheid P. In dit geval is één van de capaciteitstesten wellicht het meest geschikt.

5.3.3. Bodemanalyse

Nog niet alle bodemanalyses zijn uitgevoerd op de bodemstalen die periodisch genomen zijn tijdens de potproef. Hierdoor kan er nog niets gezegd worden over de bodem P-gehaltenes. Verwacht wordt dat de P-gehaltenes in bodems 4, 7 en 8 het laagst zullen zijn aangezien er voor deze bodems een significant verschil in gewasopbrengst is. Om toch al een indicatie te krijgen van welke bodemtest het best de gewasrespons voorspelt, is in tabel 5.5 de correlatie tussen de initiële bodem P-gehaltenes en het %P in de plant na 12 oogsten (336 dagen) weergegeven. Dit gebeurde enkel voor de lage P behandelingen, omdat het %P in de plant bij de hoge P behandelingen niet enkel te wijten aan de initiële P. P-ox vertoont geen correlatie met %P en P-DGT heeft de grootste correlatie ($R^2 = 0,58$) de andere testen hebben een R^2 van 0,39 – 0,49.

Tabel 5.5: Correlatie tussen het initieel bodem P-gehalte bekomen met de verschillende testen en het %P in de plant na 336 dagen.

Bodem P-test	%P in de plant R^2
P-AL	0,39
P-ox	-0,41
P-FVG	0,49
P-Olsen	0,47
P-CaCl ₂	0,41
P-DGT	0,58

De correlatie tussen de initiële bodem P-gehaltenes en het %P in de plant 11 maanden later (Tabel 5.5) is een indicatie voor welke test het best de plantbeschikbare P op lange termijn weergeeft. Aangezien er duidelijke gelijkenissen zijn tussen P-fluxen van de bodem naar de plant en naar DGT-units (Degryse et al. 2009) is het niet verwonderlijk dat de correlatie het grootst is bij de DGT-methode. De oxalaat-extractie heeft daarentegen geen correlatie met de plantbeschikbare P, omdat deze extractie zeer agressief is en ook P extraheert die niet plant beschikbaar is (Liebisch 2011). Ook de correlaties van de overige testen volgen deze logica: P-AL is ook een relatief sterke extractie en heeft dus een eerder lage correlatie met het %P. Op basis van deze hypothese zou men verwachten dat na P-DGT, P-CaCl₂ de hoogste correlatie heeft, hetgeen ook zo was in de studie van Koopman et al. (2004). In deze potproef hebben echter P-Olsen en P-FVG een grotere correlatie met de P-opname dan P-CaCl₂.

Er zijn verschillen tussen de hoge en lage N behandelingen in het %P in de plant bij hetzelfde initiële bodem P-gehalte. Dit wijst erop dat P_{krit} zal variëren met het N-gehalte. De bedoeling is echter dat de P_{krit} die bekomen wordt na deze proef niet varieert afhankelijk van het N-gehalte in de bodem. Het is mogelijk dat dit wel lukt door gebruik te maken van andere indices dan %P in de plant. De P-flux is ook getest, maar de variatie tussen hoge en lage N bleef hoog.

In de potproef van Koopmans et al. (2004), waarop deze proef gebaseerd is, werd P een limiterende factor in het interval tussen dag 319 en dag 692. Aangezien de P-gehaltenes in de proef van Koopmans et al. hoger waren dan in deze proef wordt verwacht dat dit onderzoek ook na een even lange periode afgelopen zal zijn.

5.4. Conclusie

Het is nog niet mogelijk om uit dit onderzoek conclusies te trekken over de selectie van de meest geschikte bodem P-test, simpelweg omdat de meeste bodems het kritische bodem P-gehalte nog niet bereikt hebben. De voorlopige resultaten wijzen er echter op dat voor enkele bodems het kritische

niveau wel al bereikt is, en het is dus een kwestie van tijd vooraleer dit ook het geval is bij de andere bodems. Pas op dat moment is het zinvol om de proef af te ronden en het kritische P-gehalte in de bodems te bepalen met de verschillende analyses.

Uit de correlaties tussen de initiële bodem P-gehalten en het P-gehalte in de plant blijkt voor dit onderzoek met de preliminaire resultaten dat DGT's het best de plantbeschikbare P voorspellen in de termijn van 1 jaar.

