

Zeoliet als mogelijke oplossing voor de nitraatuitspoeling uit landbouwgronden

Grondwaterafhankelijke natuurgebieden, zoals natte schraallanden, zijn kwetsbaar voor vermesting.

Nitraatuitspoeling uit landbouwgronden is een groot probleem. De hoge nitraatconcentraties in het grondwater hebben nadelige consequenties voor de (drink)watersector, de landbouwsector en grondwaterafhankelijke natuur. De toepassing van zeoliet in de landbouw kan de nitraatuitspoeling mogelijk beperken.

— Mark van Mullekom (Onderzoekcentrum B-WARE B.V.), Bastiaan Vernooij (Melkveebedrijf Hoanster - Maatschap Bijstra-Vernooij), Yvon Verstijnen (Onderzoekcentrum B-WARE B.V.), Gijs van Dijk (Onderzoekcentrum B-WARE B.V. en Radboud Universiteit), Fons Smolders (Onderzoekcentrum B-WARE B.V. en Radboud Universiteit)

> Het gebruik van stikstofhoudende mest in de agrarische sector is vooral op zand- en lössbodems in belangrijke mate verantwoordelijk voor de nitraatbelasting van het grondwater. Omdat nitraat erg mobiel is, kan het gedeelte dat niet is opgenomen door het gewas in natte periodes uit-

spoelen naar het grondwater. In Nederland is nog steeds sprake van een stikstofoverschot, ondanks dat dit is gedaald door lagere kunstmesttoediening (sinds 1999) en een afname van de productie en aanwending van dierlijke mest (vooral tussen 1994 en 2004). De laatste jaren neemt het gebruik van stikstof(kunst)mest per hectare nauwelijks meer af.

Op grond van de EU-Nitraatrichtlijn mag de nitraatconcentratie in het grondwater niet meer dan 50 mg/l (806 µmol/l) zijn. Voor grondwaterafhankelijke natuur is dit vaak nog veel te hoog. In samenwerkingsprojecten tussen agrariërs en de (drink)watersector, bijvoorbeeld als onderdeel van het Deltaplan Agrarisch Waterbeheer, wordt geprobeerd de uitspoeling van meststoffen en het mestgebruik verder te verminderen door het optimaliseren van de bedrijfsvoering.

De impact van nitraatuitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater is groot. Bij de drinkwaterwinning kunnen hoge concentraties nitraat leiden tot het sluiten van drinkwaterwinpunten en tot hogere zuiveringskosten. Ook voor grondwaterafhankelijke natuur kunnen de negatieve effecten groot zijn. Hoge nitraatconcentraties leiden niet alleen tot een directe eutrofiëring (vermesting) maar ook tot sulfaatmobilisatie vanwege de oxidatie van ijzersulfides (FeS_x), zoals pyriet, in de bodem. Dit kan leiden tot interne eutrofiëring (fosfaatmobilisatie) in natte natuurgebieden.

Daarnaast is nitraatrijk grondwater veelal arm aan ijzer. Dit ijzer kan bij uittreding in natte natuurgebieden bijdragen aan fosfaatimmobilisatie doordat fosfaat wordt gebonden aan ijzer(hydr)oxides. Er is dan ook behoefte aan praktische en betaalbare innovaties die de nitraatbelasting van het grondwater vanuit landbouwgronden kunnen verminderen. De toepassing van zeoliet vormt mogelijk een oplossing.

Wat is zeoliet?

In zeoliet clinoptiloliet ($\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) komen vierwaardig silicium en zuurstof in een verhouding van 1:2 voor. Het zeoliet is negatief geladen omdat een deel van het vierwaardig silicium is vervangen door driewaardig aluminium. De negatieve lading wordt gecompenseerd door de adsorptie van kationen (positief geladen). Deze uitwisselbare kationen zijn relatief zwak gebonden, waardoor ze ook weer beschikbaar kunnen komen. De open en driedimensionale honingraatstructuur van clinoptiloliet maakt tot 24-32% van het volume uit. Dit zorgt voor een groot oppervlak waarop kationen in de poriën kunnen adsorberen. Daarnaast is zeoliet ook rijk aan sporenelementen.

