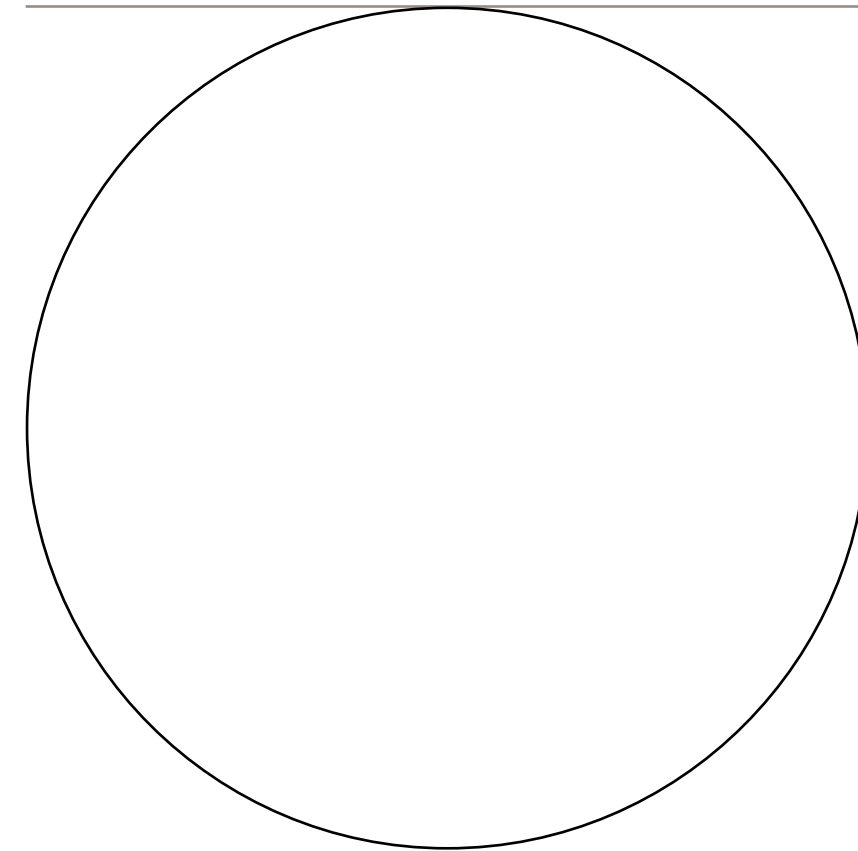


30 vragen en antwoorden over zwavel



ALTERRA

WAGENINGEN UR



30 vragen en antwoorden over zwavel

René Schils
2016



Voorwoord

Dankzij de hoge zwaveldepositie in de voorgaande eeuw was de zwavelvoorziening voor landbouwkundige productie zelden een probleem. Sinds de jaren tachtig van de vorige eeuw is de depositie uit de lucht echter fors afgenomen door de ontzwaveling van rookgassen en brandstoffen. Die daling heeft geleid tot nieuwe aandacht voor de zwavelbemesting van landbouwkundige gewassen. Tegelijkertijd komen er meer zwavelhoudende afval- en reststoffen beschikbaar die, nu of in de toekomst, als meststof of bodemverbeteraar kunnen worden toegepast. De Commissie van Deskundigen Meststoffenwet constateert dat de kennis over de mogelijke gevolgen van het gebruik van zwavelhoudende afval- en reststoffen beperkt is. Het ministerie van Economische Zaken heeft de Commissie van Deskundigen Meststoffenwet daarom gevraagd de belangrijkste vragen en antwoorden over zwavel op toegankelijke wijze te beschrijven. Deze publicatie brengt het onderwerp zwavel voor het voetlicht.

Inleiding

Zwavel is een belangrijke voedingsstof voor planten, dieren en mensen, maar is lang een ondergeschoven kindje geweest in vergelijking met stikstof en fosfor. Het gebrek aan aandacht was vooral te danken aan de "gratis" aanvoer van zwavel door de hoge uitstoot van zwaveldioxide bij de verbranding van steenkool en olie in de vorige eeuw. De zwaveldepositie zorgde zo voor een meer dan voldoende bemesting. Sinds de jaren tachtig van de vorige eeuw is de depositie in Nederland echter fors gedaald. De depositie werd zo laag dat bij sommige gewassen op lichte grondsoorten zwaveltekorten optraden. Inmiddels zijn voor alle belangrijke gewassen bemestingsadviezen opgesteld die rekening houden met de huidige lage zwaveldepositie. Momenteel komen er meer zwavelhoudende afval- en reststoffen beschikbaar die, nu of in de toekomst, als meststof of bodemverbeteraar kunnen worden toegepast. Voorbeelden zijn spuiwater, rookgasgips en mogelijk aangezuurde mest. Hierdoor ontstaan potentieel nieuwe en hogere aanvoerposten op de zwavelbalans van landbouwgronden in Nederland. Het risico van sulfaatuitspoeling naar grond- en oppervlaktewater neemt daardoor toe.