Hoofdstuk 6: Verder onderzoek

Hoewel de resultaten uit deze masterproef al een goede indicatie geven voor de keuze van de meest geschikte bodem P-test voor de voorspelling van de gewasopbrengst bij dalende P-beschikbaarheid, zijn er nog verdere analyses nodig om een finale keuze te kunnen maken

Uit het onderzoek voor de vergelijking van de verschillende bodem P-testen (Hoofdstuk 4), blijkt dat er nog problemen zijn met de statistische analyse van de data. Een mogelijk vervolg op dit onderzoek is op zoek gaan naar een ander model om de data te fitten, mogelijkheden hiervoor zijn het Michaelis-Menten model of het Mitscherlich-model dat door de oorsprong gedwongen wordt. Ook het probleem van de heteroscedasticiteit moet aangepakt worden om een correcte statistische analyse te bekomen. Verder wegen bepaalde bodems sterker door dan anderen omdat ze sterker vertegenwoordigd zijn in de dataset, bvb. voor Lanna zijn er maar drie stalen opgenomen in de dataset. Ook is nog niet onderzocht of een combinatie van verschillende testen geschikter zou zijn voor de opbrengstvoorspelling, dan één bodem P-test.

Ten slotte moet ook de potproef (Hoofdstuk 5) nog verder opgevolgd worden tot er bij elke bodem een opbrengstverschil waargenomen wordt tussen de hoge en lage P behandelingen. Op dat moment kan met elk van de 6 bodem P-testen P_{krit} bepaald worden.

Hoofdstuk 7: Algemene conclusie

Ten eerste kan geconcludeerd worden uit deze studie dat het uitermate belangrijk is om een algemeen aanvaarde procedure te gebruiken voor chemische analyses. In dit geval was vooral de variatie op de P-Olsen waarden groot tussen de verschillende instellingen. Voor deze methode is er dan ook onderzoek gedaan naar verschillende variaties op de procedure die een invloed konden hebben op de resultaten. Dit onderzoek toonde aan dat in plaats van filtratie om het extract van de bodem te scheiden, beter centrifugatie gebruikt kan worden en dat het voor visueel donkere extracten nodig is om te corrigeren voor de eigenkleur van het extract. Na deze aanpassingen van de procedure kwamen de resultaten goed overeen met de referentiewaarden van WEPAL-stalen.

Na deze aanpassingen aan de P-Olsen procedure bleek deze test het meest geschikt om de gewasopbrengst in buitenlandse veldproeven te voorspellen in situaties met een dalende P-beschikbaarheid. De verschillen tussen P-Olsen en P-AL in de gebruikte statistische tests zijn echter klein. Andere factoren zoals de kostprijs en de uitvoerbaarheid van de analyse zullen ook een rol spelen in de keuze van de beste bodem P-test. Verder onderzoek is in dit geval ook nodig aangezien er heteroscedasticiteit optreedt in de dataset. Dit is statistisch niet correct en de conclusies uit de data zijn dus preliminair. De volledige rangschikking van best naar slechtst scorend is: P-Olsen > P-AL > P-FVG > P-CaCl₂ = P-DGT > P-ox.

De bodemanalyses van de Vlaamse landbouwbodems uit de potproef zijn nog niet gebeurd, het is dus nog niet mogelijk om te bepalen welke analyse in dit geval het meest geschikt is om de gewasopbrengst te voorspellen. Uit de correlatie tussen de initiële bodem P-gehaltenes en het %P blijkt enkel dat P-ox niet geschikt is om de plantbeschikbare P op de termijn van 1 jaar te voorspellen en dat P-DGT, P-Olsen en P-CaCl₂ dit het beste doen.

Om een voorstelling te krijgen van de test die in Vlaamse landbouwbodems het best voorspelt hoe de gewasopbrengst zal evolueren, is het nodig om de resultaten van de potproef en de resultaten van de veldproeven te combineren omdat een potproef altijd een vereenvoudiging is van de situatie op het veld, maar anderzijds geen enkel staal van de veldproeven afkomstig is uit Vlaanderen.