Zeoliet ontstaat als vulkanische as met zout, alkalisch water, onder hoge druk of temperatuur bij elkaar komen. De eigenschappen van het zeoliet worden sterk bepaald door de omstandigheden waaronder het gevormd is. Hierdoor kunnen na-

tuurlijke zeolieten sterk van elkaar verschillen. Zeoliet wordt gebruikt in de petrochemische industrie, in de productie van wasmiddelen en kattenbakkenvulling en om afvalwater te zuiveren van ammonium. In Japan worden zeolieten die 'opgeladen' zijn met ammonium al sinds de jaren zestig gebruikt als een 'slow-release' kunstmest. Ook een aantal Nederlandse boeren gebruiken zeoliet, onder andere om boxen droger te houden en als veevoederadditief.

Veldexperiment

En dus ontstond het volgende idee: wanneer het ammonium in (drijf)mest aan zeoliet gebonden wordt en hierdoor langzamer beschikbaar komt voor de plant en de nitrificerende bacteriën, zou dit kunnen bijdragen aan een efficiënter gebruik van stikstof en een verminderde uitspoeling. Om dit idee te onderzoeken zijn we begin 2018 in Hoorsterzwaag (Friesland) een veldexperiment gestart met het gebruik van Optizec® Zeolite. We dienden zeoliet toe op een perceel van 2,8 hectare grasland (melkveebedrijf Hoanster) op een zandbodem met een bouwvoor van circa 35 cm, een pH van 5,1 en een lutumgehalte van minder dan 1%. Het organische stofgehalte was gemiddeld 5,6% in de bouwvoor en 1,2% daaronder. De grondwaterstand varieerde van circa 50-100 cm onder maaiveld (-mv).

In het experiment pasten we op twee verschillende manieren zeoliet toe:

- 400 kg zeoliet (korrelgrootte 1-1,5 mm) per hectare eenmalig strooien op het land voor uitvoering van de eerste bemesting.
- 10 kg zeoliet (korrelgrootte 200 µm) per m³ mest toevoegen tijdens het opzuigen van de mest uit de mestput. Dit werd bij drie mest rondes uitgevoerd. Er werd mest gebruikt van pinken omdat daar, in tegenstelling tot bij de koeien, geen zeoliet wordt gestrooid in de boxen. Zie tabel 1 voor de mestanalyses.

Voor het experiment hebben we het perceel in vier stroken verdeeld (figuur 2, pag. 19) met drie meetpunten per strook voor de verschillende

behandelingen:

- Controle (geen gebruik van zeoliet),
- Zeoliet strooien op het land,
- Zeoliet toevoegen aan de mest,
- Zeoliet strooien op het land en toevoegen aan de mest.

Tijdens het groeiseizoen werden vier snedes gras gemaaid. Er werd op drie momenten bemest. De drijfmest werd geïnjecteerd met een zodebemerster en de kunstmest werd gestrooid in korrelvorm. Twee keer per maand werden monsters verzameld van het grondwater op 70 centimeter diepte (drie replica's per behandeling). Daarnaast hebben we bodem- en gewasanalyses uitgevoerd.