Zwavel is een element met vele gezichten. Het komt in zeer verschillende hoedanigheden voor: als opgelost sulfaat in het bodemvocht en grondwater, als het giftige waterstofsulfidegas dat uit mest kan ontsnappen of als de zeer belangrijke grondstof zwavelzuur in de chemische industrie. Deze publicatie beoogt verschillende aspecten van zwavel te beschrijven voor een brede groep lezers: ondernemers in de landbouw, beleidsmakers, voorlichters, onderzoekers, onderwijzers en studenten.

Inhoud

1	Wat is zwavel?	6
2	Wat is de biologische rol van zwavel?	8
3	Hoe ziet de globale zwavelkringloop eruit?	10
4	Hoe wordt zwavel toegepast?	12
5	Hoe ziet de zwavelbalans van de Nederlandse bodem eruit?	14
6	Waarom is de depositie van zwaveldioxide gedaald?	16
7	In welke vormen komt zwavel voor in de bodem?	18
8	Uit welke posten bestaat de zwavelbalans van een perceel?	20
9	Wat is het bemestingsadvies voor zwavel op bouwland?	22
10	Wat is het bemestingsadvies voor zwavel op gras- en maïsland?	24
11	Welke keuze is er in zwavelhoudende kunstmeststoffen?	26
12	Hoeveel zwavel zit er in dierlijke mest?	28
13	Welke gevaarlijke gassen ontsnappen uit dunne mest?	30
14	Hoeveel zwavel zit in hernieuwbare grondstoffen?	32
15	Hoe herken je zwaveltekort bij planten?	34
16	Hoe herken je zwaveltekort bij dieren?	36
17	Is een zwavelovermaat schadelijk voor planten of dieren?	38
18	Hoeveel zwavel gaat met rookgasgips naar de landbouw?	40
19	Hoeveel zwavel zit in aangezuurde mest?	42
20	Hoeveel zwavel bevat spuiwater van luchtwassers?	44
21	Hoeveel zwavel wordt gebruikt in de gewasbescherming?	46
22	Welke invloed heeft zwavel op de natuur?	48
23	Hoe komt zwavel terecht in grond- en oppervlaktewater?	50
24	Waarom is teveel zwavel in water schadelijk?	52
25	Welke normen gelden voor waterkwaliteit?	54
26	Hoe hoog zijn de sulfaatgehalten in grond- en oppervlaktewater?	56
27	Wat is de invloed van gebiedsvreemd water op sulfaatgehalten in slootwater?	58
28	Wat is het effect van onderwaterdrains op sulfaat in sloten?	60
29	In welke nieuwe materialen wordt zwavel verwerkt?	62
30	Zijn er problemen te verwachten door stijgend zwavelgebruik?	64

1

Wat is zwavel?

In zuivere vorm is zwavel een vaste, gele stof. Zwavel komt echter in veel verschillende hoedanigheden voor. Het reageert bovendien makkelijk met andere elementen. Zo ontstaat een ongekende diversiteit aan zwavelverbindingen. Zwavelzuur is de bekendste en meest gebruikte vorm.

Zwavel (S) behoort tot de meest voorkomende elementen op aarde. In zuivere vorm treffen we het aan in de nabijheid van vulkanen als een vaste, gele stof. Zwavel komt daarnaast in grote hoeveelheden voor in mineralen, zoals pyriet (ijzerdisulfide; FeS_2), gips (calciumsulfaat; CaSO_4) of als opgelost sulfaat (SO_4^{2-}) in zeewater. In poedervorm reageert zwavel gemakkelijk met zuurstof (O_2) tot bijvoorbeeld zwaveldioxide (SO_2), sulfiet (SO_3^{2-}) of sulfaat (SO_4^{2-}). Onder zuurstofloze omstandigheden worden zwavel, sulfiet en sulfaat omgezet in sulfide (S^{2-}). Deze verschillende hoedanigheden komen voort uit de oxidatietoestand van het atoom zwavel. Dat is het aantal elektronen dat een element heeft opgenomen of afgestaan. Zwavel kan de oxidatietoestanden -2, -1, 0, +4 en +6 aannemen. In zwavelzuur (H_2SO_4), de zeer veel toegepaste chemische grondstof, is dat de meest geoxideerde vorm: +6. In waterstofsulfide (H_2S), het dodelijke gas dat uit mestkelders kan ontsnappen, is dat juist de meest gereduceerde vorm: -2.