Referenties

- Addiscott, T.M. & Thomas, D., 2000. Tillage, mineralization and leaching: Phosphate. *Soil and Tillage Research*, 53(3-4), pp.255–273.
- Adesanwo, O.O. et al., 2013. Comparison of Colorimetric and ICP Methods of Phosphorus Determination in Soil Extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44(21), pp.3061–3075. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103624.2013.832771>.
- Altieri, A.H. & Gedan, K.B., 2015. Climate change and dead zones., pp.1395–1406.
- Amery, F. & Schoumans, O.F., 2014. *Agricultural phosphorus legislation in Europe*,
- Anon, 2010a. Bodem – Bepaling van de fosfaatverzadigingsgraad. *Bemonsterings- en analysemethodes voor de bodem*, pp.1–7.
- Anon, 2010b. Bodem – Bepaling van fosfaat in grond extraheerbaar met een ammoniumlactaat-, pp.1–5.
- Aurell, A., 2000. Evaluation of the P-AL method for fertilization of barley (*Hordum vulgare* L.), in relation to soil properties, especially P sorption. *Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för markvetenskap, avd. för växtnäringslära*.
- Averill, B.A. & Eldredge, P., 2012. *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*, Available at: 2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s28-02-isomers-of-organic-compounds.html#.
- Baeten, L., 2006. *Veranderingen in de kruidlaag (1967 - 2005) door een gewijzigd bosbeheer*.
- Bai, Z. et al., 2013. The critical soil P levels for crop yield, soil fertility and environmental safety in different soil types. *Plant and Soil*, 372(1-2), pp.27–37.
- Baken, S. et al., 2015. Phosphorus losses from agricultural land to natural waters are reduced by immobilization in iron-rich sediments of drainage ditches. *Water Research*, 71, pp.160–170. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.008>.
- Bates, J. a., 2008. Phosphorus: A Quick Reference. *Veterinary Clinics of North America - Small Animal Practice*, 38(3), pp.471–475.
- Benitez-Nelson, C.R., 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth Science Reviews*, 51(1-4), pp.109–135.
- Bøen, A., Haraldsen, T.K. & Krogstad, T., 2013. Large differences in soil phosphorus solubility after the application of compost and biosolids at high rates. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science*, 4710(July 2013), pp.1–10. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09064710.2013.801508>.
- De Bolle, S., De Neve, S. & Hofman, G., 2013. Rapid redistribution of P to deeper soil layers in P saturated acid sandy soils. *Soil Use and Management*, 29(SUPPL.1), pp.76–82.
- Bray, R.H. & Kurtz, L.T., 1945. Determination of Total, Organic, and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Science*, 59, pp.39–46.
- Butusov, M. & Jernelöv, A., 2013. *Phosphorus: An Element that could have been called Lucifer*,

- Canfield, D.E., Kristensen, E. & Thamdrup, B., 2005. *Advances in marine biology*, San Diego: Elsevier academic press.
- Colomb, B. et al., 2007. Phosphorus management in low input stockless cropping systems: Crop and soil responses to contrasting P regimes in a 36-year experiment in Southern France. *European Journal of agronomy*, (26), pp.154–165.
- Colwell, J. D., 1963, The estimation of the phosphorus fertilizer requirements of wheat in southern New South Wales by soil analysis, *Aust J Exp Agric Anim Husband*, 3,190-198
- Commissie Deskundigen Meststoffenwet, 2015. *Actualisering methodiek en protocol om de fosfaattoestand van de bodem vast te stellen*,
- Conley, D.J. et al., 2009. Ecosystem thresholds with hypoxia. *Hydrobiologia*, 629(1), pp.21–29.
- Cooper, J. et al., 2011. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 57(January), pp.78–86. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>.
- Cordell, D. & White, S., 2011. Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security. *Sustainability*, 3(10), pp.2027–2049.
- Cordell, D. & White, S., 2013. Sustainable phosphorus measures: strategies and technologies for achieving phosphorus security. *Agronomy*, 3(1), pp.86–116. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4395/3/1/86/htm>.
- Csathó, P. et al., 2002. Correlation Between Soil P and Corn Leaf P Contents in a Network of Hungarian Long-Term Field Trials. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33(15-18), pp.3085–3103. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CSS-120014508>.
- Dahlqvist, R. et al., 2002. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater. *Analytica Chimica Acta*, 460(2), pp.247–256.
- Degryse, F. et al., 2009. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: A review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, 6(3), pp.198–218.
- Dekker, P. & Postma, R., 2008. Verhoging efficiëntie fosfaatbemesting., (3250061800), p.28. Available at: http://www.kennisakker.nl/files/Kennisdocument/3250061800_rapport.pdf.
- Denoroy, P. et al., 2013. Définir l'optimum agro-environmental de fertilization phosphatée grace a un essai de long durée.
- Diaz, R.J. & Rosenberg, R., 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321(5891), pp.926–929. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18703733>.
- Donner, S., 2003. The impact of cropland cover on river nutrient levels in the Mississippi River Basin. *Global Ecology and Biogeography*, 12(4), pp.341–355.
- Edwards, a C. & Withers, P.J. a, 1998. Soil phosphorus management and water quality : a UK perspective. *Soil use and management*, 14, pp.124–130.
- Ehlert, P.A.I., Chardon, W.J. & Burgers, S.L.G.E., 2014. *Fosfaattoestand en fosfaatgebruiksnorm : betekenis van het fosfaat-bufferend vermogen van de bodem : ontwerp van een protocol Fosfaattoestand en fosfaatgebruiksnorm*, Wageningen.