Effect op de nitraatuitspoeling

De nitraatconcentraties in het ondiepe grondwater verschillen tussen de behandelingen (figuur 3, pag. 19). De concentraties in de controlebehandeling zijn significant hoger dan in de verschillende zeolietbehandelingen, vooral in het najaar. Vanaf eind oktober lopen de concentraties in de controlebehandeling op tot ongeveer 2500 µmol/l (bijna 150 mg/l). De gemiddelde nitraatconcentratie is in deze periode 1541 µmol/l (96 mg/l). Ook in de zeolietbehandelingen zijn de concentraties in het najaar hoger dan in de voorafgaande maanden, maar op geen enkel moment komen hier de concentraties boven de grenswaarde van 50 mg/l uit. De gemiddelde nitraatconcentratie in de zeolietbehandelingen is in het najaar 296 µmol/l (18 mg/l). Dit is een reductie van 81% ten opzichte van de controlebehandeling. Voor aanvang van het experiment (voor de eerste bemesting) waren de nitraatconcentraties in het ondiepe grondwater in het gehele perceel zeer laag (<50 µmol/l = <3,1 mg/l). Nederland heeft een neerslagoverschot van 300 mm per jaar. Nitraatuitspoeling komt vooral voor wanneer dit neerslagoverschot er voor zorgt dat het mobiele nitraat uitspoelt uit de wortelzone. Dit is vooral het geval tussen oktober en maart als de gewasopname en de gewasverdamping beperkt zijn. Nitraat dat nog na het groeiseizoen aanwezig is het bodemprofiel, of vrijkomt uit mineralisatie

en nitrificatie, kan gemakkelijk uitspoelen uit de wortelzone. Hoe minder mineraal stikstof in het profiel achterblijft aan het eind van het groeiseizoen hoe lager de uitspoeling.

In de droge zomerperiode (tweede helft van augustus en september) zijn de nitraatconcentraties in het bodemwater in het gehele perceel overwegend laag en vindt er nauwelijks nitraatuitspoeling plaats.

Tijdens het groeiseizoen is de uitspoeling van nitraat beperkt omdat er dan meestal geen sprake is van een neerslagoverschot en ook omdat de groeiende planten een groot deel van het beschikbare nitraat opnemen. In de controle zien we echter in de eerste helft van het groeiseizoen enige nitraatuitspoeling. De gemiddelde nitraatconcentratie is in deze periode 658 µmol/l (41 mg/l). Deze is dan hoger na een bemesting en lijkt ook te worden beïnvloed door hevige regenval. Het gewas kan het beschikbare nitraat blijkbaar (nog) niet volledig opnemen. De gemiddelde nitraatconcentratie in de zeolietbehandelingen is in deze periode 142 µmol/l (9 mg/l). Dit is een reductie van 78%.

Andere effecten op de grondwaterkwaliteit

Uit het experiment blijkt ook dat de fosforconcentraties in het bodemwater licht toenemen (figuur 4) ten opzichte van de controle (gemiddeld 2,1 µmol/l = 0,07 mg/l). In de zeolietbehandelingen variëren de gemiddelde P-concentraties van 3,9 µmol/l na toevoeging aan de mest, tot 5,6 µmol/l na het strooien op het land (0,12-0,17 mg/l). De streefconcentratie bedraagt 12,9 µmol/l (0,4 mg P/l). Hier blijven de concentraties overwegend onder. Het is onduidelijk wat de oorzaak is van de ongewenste verhoogde P-uitspoeling. Zeoliet is arm aan fosfor (2 mg P/kg) en waterextracties laten zien dat het onwaarschijnlijk is dat zeoliet zelf de oorzaak is van de verhoogde fosforconcentraties. Ook leidt het toedienen van zeoliet niet tot een pH stijging van de bodem. Mogelijk leiden de lagere beschikbaarheid van ammonium en/of nitraat tot een verminderde microbiële activiteit waardoor er minder fosfor wordt vastgelegd door nitrificerende (en/of denitrificerende) bacteriën of is er een interactie met een veranderde kationbeschikbaarheid.