Behalve in de bovengenoemde anorganische zwavelverbindingen komt zwavel ook voor in combinatie met koolstof (C) in tal van organische stoffen. Thiolen bijvoorbeeld zijn koolstofverbindingen met een zogenaamde sulfhydryl (SH) groep. Ze staan bekend om hun sterke geur, bijvoorbeeld in knoflook en uien. Maar ook de aan aardgas toegevoegde geurstof is een thiolverbinding. Thiolen vinden we eveneens in het aminozuur cysteïne. Elementaire zwavel is bij kamertemperatuur een vaste stof, maar deze smelt al tot een vloeistof bij 113°C . Bij kamertemperatuur is zwavelzuur een vloeistof, terwijl zwaveldioxide en waterstofsulfide gasvormig zijn.

De verschillende oxidatietoestanden van zwavel, met enkele voorbeelden.

Oxidatietoestand		Voorbeeld	
-2	Sulfide	H_2S	Waterstofsulfide
		FeS	Ijzersulfide
-1	Disulfide	FeS_2	Ijzerdisulfide (Pyriet)
0	Zwavel	S	Zwavel
+4	Sulfiet	SO_2	Zwaveldioxide
		H_2SO_3	Zwavelig zuur
+6	Sulfaat	H_2SO_4	Zwavelzuur
		CaSO_4	Calciumsulfaat (Gips)

Zwavel komt in veel verschillende vormen voor. Onderstaande tabel helpt met het omrekenen tussen de verschillende eenheden. Bijvoorbeeld: uit 1 kg zwavel kan je 3,1 kg zwavelzuur maken of uit 1 kg gips haal je 0,2 kg zwavel.

	Zwavel	Zwavelzuur	Sulfaat	Gips	Pyriet	Sulfiet
Zwavel		3,1	3,0	4,3	1,9	2,5
Zwavelzuur	0,3		1,0	1,4	1,2	0,8
Sulfaat	0,3	1,0		1,4	1,3	0,8
Gips	0,2	0,7	0,7		0,9	0,6
Pyriet	0,5	0,8	0,8	1,1		0,7
Sulfiet	0,4	1,2	1,2	1,7	1,5	

2

Wat is de biologische rol van zwavel?

Zwavel is onmisbaar voor dieren, planten, bacteriën en schimmels. Het is een bouwsteen voor eiwitten, vitaminen en antioxidanten. Planten nemen zwavel vooral op in de vorm van sulfaat. Voor dieren zijn zwavelhoudende eiwitten de belangrijkste zwavelbron.

Planten nemen zwavel uit de bodem op als sulfaat (SO_4^{2-}). Na opname wordt sulfaat in stappen samen met stikstof (N) in het aminozuur cysteïne ingebouwd. Cysteïne speelt een centrale rol in de verdere zwavelstofwisseling. Zo wordt bijvoorbeeld het andere zwavelhoudende aminozuur methionine uit cysteïne gemaakt. Ongeveer 70% van de organische zwavel in planten vinden we in de eiwitten waarvan cysteïne en methionine onderdeel uitmaken. Daarnaast is cysteïne de grondstof voor de aanmaak van vitaminen, zoals thiamine (vitamine B1), het belangrijke antioxidant glutathion en sulfolipiden in bladgroen. Zwavelhoudende gassen, zoals zwaveldioxide (SO_2) en waterstofsulfide (H_2S) kunnen in beperkte mate via het blad opgenomen worden en nuttig bijdragen aan de zwavelstofwisseling in de plant. Echter, bij hogere concentraties zijn deze gassen juist giftig voor planten.



Zwavel is essentieel voor de aanmaak van bladgroenkorrels, waarin zonlicht wordt opgevangen en verwerkt.

Dieren en mensen nemen zwavel hoofdzakelijk op via voedsel in de vorm van eiwit. Zij zijn niet in staat om zelf vanuit sulfaat het aminozuur methionine aan te maken, dus moet dit via voedsel opgenomen worden. Indien cysteïne niet, of in onvoldoende mate, aanwezig is in de voeding, kan het lichaam cysteïne aanmaken uit een overmaat methionine. Net als in planten, zijn de beide zwavelhoudende aminozuren essentieel voor de aanmaak van het antioxidant glutathion.

Herkauwers kunnen ook overweg met anorganisch zwavelvormen zoals sulfaat, sulfiet (SO_3^{2-}) en sulfide (S^{2-}). Pensbacteriën kunnen deze anorganische zwavel inbouwen in microbiële eiwit.

Sommige bacteriën zijn in staat om energie te halen uit de oxidatie van zwavelverbindingen. Zij hebben daardoor geen zonlicht nodig, maar halen de energie bijvoorbeeld uit waterstofsulfide.

Kritische zwavelgehalten (% S in de droge stof) in verschillende gewassen, bij een leeftijd van 45 tot 55 dagen (Aulakh, 2003).