- Eichler-Löbermann, B., Köhne, S. & Köppen, D., 2007. Effect of organic, inorganic, and combined organic and inorganic P fertilization on plant P uptake and soil P pools. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*.
- Elrashidi, M., 2010. *Selection of an appropriate phosphorus test for soils*, Available at: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Selection+of+an+Appropriate+Phosphorus+Test+for+Soils#0>.
- Eriksson, A.K. et al., 2013. Phosphorus in agricultural soils around the Baltic Sea - comparison of laboratory methods as indices for phosphorus leaching to waters. *Soil Use and Management*, 29(SUPPL.1), pp.5–14.
- van Erp, P.J., Houba, V.J.G. & van Beusichem, M.L., 2001. EFFECT OF DRYING TEMPERATURE ON AMOUNT OF NUTRIENT ELEMENTS EXTRACTED WITH 0.01 M CaCl₂ SOIL EXTRACTION PROCEDURE. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32(1-2), pp.33–48. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CSS-100102991>.
- Filippelli, G.M., 2008. The Global Phosphorus Cycle : Past, Present, and Future. *Elements*, 4, pp.89–95.
- Fixen, P.E. & Johnston, A.M., 2012. World fertilizer nutrient reserves : a view to the future., (January 2011), pp.1001–1005.
- Föllmi, K.B., 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40, pp.55–124.
- Frossard, E. et al., 1995. Reactions Controlling the Cycling of P in Soils. *Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles, and Management*, (54), pp.107–138.
- Ghannoum, O. & Conroy, J.P., 2007. Phosphorus deficiency inhibits growth in parallel with photosynthesis in a C3 (Panicum). *Functional Plant Biology*, 3, pp.72–81.
- Gimbert, L.J. et al., 2005. Comparison of centrifugation and filtration techniques for the size fractionation of colloidal material in soil suspensions using sedimentation field-flow fractionation. *Environmental Science and Technology*, 39(6), pp.1731–1735.
- Guidry, M.W. & Mackenzie, F.T., 2000. Apatite weathering and the phanerozoic phosphorus cycle. *Geology*, 28(7), pp.631–634.
- De Haan, J.J. & Van Geel, W., 2013. *Adviesbasis Voor De Bemesting Van Akkerbouw- En Vollegroondsgroentengewassen*, Wageningen. Available at: http://www.kennisakker.nl/files/Boekpagina/Adviesbasis_mrt_2013.pdf.
- Hammond, J.P. & White, P.J., 2008. Diagnosing phosphorus deficiency in crop plants. *The Ecophysiology of Plant-Phosphorus Interactions*, pp.225–246. Available at: <http://www.springerlink.com/index/M0848257H70507U4.pdf>.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as effected by root-induced chemical changes: A review. *Plant and Soil*, 237, pp.173–195.
- Holman, I.P. et al., 2010. An assessment of the risk to surface water ecosystems of groundwater P in the UK and Ireland. *Science of the Total Environment*, 408(8), pp.1847–1857. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.026>.
- Holman, I.P. et al., 2008. Phosphorus in groundwater - an overlooked contributor to eutrofication? *Hydrological Processes*, 22(November 2008), pp.5121–5127. Available at:

<http://jamsb.austms.org.au/courses/CSC2408/semester3/resources/ldp/abs-guide.pdf>.