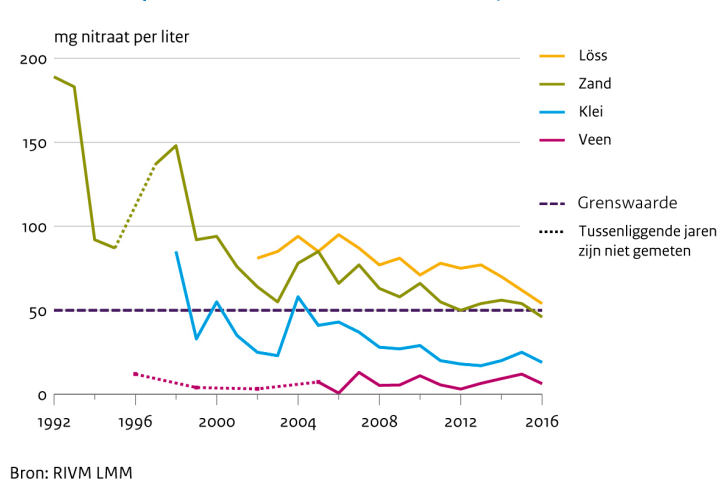
Ook de kaliumuitspoeling lijkt door de toepassing van zeoliet af te nemen. Bij de afzonderlijke toepassingen van zeoliet neemt de uitspoeling van kalium gemiddeld met 75-80% af tot (ver) onder de drinkwaternorm voor kalium (12 mg/l; 307 µmol/l) in het grondwater. Dit positieve effect zien we echter niet bij de gecombineerde zeolietbehandeling. De effecten op fosfor en kalium moeten verder uitgezocht worden.

Werkinsmechanisme

Omdat zeoliet goed oplosbare negatief geladen stoffen zoals nitraat niet kan binden, kan er geen sprake zijn van het direct binden van nitraat. Waarschijnlijk werkt de verminderde nitraatuitspoeling via de adsorptie van positief geladen ammonium aan de negatieve bindingsplaatsen van zeoliet. Hierdoor wordt nitrificatie van ammonium, dat aanwezig is in de drijfmest en kunstmest of vrijkomt bij de mineralisatie

Figuur 1. Overzicht van de nitraatuitspoeling onder verschillende typen landbouwbodems. In Noord-Brabant en Limburg (zandregio) is de gemiddelde nitraatconcentratie met 81 mg/l hoger dan in de noordelijke (34 mg/l) en centrale (44 mg/l) zandregio. Dit komt onder andere doordat er in het zuiden meer uitspoelingsgevoelige akkerbouwgewassen als maïs worden geteeld, doordat meer bodems voorkomen die gevoelig zijn voor uitspoeling van stikstof en door aanwezigheid van veel intensieve veehouderijbedrijven met veel mest en weinig grond.

Nitraat in uitspoelend water onder landbouwbedrijven



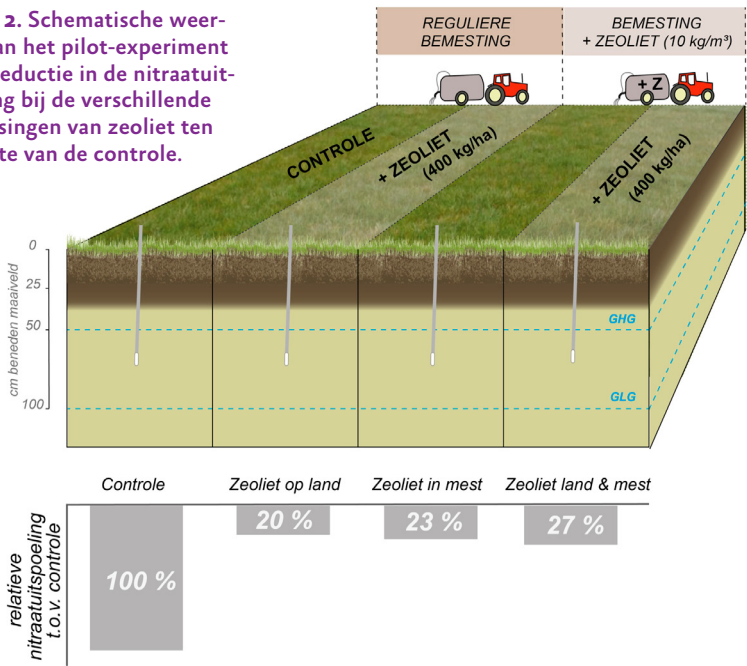
Tabel 1. Overzicht van de mestanalyses door Eurofins (enkele meting van de eerste mest-ronde).