Gewas	Tekort	Matig	Voldoende
Tarwe, rijst, maïs	0,10 – 0,20	0,20 – 0,30	> 0,30
Sojaboon	0,10 – 0,25	0,25 – 0,40	> 0,40
Zonnebloem	0,25 – 0,35	0,35 – 0,55	> 0,55
Komkommer	0,15 – 0,45	0,45 – 0,75	> 0,75
Aardappel, bloemkool, spinazie	0,30 – 0,40	0,40 – 0,75	> 0,75

3

Hoe ziet de globale zwavelkringloop eruit?

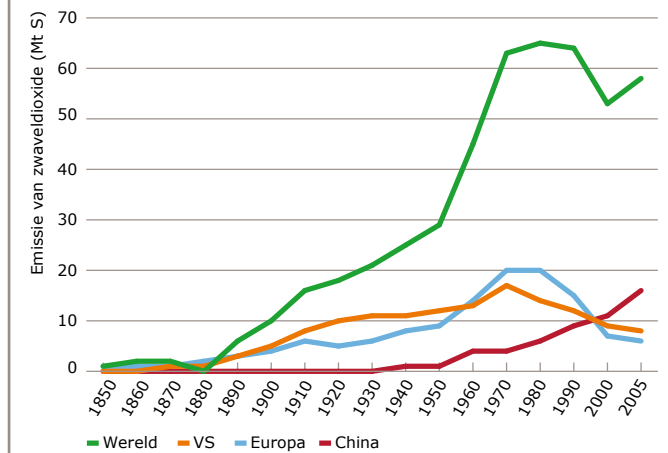
Zwavel bevindt zich vooral in de aardkorst en in oceanen. De atmosfeer bevat een minieme hoeveelheid zwavel. Dat betekent dat de zwavelgehalten in de lucht zeer gevoelig zijn voor veranderingen in de uitstoot van zwavel. Sinds de industriële revolutie is de invloed van de mens op de zwaveluitstoot groter dan die van de natuur.

Zwavel is in overvloed aanwezig op aarde. De grote zwavelreservoirs zijn de aardkorst, het zeewater en afzettingen op de zeebodem. Samen zijn zij goed voor ongeveer 25 miljard megaton zwavel (een megaton is een miljard kg). Daarbij vallen de andere zwavelreservoirs in het niet. Levende mensen, dieren en planten bevatten naar schatting 0,3 miljoen megaton zwavel. De atmosfeer bevat slechts 5 megaton zwavel. Dat betekent dat relatief kleine veranderingen in de zwavelbalans van de aardkorst en oceanen tot een relatief grote verandering van het zwavelgehalte van de atmosfeer kunnen leiden.

Voor het begin van de industriële revolutie, zo'n 250 jaar geleden, waren vulkaanuitbarstingen en emissies uit zeewater de belangrijkste processen waarmee zwavel in de atmosfeer terecht kwam. Vanaf het midden van de achttiende eeuw nam de verbranding van fossiele brandstoffen, zoals steenkool, olie en gas, gestaag toe. De hoeveelheid zwavel die met deze menselijke activiteiten in de atmosfeer kwam, overtrof al snel de natuurlijke uitstoot naar de atmosfeer. Op het hoogtepunt, rond 1970, bedroeg de uitstoot van zwavel ongeveer 65 megaton per jaar. Ter vergelijking: vulkanen stoten jaarlijks ongeveer 9 megaton zwavel uit en via emissies uit zeewater komt jaarlijks 4 megaton zwavel in de atmosfeer. De atmosferische zwavel slaat in de vorm van natte of droge neerslag weer neer op water of land.

Sinds de jaren zeventig van de vorige eeuw is de uitstoot van zwavel naar de atmosfeer fors verminderd door ontzwaveling van de verbrandingsgassen en ontzwaveling van de brandstoffen zelf. Door deze ontwikkeling is ook de winning van zwavel voor de industrie geheel verschoven. In het verleden werd zwavel hoofdzakelijk gewonnen door mijnbouw. Tegenwoordig is dat nauwelijks meer nodig, omdat er meer dan voldoende zwavel beschikbaar is uit ontzwavelingsinstallaties.

De ontwikkeling van de emissies van zwaveldioxide (SO_2) door menselijk handelen, uitgedrukt in Megaton zwavel (S) per jaar. In Europa en de Verenigde Staten steeg de emissie vanaf het eind van de negentiende eeuw en daalt de emissie vanaf de jaren tachtig van de vorige eeuw. In China neemt de emissie gestaag toe vanaf het eind van de Tweede Wereldoorlog (Smith et al., 2011).



Door de ontzwaveling van fossiele brandstoffen en verbrandingsgassen komt er steeds meer zwavel beschikbaar voor de industrie. Een deel van de zwavel wordt geproduceerd bij de ontzwaveling van gas en olie op zeer afgelegen locaties in Canada. Transport en export zijn duurder dan opslag, waardoor lokaal enorme zwavelbergen zijn ontstaan.