- Houba, V.J.G. et al., 2000. Calcium Chloride As Extraction Reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(9-10), pp.1299–1396.
- Houba, V.J.G. et al., 1989. *Soil and Plant analysis a series of syllabi*,
- Howden, N.J.K. et al., 2009. Water quality, nutrients and the European union's Water Framework Directive in a lowland agricultural region: Suffolk, south-east England. *The Science of the total environment*, 407(8), pp.2966–79. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969708013004>.
- Johnston, A.E. et al., 2014. Phosphorus: its efficient use in agriculture. In *Advances in Agronomy*. pp. 177–223.
- Johnston, A.E., Poulton, P.R. & White, R.P., 2013. Plant-available soil phosphorus. part II: the response of arable crops to Olsen P on a sandy clay loam and silty clay loam. *Soil Use and Management*, 29, pp.12–21.
- Johnston, J., 2005. *Assessing soil fertility ; The importance of soil analysis*, Harpenden.
- Jordan-Meille, L. et al., 2012. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: Soil testing, calibration and fertilizer recommendations. *Soil Use and Management*, 28(4), pp.419–435.
- Van Kauwenbergh, S.J., 2014. *Global Phosphate Rock Reserves and Resources, the Future of Phosphate Fertilizer Phosphorus From Phosphate Rock*,
- Van Kauwenbergh, S.J., 2010. *World Phosphate Rock Reserves and Resources*, Muscle shoals.
- Kleeberg, A. et al., 2013. Intermittent riverine resuspension: Effects on phosphorus transformations and heterotrophic bacteria. *Limnology and Oceanography*, 58(2), pp.635–652. Available at:
http://www.aslo.org/lo/toc/vol_58/issue_2/0635.html.
- Knight, S. et al., 2014. *Identification of critical soil Phosphate (P) levels for cereal and oilseed rape crops on a range of soil types*,
- Koopmans, G.F. et al., 2004. Phosphorus availability for plant uptake in a phosphorus-enriched noncalcareous sandy soil. *Journal of Environmental Quality*, 33(June 2003), pp.965–975.
- Koopmans, G.F. et al., 2003. Wet chemical and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis of phospho ... *Journal of Environment Quality*, 32(1), pp.287–295.
- Kuo, S., 1996. Phosphorus. In *Methods of soil analysis*. pp. 869–919.
- Lal, D. & Lee, T., 1988. Cosmogenic ³²P and ³³P used as tracers to study phosphorus recycling in the upper ocean. *Nature*, 336, pp.752–754.
- Lech, M.E. & Trewin, C.L., 2013. *Weathering, erosion, landforms: Teacher Notes and Students Activities*, Canberra: Geoscience Australia.
- Liebisch, F., 2011. *Plant and soil indicators to assess the phosphorus nutrition status of agricultural grasslands*.
- Mainstone, C.P. & Parr, W., 2002. Phosphorus in rivers - Ecology and management. *Science of the Total Environment*, 282-283, pp.25–47.
- Manning, D. a. C., 2015. How will minerals feed the world in 2050? *Proceedings of the Geologists'*

- Association*, 126(1), pp.14–17. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016787814001151>.
- Mason, S. et al., 2005. Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical Chemistry*, 77(19), pp.6339–6346.
- Mason, S.D. et al., 2013. Soil test measures of available P (Colwell, resin and DGT) compared with plant P uptake using isotope dilution. *Plant and Soil*, 373(1-2), pp.711–722.
- Matson, P. et al., 1997. Agricultural Intensification and Ecosystem Properties. *Science*, 277(5325), pp.504–509. Available at: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.277.5325.504>.
- McGeorge, W.T. & Breazeale, J.F., 1932. *Studies on Iron, Aluminium, and Organic Phosphates and Phosphate Fixation in Calcareous Soils*,
- Menzies, N.W., Kusumo, B. & Moody, P.W., 2005. Assessment of P availability in heavily fertilized soils using the diffusive gradient in thin films (DGT) technique. *Plant and Soil*, 269(1-2), pp.1–9.
- Merckx, R., Smolders, E. & Vandendriessche, H., *Plantenvoedings - en bemestingsleer*,
- Mineral Data Publishing, 2005. (Fe, Ni) 2 P Physical Properties : Chemistry :, 1(8), pp.2005–2005.
- Murphy, J. & Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, pp.31–36. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267000884445>.
- Vanden Nest, T., 2015. *Long term use of different organic fertilizer types and impact on phosphorus leaching*,
- Vanden Nest, T. et al., 2015. P availability and P leaching after reducing the mineral P fertilization and the use of digestate products as new organic fertilizers in a 4-year field trial with high P status. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 202, pp.56–67. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880914005568>.
- Neyroud, J.A. & Lischer, P., 2003. Do different methods used to estimate soil phosphorus availability across Europe give comparable results? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(4), pp.422–431.
- Nwoke, O. et al., 2003. Assessment of labile phosphorus fractions and adsorption characteristics in relation to soil properties of West African savanna soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 100(2-3), pp.285–294. Available at:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880903001865>.
- Okajima, H., Kubota, H. & Sakuma, T., 1983. Hysteresis in the phosphorus sorption and desorption processes of soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 29(3), pp.271–283. Available at:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00380768.1983.10434628>.
- Olsen, S.R. et al., 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *USDA Circular*, 939(939), pp.1–19. Available at:
<http://archive.org/details/estimationofavai939olse>.
- Ottobong, E. et al., 2004. Comparison of ammonium lactate, sodium bicarbonate and double calcium lactate methods for extraction of phosphorus from wetland peat soils. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Plant Soil Science*, 54(1), pp.9–13. Available at:
<http://www.informaworld.com/openurl?genre=article&doi=10.1080/090164700310018083&m>

agic=crossref|D404A21C5BB053405B1A640AFFD44AE3.