Locaties	Zeoliet	Droge stof	C/N ratio	Stikstof	Ammoniak- stikstof	Organisch- stikstof	N-NH ₃ /N-tot ratio	Fosfaat	Kali	pH-w
		g DS/kg		g N/kg	g N-NH ₃ /kg	g N-org/kg		g P ₂ O ₅ /kg	g K ₂ O/kg	
1-6	nee	67	7	3,28	1,6	1,7	0,49	1,60	5,7	7,3
7-12	10 kg/m ³	93	8	3,18	1,4	1,8	0,44	1,56	6,0	7,5

Tabel 2. Overzicht gewasanalyses van de vier snedes, uitgevoerd door Eurofins.

Gewas	Snede	Datum	Zeoliet-behandeling	g/kg P	g/kg N	g/kg C	g/g C/N	g/kg VEM	g/kg DVE	g/kg OEB	g/kg Ruw eiwit	g/kg Suiker
1	1	06-05-18	Controle	3,3	36,8	440	12,0	951	104	38	219	119
2			Land	4,1	37,6	441	11,7	927	102	49	229	111
3			Mest	3,8	32,3	447	13,8	926	97	24	200	114
4			Land+mest	5,1	40,7	443	10,9	936	104	59	241	92
7	2	25-06-18	Controle	2,3	18,2	430	23,6	948	81	-31	129	206
8			Land	2,8	24	434	18,1	932	85	-19	145	166
9			Mest	2,3	21,5	429	20,0	930	84	-23	139	190
10			Land+mest	2,5	23,6	436	18,5	962	90	-11	157	163
11	3	20-09-18	Controle	2,7	38,8	434	11,2	891	98	50	226	50
12			Land	2,6	40,6	434	10,7	876	97	50	225	50
13			Mest	2,9	37,8	442	11,7	816	89	55	223	56
14			Land+mest	2,5	38,2	441	11,5	912	102	59	238	77
17	4	18-10-19	Controle	3,1	39,7	458	11,5	1014	108	78	250	113
18			Land	3,8	40,1	446	11,1	999	107	84	254	106
19			Mest	3,0	41,4	456	11,0	993	106	91	260	107
20			Land+mest	3,3	37,1	453	12,2	990	105	67	235	135

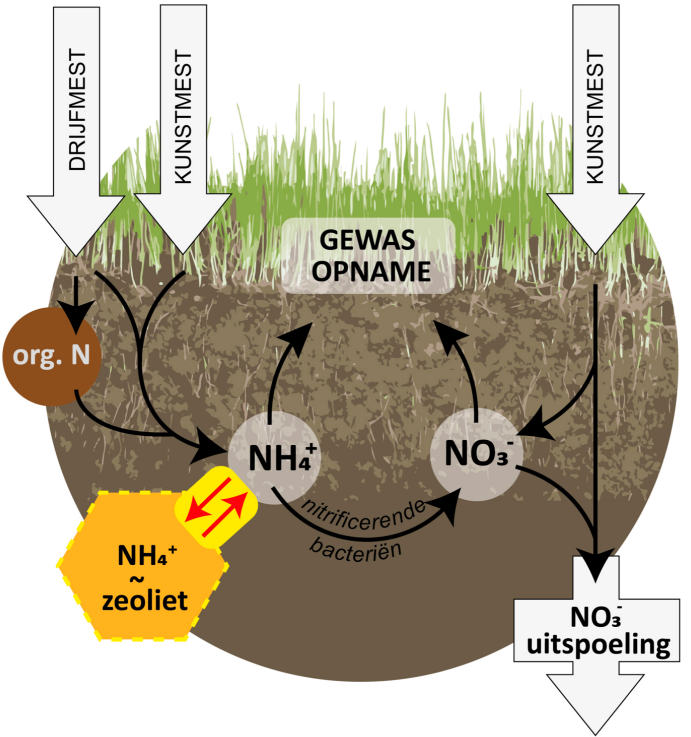
Figuur 2. Schematische weergave van het pilot-experiment en de reductie in de nitraatuitspoeling bij de verschillende toepassingen van zeoliet ten opzichte van de controle.