4

Hoe wordt zwavel toegepast?

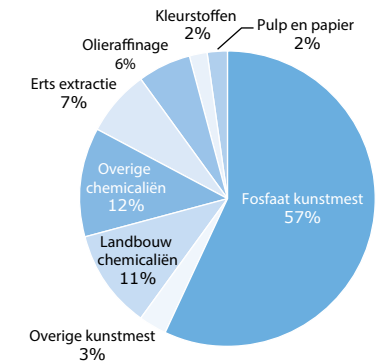
Zwavel wordt al duizenden jaren lang op uiteenlopende manieren gebruikt. Elementaire zwavel en zwavelzuur zijn de meest gebruikte zwavelvormen. Zwavelzuur is essentieel voor de productie van fosfaatkunstmest.

De eerste toepassingen van zwavel, zo'n 4000 jaar geleden, waren hoofdzakelijk religieus en ceremonieel van aard. De eerste praktische toepassingen waren het bleken van katoen met zwaveldioxide en het gebruik van zwavel in vuurwerk en explosieven. In de negende eeuw vonden de Chinezen de lucifer uit: staafjes dennenhout werden geïmpregneerd met zwavel en werden daarom ook wel zwavelstokjes genoemd. Moderne, milieuvriendelijker lucifers bevatten geen zwavel meer.

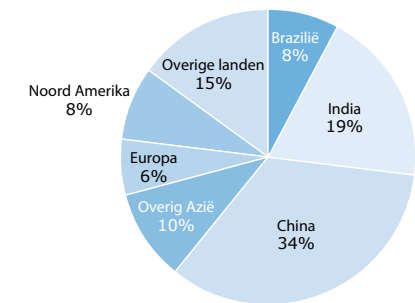
De huidige zwavelproductie is vrijwel volledig afkomstig van diverse ontzwavelingsprocessen van gas, olie en teerzanden. Momenteel verbruiken we wereldwijd jaarlijks bijna 70 megaton zwavel. Van het vandaag de dag geproduceerde zwavel wordt ongeveer 80 tot 90% gebruikt voor de productie van zwavelzuur (H_2SO_4), de meest gebruikte chemische grondstof in de industrie. Verreweg de belangrijkste toepassing van zwavelzuur is de productie van kunstmest. Meer dan de helft van het zwavelzuur gaat naar de productie van fosfaatkunstmest. Het wordt gebruikt om fosfaat vrij te maken uit slecht oplosbare calciumfosfaatverbindingen die voorkomen in fosfaatertsen. Andere belangrijke toepassingen zijn de productie van nylons, pigmenten, explosieven, accu's, gewasbeschermingsmiddelen en de winning van metalen uit ertsen. De lijst van kleinere toepassingen is vrijwel oneindig.

Naast zwavelzuur wordt de rest van de zwavelproductie afgezet als elementaire zwavel. Deze zwavelvorm wordt veel gebruikt in de pulp- en papierindustrie en voor het vulkaniseren van rubber. De stabiliserende zwavelbruggen, zoals die ook in eiwitten voorkomen, zorgen in rubber voor een bruikbaar product.

Gebruik van zwavelzuur in 2009 (The Sulphur Institute)



Meer dan de helft van de zwavelzuur wordt gebruikt voor de productie van fosfaatkunstmest. China en India zijn momenteel de grootste afnemers van fosfaatkunstmest (The Sulphur Institute).



5

Hoe ziet de zwavelbalans van de Nederlandse bodem eruit?

In de afgelopen 35 jaar nam de jaarlijkse zwaveldepositie af van ongeveer 80 tot 15 kg per ha cultuurgrond. De aanvoer via dierlijke mest en kunstmest ligt momenteel rond de 25 kg per ha en is ongeveer gelijk aan de gewasopname. Het gemiddelde zwaveloverschot was in de periode tussen 2008 en 2012 ongeveer 14 kg per ha.