- Otabbong, E. et al., 2009. Compatibility of the ammonium lactate (AL) and sodium bicarbonate (Olsen) methods for determining available phosphorus in Swedish soils. *Acta Agric Scand Sect B Soil Plant Sci*, 59(4), pp.373–378.
- Van der Paauw, F., 1971. An effective water extraction method for the determination of plant-available soil phosphorus. *Plant and Soil*, 34(1), pp.467–481.
- Paytan, A. & Mclaughlin, K., 2007. The Oceanic Phosphorus Cycle. *American Chemical Society*, 107(2).
- Pichette, C., Zhang, H. & Sauvé, S., 2009. Using diffusive gradients in thin-films for in situ monitoring of dissolved phosphate emissions from freshwater aquaculture. *Aquaculture*, 286(3-4), pp.198–202. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaculture.2008.09.025>.
- Pierzynski, G.M., 2000. *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*, Available at: http://wiki.nscss.org/system/files/Methods_of_P_Analysis_2000.pdf.
- Plénet, D. et al., 2000. Growth analysis of maize field crops under phosphorus deficiency. *Plant and Soil*, 223, pp.117–130.
- Poulton, P.R., Johnston, A.E. & White, R.P., 2013. Plant-available soil phosphorus. Part I: the response of winter wheat and spring barley to Olsen P on a silty clayloam. *Soil Use and Management*.
- Quintero, C.E., Boschetti, N.G. & Benavidez, R.A., 2003. Effect of soil buffer capacity on soil test phosphorus interpretation and fertilizer requirement. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34(9-10), pp.1435–1450. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037955989&partnerID=40&md5=04114fbd7fe9b84e39ee3374ea41e069>.
- De Raad van Europese Gemeenschappen, 1991. *Richtlijn 91/676/EEG van de Raad van 12 december 1991 inzake de bescherming van water tegen verontreiniging door nitraten uit agrarische bronnen*,
- Reich, J.A., 2015. *Soils and fertility*,
- Renneson, M. et al., 2012. Is a zero P-input compatible with a sustainable agriculture? Long-term field experiments in loamy soils.
- Reuter, D. J. and J. B. Robinson. 1997. *Plant Analysis: An Interpretation Manual* (2nd edition). CSIRO Publishing.
- Roy, J.W. & Bickerton, G., 2014. Elevated dissolved phosphorus in riparian groundwater along gaining urban streams. *Environmental Science and Technology*, 48(3), pp.1492–1498.
- Sattari, S.Z. et al., 2012. From the Cover: Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(16), pp.6348–6353.
- Schick, B.J. et al., 2013. Comparison and Inter-Calibration of Different Soil P Tests Used in the Baltic Sea Countries Comparison and Inter-Calibration of Different Soil P Tests Used in the Baltic Sea Countries., (December).
- Scholz, R.W., Roy, A.H. & Hellums, D.T., 2014. Sustainable Phosphorus Management. In p. 290.
- Schoumans, O.F. & Groenendijk, P., 2000. Modeling soil phosphorus levels and phosphorus leaching

- from agricultural land in the Netherlands. *Journal of Environment Quality*, 29, pp.111–116.
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron-oxides. *Plant Soil*, 130, pp.1–25. Available at:
http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=130&SID=R1J5aDdJi5LPPfgAcJc&page=1&doc=3.
- Shen, J. et al., 2011. Phosphorus dynamics: from soil to plant. *Plant physiology*, 156(3), pp.997–1005. Available at:
http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3135930&tool=pmcentrez&render_type=abstract [Accessed July 9, 2014].
- Six, L., 2012. *Phosphorus availability measurements using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique in highly weathered soils*.
- Six, L., Smolders, E. & Merckx, R., 2013. The performance of DGT versus conventional soil phosphorus tests in tropical soils-maize and rice responses to P application. *Plant and Soil*, 366(1-2), pp.49–66.
- Smil, V., 2000. P HOSPHORUS IN THE E NVIRONMENT : Natural Flows and Human Interferences., pp.53–88.
- Smith, R.G. & Gregg, P.E.H., 1982. A comparison to two phosphor soil tests as inputs to a pasture growth. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 25(March), pp.557–563.
- Soinne, H., 2010. *Extraction Methods in Soil Phosphorus Characterisation*,
- Speirs, S.D. et al., 2013. Soil phosphorus tests II: A comparison of soil test-crop response relationships for different soil tests and wheat. *Crop and Pasture Science*, 64(5), pp.469–479.
- Tolpeshta, I.I., 2010. Possible Sources and Compounds of Aluminum in Calcium Chloride Extract Soil Solutions in Peat Podzolic Gleyed Soil., 65(3), pp.107–113.
- Tu, V. & Hausrath, E.M., 2012. Dissolution Rates of Amorphous Al- and Fe-Phosphates and Their Relevance To Mars., 99, pp.4–5.
- Tyler, G., 2002. Phosphorus fractions in grassland soils. *Chemosphere*, 48(3), pp.343–349. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502000875> [Accessed November 17, 2015].
- U.S. geological survey, 2000. Algal Toxins. In *Field Manual of Wildlife Disease*. pp. 263–266.
- U.S. Geological Survey, 2015. Mineral Commodity Summaries 2015 Mineral Commodity Summaries 2015.
- Ulrich, A.E. & Frossard, E., 2014. On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity. *Science of the Total Environment*, 490, pp.694–707. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.050>.
- United Nations: Department of Social and Economic Affairs, 2013. World population prospects: The 2012 revision, DVD edition. *Population Division 2013*, II. Available at:
<http://esa.un.org/unpd/wpp/Excel-Data/population.htm>.
- USGS, 2012. *Phosphorus and Groundwater : Establishing Links Between Agricultural Use and Transport to Streams*,