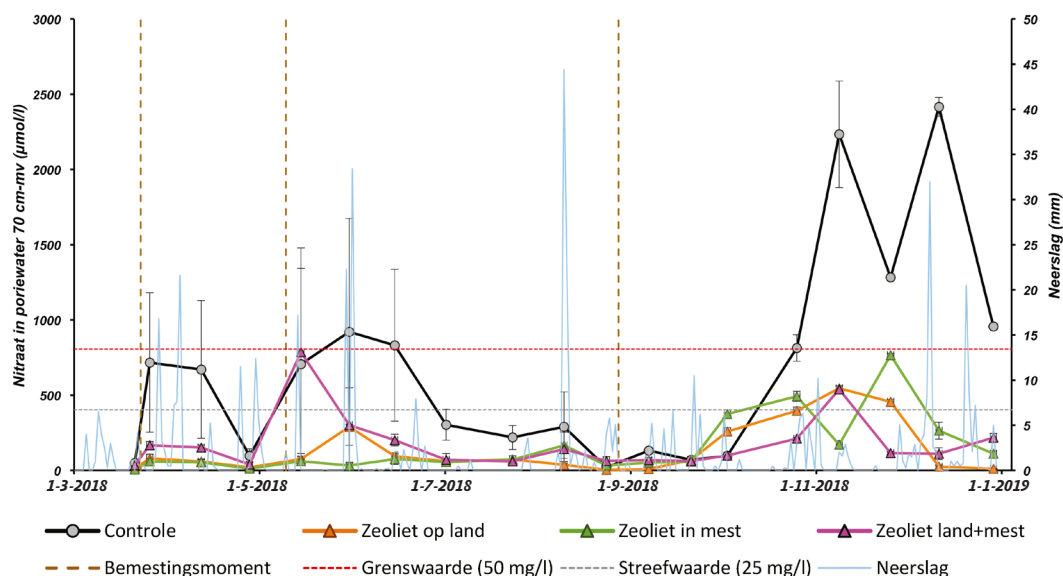
van organisch stikstof in de drijfmest, vertraagd omdat ook de beschikbaarheid van ammonium voor nitrificerende bacteriën wordt vertraagd. Het via deze ‘slow release’ vrijkomen van ammonium (figuur 5) zorgt voor een efficiënter gebruik van stikstof. Hierdoor accumuleert er minder nitraat in de wortelzone waardoor ook de uitspoeling van nitraat bij hevige regenval afneemt. De stikstof die niet uitspoelt naar het grondwater is in principe beschikbaar voor gewasopname en kan daardoor in de kringloop worden vastgehouden en leiden tot een hogere gewasopbrengst. Zeoliet kan mogelijk, door de binding van ammonium

in de drijfmest, ook de emissie van ammoniak verlagen. In ons onderzoek hebben we dit niet meegenomen. In dit experiment zijn geen duidelijke verschillen in gewaschemie gemeten (tabel 2). De tweede snede was slecht als gevolg van de droogte en is ook niet gekuuld. De gewasopbrengst hebben we niet gemeten, maar uit buitenlands onderzoek blijkt dat de toepassing van zeoliet daadwerkelijk tot een verhoogde opbrengst kan leiden.