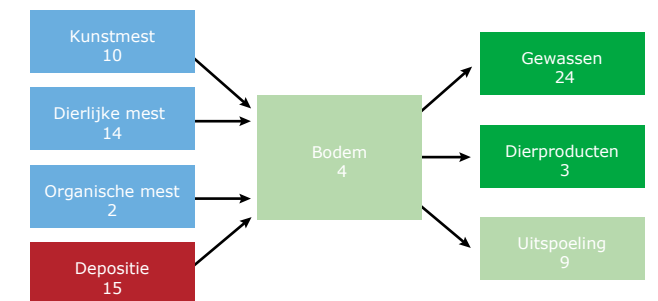
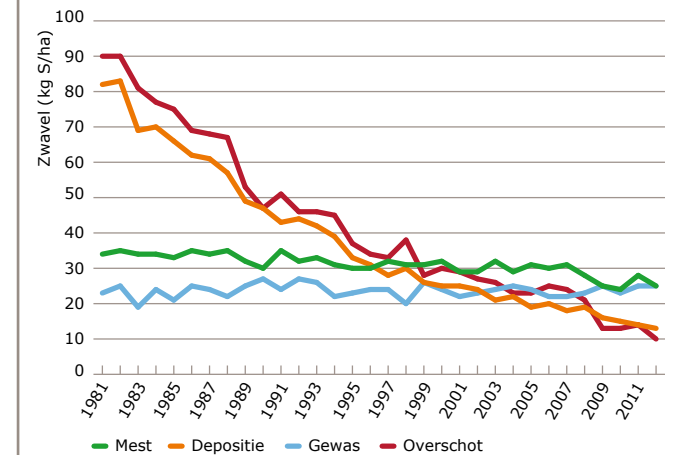
Meststoffen en neerslag uit de lucht (atmosferische depositie) zijn momenteel de belangrijkste aanvoerposten van zwavel. Daarnaast zijn er talrijke kleinere bronnen, zoals beregening, kwelwater, slootbagger en gewasbeschermingsmiddelen.

De jaarlijkse zwavelaanvoer via dierlijke mest bedraagt ongeveer 14 kg per ha cultuurgrond. Weidemest van grazende runderen en uitgereden dunne runder- en varkensmest zijn de belangrijkste bronnen. De aanvoer met kunstmest bedraagt ongeveer 10 kg per ha. Zwavel komt in meer dan honderd verschillende soorten kunstmest voor. Ammoniumsulfaten zijn het bekendst, maar zwavel tref je ook aan in sommige fosfaatmeststoffen en NPK-meststoffen. Compost en andere bodemverbeteraars bevatten eveneens zwavel, maar de totale aanvoer langs deze weg is klein. De aanvoer via meststoffen vertoont kleine jaarlijkse schommelingen, maar is over de jaren heen vrij stabiel.

Jarenlang was de atmosferische depositie van zwaveldioxide (SO₂) de belangrijkste aanvoerpost van zwavel. Zwaveldioxide komt vrij bij de verbranding van steenkool en olie. Vanaf de jaren tachtig in de vorige eeuw zijn echter maatregelen genomen die de uitstoot van zwaveldioxide fors hebben verlaagd: van 80 kg S per ha cultuurgrond in 1980 tot de recente waarden van 15 kg S per ha. De afvoer van zwavel vindt hoofdzakelijk plaats via de oogst van gewassen. Jaarlijks wordt daarmee bijna 25 kg per ha afgevoerd. De afvoer via dierlijke producten zoals melk, vlees en wol bedraagt gemiddeld slechts 3 kg per ha per jaar.

Het verschil tussen aanvoer en afvoer – het overschot – ligt momenteel rond de 14 kg zwavel per ha cultuurland. Een deel van het overschot spoelt in de vorm van wateroplosbare sulfaten uit naar het grondwater; naar schatting 9 kg zwavel per ha. Het andere deel bestaat uit organische zwavelverbindingen die zich ophopen in de bodem.

Historisch overzicht van de belangrijkste aanvoer- en afvoerposten voor zwavel (kg S per ha cultuurgrond). Mest is de totale aanvoer uit kunstmest, dierlijke mest en overige organische meststoffen (Ehlert en Chardon, 2014).



Huidige bodembalans van zwavel; jaarlijks gemiddelde tussen 2008–2012 (kg S per ha cultuurgrond). Dit is een nationaal gemiddelde; lokaal kunnen er grote verschillen zijn (Ehlert en Chardon, 2014).

6

Waarom is de depositie van zwaveldioxide gedaald?

De emissie en de depositie van zwaveldioxide zijn afgenomen door de ontzwaveling van rookgassen en door verwijderen van zwavel uit producten van olieraffinage. Het overstappen van zwavelrijke steenkool op aardgas en kernenergie leverde ook een bijdrage aan de daling.

Vanaf het pre-industriële tijdperk tot het midden van de vorige eeuw nam het gebruik van steenkool en olie gestaag toe. Daarmee steeg ook de uitstoot van zwaveldioxide (SO₂). Na een dip in de Tweede Wereldoorlog volgt in de westerse wereld een zeer snelle stijging van de emissies.

In de jaren zeventig van de vorige eeuw groeide in Europa het besef van het grensoverschrijdende karakter van luchtvervuiling. Om de emissie en depositie van zwavel en andere vervuilende stoffen te verlagen, was een gezamenlijke internationale aanpak noodzakelijk. In 1979 is daarom de *United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)* opgericht, met zo'n vijftig leden. Sinds de oprichting zijn verschillende afspraken gemaakt. In eerste instantie waren dat generieke reductiedoelstellingen. Later zijn de doelstellingen meer effectgericht gemaakt. Daarbij worden de reductiedoelstellingen afhankelijk gemaakt van de mogelijke schade die de emissies veroorzaken. De *National Emission Ceilings (NEC) Directive* regelt de emissieplafonds voor Europese lidstaten.