- Vaccari, D. a. et al., 2014. Sustainable Phosphorus Management. In p. 290.
- Vaccari, D. a. & Strigul, N., 2011. Extrapolating phosphorus production to estimate resource reserves. *Chemosphere*, 84(6), pp.792–797. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.052>.
- Vandecasteele, B. & Amery, F., 2015a. Wat weten we over fosfor en landbouw ? Fosforverliezen en gevolgen voor water.
- Vandecasteele, B. & Amery, F., 2015b. Wat weten we over fosfor en landbouw? Deel 1 Beschikbaarheid van fosfor in bodem en bemesting.
- Vandendriessche, H., Geypens, M. & Bries, J., Effecten van de beperking van fosfaatbemesting op de gewasproductie en de bodemvoorraad.
- Vanderdeelen, J. et al., 1985. Phosphorus and potassium balance of long-term fertilizer trials on two Belgian loamy soils. *Pedologie*.
- Verhaeghe, M., 2014. Startfosfor in de groenteteelt. Een overzicht van 15 jaar onderzoek op het PCG en een blik op de toekomst. *Proeftuinnieuws*, 24.
- Vlaamse Landmaatschappij, 2012. Voortgangsrapport Mestbank 2012.
- Vlaamse Milieumaatschappij, 2014. Fysisch-chemische kwaliteit oppervlaktewater.
- Vlaamse overheid, 2015. Actieprogramma ter uitvoering van de Nitraatrichtlijn.
- Vlaamse overheid, 2009. VLAREM II., (september 2008).
- Vu, D.T., Tang, C. & Armstrong, R.D., 2007. Changes and availability of P fractions following 65 years of P application to a calcareous soil in a Mediterranean climate. *Plant and Soil*, 304(1-2), pp.21–33. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11104-007-9516-x>.
- Walan, P. et al., 2014. Resources, Conservation and Recycling Phosphate rock production and depletion : Regional disaggregated modeling and global implications., 93, pp.178–187.
- Whiting, D. et al., 2013. *Soil pH*, Available at: <http://www.cropnutrition.com/efu-soil-ph#factors-affecting-soil-acidity>.
- van Zanden, J.L., 1991. The first green revolution : the growth of production and., 44(2), pp.215–239.
- Zhang, H. et al., 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science and Technology*, 35(12), pp.2602–2607.
- Zhang, H. et al., 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370(1), pp.29–38.
- Zheng, Z.M. & Zhang, T.Q., 2011. Soil Phosphorus Tests and Transformation Analysis to Quantify Plant Availability: A Review. In *Soil Fertility Improvement and Integrated Nutrient Management - A Global Perspective*. pp. 19–36.
- Zhu, F., Lu, X. & Mo, J., 2014. Phosphorus limitation on photosynthesis of two dominant understory species in a lowland tropical forest. *Journal of Plant Ecology*, 7(6), pp.1–9. Available at: <http://jpe.oxfordjournals.org/cgi/doi/10.1093/jpe/rtu001>.

Annexen

Annex 1: Kritisch bodem P-gehalte per gewas

Tabel: Kritisch bodem P-gehalte per gewas voor de verschillende bodemtesten. Bij tarwe zijn 2 waarden gegeven, bij P-ox, P-FVG, P-CaCl₂ en P-DGT, de tweede waarde is P_{krit} zonder de waarden uit Caythorpe. Bij P-AL en P-Olsen was er geen significant verschil tussen P_{krit} met en zonder de data uit Caythorpe.