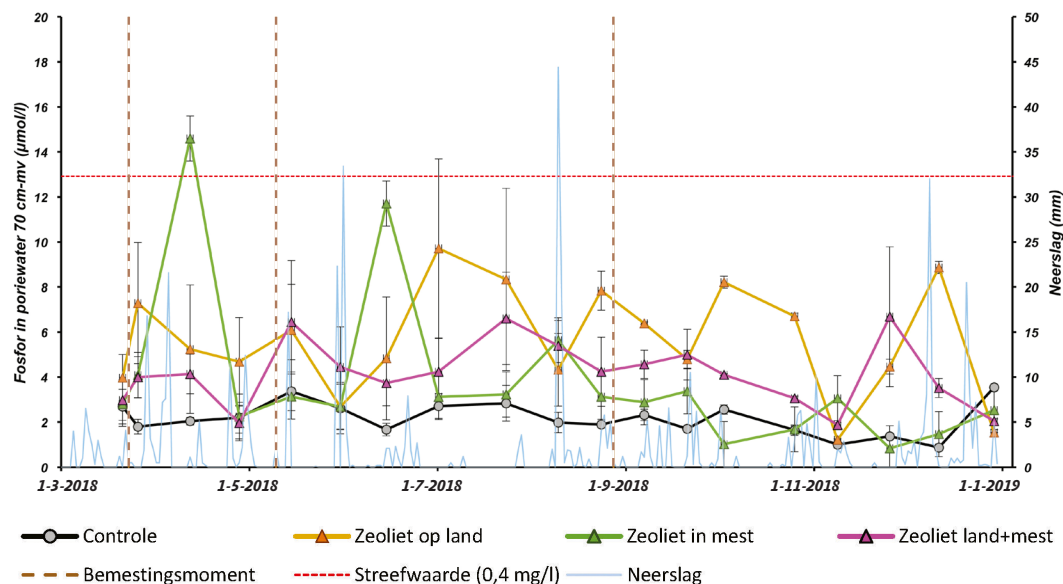
Zeoliet in de praktijk
De metingen laten zien dat het toedienen van



Figuur 5. Schematisch overzicht van het effect van zeoliet op nitraatuitspoeling uit kunstmest en/of drijfmest. Kunstmeststoffen bevatten veel stikstof dat bij KAS (kalkammonsalpeter) voor 50% uit nitraat en 50% uit ammonium bestaat. In dierlijke mest (runderdrijfmest) is 50% van het stikstof aanwezig in organische vorm terwijl 50% uit ammonium bestaat. Ook het toedienen van stikstof in de vorm van organisch stikstof en ammonium kan leiden tot nitraatuitspoeling. Organische stikstof wordt door bodemorganismen omgezet in ammonium wat door bodembacteriën wordt genitrificeerd tot nitraat.



Figuur 3. Nitraatconcentraties ($\mu\text{mol NO}_3^-/\text{l}$) in het water dat uitspoelt uit de wortelzone op 70 cm-mv (gemiddelde $\pm\text{SE}$), inclusief de neerslag (station Drachten) en de bemestingsmomenten. Bemesting 23 maart (per ha): 30 m³ drijfmest, 150 kg KAS, 218 kg Blend. Bemesting 10 mei (per ha): 20 m³ drijfmest, 75 kg KAS. Bemesting 28 augustus (per ha): 20 m³ drijfmest.



Figuur 4. Fosforconcentraties ($\mu\text{mol P}/\text{l}$) in het water dat uitspoelt uit de wortelzone op 70 cm-mv (gemiddelde $\pm\text{SE}$), inclusief de neerslag (stations Drachten) en de bemestingsmomenten. Bemesting 23 maart (per ha): 30 m³ drijfmest, 150 kg KAS, 218 kg Blend. Bemesting 10 mei (per ha): 20 m³ drijfmest, 75 kg KAS. Bemesting 28 augustus (per ha): 20 m³ drijfmest.