Zwaveldeposities dragen bij aan de verzuring van bodems en zoetwaterecosystemen en zijn schadelijk voor de gezondheid. Als "positieve" effecten dragen ze bij aan de zwavelbemesting van planten en maskeren ze de effecten van broeikasgassen omdat ze inkomende zonnestraling gedeeltelijk terugkaatsen. Tegenwoordig is de aandacht rondom zwavel verschoven van het zure-regeneffect naar de klimaat- en gezondheidseffecten, met name door zwaveldeeltjes in de vorm van fijnstof.

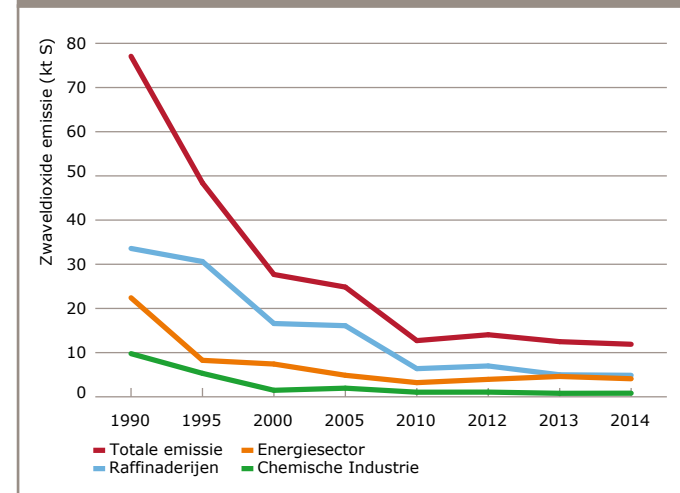
De emissie nam af door de ontzwaveling van rookgassen, vooral in energiecentrales, het overstappen van zwavelrijke steenkool op aardgas of kernenergie, en door verwijderen van zwavel uit producten van olieraffinage.

Ondanks de economische groei is de emissie gedaald tot het niveau van het midden van de vorige eeuw.



De spectaculaire afname van de zwaveldioxide-emissies is vooral een gevolg van de ontzwaveling van fossiele brandstoffen.

Zwavel-emissies in Nederland, exclusief verkeer en vervoer, in de periode 1990–2014. (Emissieregistratie, 2015)



7

In welke vormen komt zwavel voor in de bodem?

De totale zwavelvoorraad in de bodem is vooral afhankelijk van de aanwezigheid van organische stof en pyriet. Slechts een klein deel is aanwezig in de vorm van sulfaat, dat direct opneembaar is door planten.

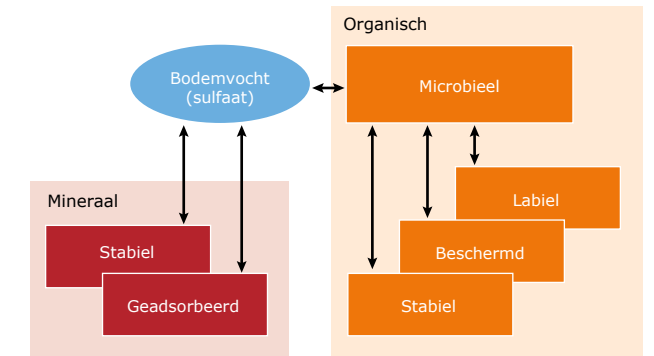
De totale hoeveelheid zwavel in de bouwvoor hangt af van de grondsoort, het landgebruik en de bemesting. Daarnaast speelt de aanwezigheid van pyriet (FeS_2 ; ijzerdisulfide) een belangrijke rol. Doorgaans ligt de totale zwavelvoorraad in de orde van enkele duizenden kg per ha.

Zeeklei en veen kunnen van nature pyriet bevatten. Als pyriet in contact komt met zuurstof, bijvoorbeeld door ontwatering of verdroging, wordt het afgebroken en komt zwavel vrij. Ook het contact met nitraat-houdend grondwater stimuleert de afbraak van pyriet.