Kritisch bodem P-gehalte per gewas						
Gewas	P-AL (mg P/l)	P-ox (mg P/l)	P-FVG (%)	P-Olsen (mg P/l)	P-CaCl ₂ (mg P/l)	P-DGT (%)
Aardappel	198	391	44	75	8	907
Gerst	182	378	42	57	7	766
Maïs	66	82	16	24	2	75
Suikerbiet	89	272	27	27	2	84
Tarwe	95	602/226	37/19	34	11/1	221/23
Vlas	143	343	45	40	2	134

Annex 2: Kritisch bodem P-gehalte per locatie

Tabel 2: Kritisch bodem P-gehalte per locatie voor de verschillende testen.

Kritisch bodem P-gehalte per locatie						
Locatie	P-AL (mg P/l)	P-ox (mg P/l)	P-FVG (%)	P-Olsen (mg P/l)	P-CaCl ₂ (mg P/l)	P-DGT (%)
Ath	177	368	40	54	7	671
Carcarès	94	206	43	32	5	248
Caythorpe	123	539	47	56	5	179
Gembloux	93	279	28	27	2	80
Great Carlton	60	203	20	18	2	43
Lanna	38	291	18	14	1	18
Peldon	120	282	20	46	2	107
Pierroton	47	76	15	19	1	35
Rostock	103	316	33	28	2	76
Rothamsted	66	213	18	24	2	51
Saxmundam	101	201	25	19	2	34
Toulouse	56	144	20	8	1	12

Vulgariserende samenvatting

Fosfor (P) is een noodzakelijk element voor alle levende organismen, dus zowel voor planten, als dieren als de mens. Planten nemen P op uit de bodem via hun wortels, de mens neemt P op via de voeding. De laatste 2 eeuwen heeft de intensivering van de landbouw gezorgd voor een verhoogde toediening van meststoffen op landbouwgronden. Hiervoor wordt rotsfosfaat ontijdend (fosforbevattende mineralen), de voorraad van dit rotsfosfaat is echter eindig, de meststoffenproductie kan dus niet onbeperkt blijven doorgaan. Bovendien spoelt een deel van het toegediende P uit de bodem en komt het terecht in het oppervlaktewater (rivieren, meren,...). Te hoge fosforconcentraties in deze waters kan leiden tot eutrofiëring, hetgeen excessieve algengroei kan veroorzaken en kan leiden tot een verlies van diensten waarin water normaal voorziet. Om dit te vermijden is het belangrijk om de fosfor input in de landbouw te verminderen. Een voorwaarde hiervoor is dat de landbouwopbrengst niet mag dalen zodat de voedselzekerheid niet verminderd. Om dit te voorkomen worden er regelmatig bodem P-testen uitgevoerd om te controleren of er nog voldoende P aanwezig is in de bodem. Momenteel wordt de ammoniumlactaat-methode (P-AL) hiervoor gebruikt in België. Om de eerder aangehaalde problemen te beperken zal de P-input en P-beschikbaarheid in de bodem dalen en nu rijst de vraag of deze test ook bij een lagere P-input kan blijven voorspellen hoe hoog de opbrengst is, of dat er een andere test hier beter voor geschikt is. In deze masterproef wordt onderzocht welke test het best voorspelt wat de gewasrespons zal zijn bij een dalende P-input.

Een selectie van 6 bodem P-testen werd uitgevoerd op buitenlandse stalen afkomstig van verschillende buitenlandse veldproeven, *i.e.* uitgevoerd in volle grond, met een grote variatie in het P-gehalte. De testen worden ook uitgevoerd op een selectie van Vlaamse landbouwbodems met een initieel hoog P-gehalte. Op deze bodems wordt gras gekweekt in een potproef zonder dat er fosfor aan toegevoegd wordt, het fosforgehalte daalt dus naarmate de proef langer duurt (= fosforuitmijning). Het doel is dus om te bodem P-testen uit te testen in de range waar de opbrengst gaat dalen, omdat dit de zone is die goed voorspeld moet worden.

De resultaten van beide proeven moeten gecombineerd worden om een conclusie te kunnen trekken over welke bodemtest het beste is, en dit is voorlopig nog niet mogelijk aangezien de potproef nog niet is afgelopen. De voorlopige conclusie is echter dat de Olsen-extractie (dit is een extractie die standaard gebruikt wordt in het Verenigd Koninkrijk, Frankrijk,...) de gewasrespons het best voorspelt gevolgd door de P-AL.