zeoliet, via mest en/of door het direct strooien op het land, kan leiden tot een sterke afname (73-80%) van de uitspoeling van nitraat. Het gebruik van zeoliet kan dus positief uitpakken voor zowel de (drink)water- als de natuur- en landbouwsector en de wijze waarop deze sectoren naast elkaar kunnen functioneren. Het is een relatief eenvoudige en snel toepasbare, praktische maatregel, die op korte termijn resultaten kan opleveren. Interessante gebieden om, als de werkzaamheid definitief kan worden aangetoond, zeoliet toe te passen zijn drinkwaterwingebieden en bufferzones of hydrologische intrekgebieden van kwets-

bare grondwater gevoede natuurterreinen. De kosten bedragen momenteel ongeveer €250,-/ton (1-3 mm korrelgrootte) tot €300,-/ton (200 µm korrelgrootte). Bij het strooien van bijvoorbeeld 400 kg/ha kost dit ongeveer €100,- per hectare per jaar. Dit is al terugverdiend bij een toename van de gewasopbrengst met 500 kg drogestof per hectare per jaar. Maar natuurlijk zijn de potentiële verlaging van de nitraatuitspoeling en de verlaging van de hiermee samenhangende maatschappelijke kosten al reden genoeg om de toepassing van zeoliet serieus te nemen. Zeoliet mag al toegediend worden in de landbouw. Het

FiBL (Forschungsinstitut für biologischen Landbau) te Zwitserland heeft het specifieke product OptiZec® Zeolite al goedgekeurd voor gebruik in de EKO-landbouw, dus staat dit product op de Skal input list.

Vervolgonderzoek

Omdat de behandelingen in dit experiment niet zijn herhaald, kunnen we de conclusies niet met wetenschappelijke zekerheid trekken. Aanvullende experimenten zijn nodig om de effecten van zeoliet verder te onderzoeken, uit te werken onder welke omstandigheden toepassing van zeoliet het beste werkt en hoe het gebruik kan worden ingepast in de bedrijfsvoering van de agrariër. Wij denken aan experimenten op grotere schaal op zowel grasland als bouwland, met extra aandacht voor bijvoorbeeld bodemleven, gewaskwaliteit, gewasopbrengst, nutriëntenkringlopen en de melkproductie. De optimale dosis moet worden vastgesteld net als het effect op de nitraatuitspoeling uit kunstmest versus dierlijke mest (eventueel in combinatie met nitrificatierepressoren) of in begrazings- en maaibeheer. Ook zouden we moeten weten waardoor de licht verhoogde fosforconcentraties worden veroorzaakt en hebben we aanvullende onderzoeken nodig naar de langetermijneffecten van zeoliet en de effecten op de afspoeling van nutriënten naar het oppervlaktewater of de uitspoeling van gewasbeschermingsmiddelen. Ook het effect van zeoliet-additie op de ammoniakuitstoot bij het uitrijden van dierlijke mest is interessant. Stikstofemissies naar de atmosfeer vormen een groot probleem en vormen de aanleiding voor het Programma Aanpak Stikstof (PAS). De effecten van het dagelijks strooien van zeoliet in de boxen of de toevoeging aan het voer op bijvoorbeeld de uitstoot van broeikasgassen en ammoniak verdienen eveneens aandacht.

Het blijft de vraag of zeoliet het effectieve middel is waar we naar op zoek zijn maar de proef in Hoornsterzwaag laat zien dat de toepassing van zeoliet mogelijk perspectief biedt op een fors verminderde nitraatuitspoeling uit landbouwgronden. Onderzoekcentrum B-WARE is samen met Wageningen University & Research (WUR) vervolgonderzoek aan het vormgeven.

m.vanmullekom@b-ware.eu

Het onderzoek werd gefinancierd door Onderzoekcentrum B-WARE met aanvullende bijdragen van LTO Noord Fondsen, Stichting Mesdag Zuivelfonds en BeterLand BV. Het werd uitgevoerd met medewerking van Wytske Bijstra, Bouwe Bakker en Herman de Boer.