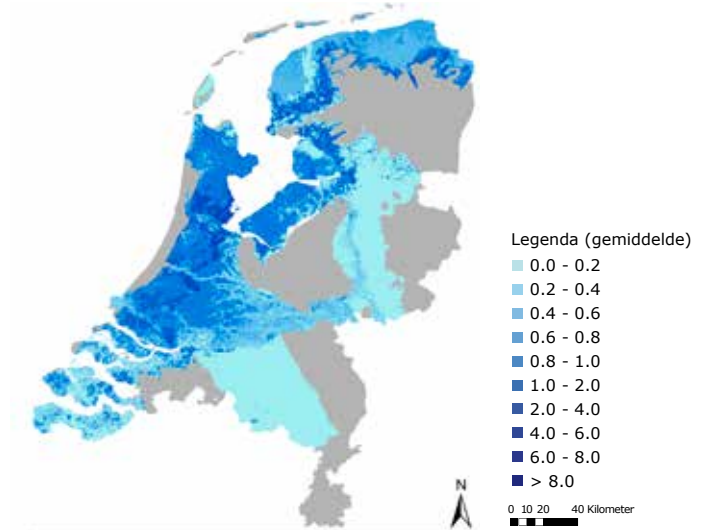
In bodems zonder pyriet komt het overgrote deel van de zwavelvoorraad voor in de organische stof. Die hoeveelheid zwavel is daarom sterk gekoppeld aan de totale hoeveelheid koolstof en stikstof. De organische zwavelverbindingen komen voor in bodemorganismen en dode organische stof. De variatie aan organische zwavelverbindingen is enorm groot, maar er zijn twee dominante groepen: de sulfaatesters (C-O-S) en zwavelkoolstofverbindingen (C-S).

Slechts een zeer klein deel van de totale zwavelvoorraad komt voor als sulfaat, de belangrijkste zwavelbron voor planten. Meestal is sulfaat opgelost in het bodemvocht of geadsorbeerd aan ijzer- en aluminiumhydroxides. In kalkrijke gronden kan het echter ook voorkomen als onopgelost calciumsulfaat. De hoeveelheid sulfaat in het bodemvocht ligt in de orde van enkele tientallen microgram per liter. De concentratie is zeer variabel en afhankelijk van de balans tussen opname door de wortels, mineralisatie, immobilisatie, adsorptie en desorptie. De hoeveelheid zwavel die beschikbaar is voor planten bestaat vooral uit sulfaat, maar daarnaast is ook de zwavel in de microbiële biomassa en labiele organische stof relatief snel beschikbaar. Beschermden en stabiele organische stof breekt slechts langzaam af. Er bestaan verschillende analysemethoden die een maat zijn voor de

beschikbaarheid van zwavel. Methoden waarbij gebruik wordt gemaakt van water of calciumchloride (CaCl_2) zijn een maat voor de snel beschikbare zwavel.



De zwavelkringloop van de bodem en de verschillende vormen waarin zwavel in de bodem voorkomt.



Het pyrietgehalte (%) in de ondiepe ondergrond (Van Kempen en Griffioen, 2011).

8

Uit welke posten bestaat de zwavelbalans van een perceel?

De zwavelbalans van een perceel is de basis voor het bemestingsadvies. De balans houdt rekening met het geteelde gewas, de bodemvoorraad en de aanvoer via depositie en mineralisatie.

De zwavelbalans wordt gebruikt voor de bemestingsadviezen van akkerbouwgewassen. De aanvoerposten van de balans zijn depositie, de bodemvoorraad minerale zwavel (S_{min}) en organische zwavel (zwavel-leverend vermogen van de bodem: SLV), beregeningswater en capillaire nalevering uit diepere bodemlagen. De afvoerposten van de balans zijn de oogst van het geteelde gewas en de uitspoeling.

De zwaveldepositie ligt rond de 15 kg zwavel per ha per jaar. Gedurende het groeiseizoen van ongeveer 5 maanden is de bijdrage van de depositie dus circa 6 kg per ha. Er is echter enig regionaal verschil. In het noorden van Nederland is de depositie gedurende het groeiseizoen maar 3 kg per ha, terwijl dat in het zuidwesten ruim 8 kg per ha is vanwege de grotere industriële activiteit en de zeescheepvaart.

De bodemvoorraad aan minerale zwavel aan het begin van het groeiseizoen is afhankelijk van de grondsoort. Op zand, löss en klei is de voorraad ongeveer 10 tot 15 kg zwavel in de laag van 0–30 cm. Bij klei-op-veen ligt dat rond de 50 kg per ha.

Het zwavel-leverend vermogen (SLV) geeft weer hoeveel zwavel er tijdens het groeiseizoen vrijkomt uit de afbraak van organische stof. Het zwavel-leverend vermogen wordt berekend uit het gemeten zwaveltotaalgehalte van de bodem. Indien dat niet beschikbaar is, kan ook een regionale schatting van SLV gebruikt worden. De SLV loopt uiteen van 10 tot 45 kg per ha. Doorgaans is de SLV relatief laag op zand en löss en relatief hoog op veen. Op klei is de variatie groter.

De aanvoer via capillaire opstijging uit het grondwater is vooral van belang voor gebieden met een hoge grondwaterstand en een hoog sulfaatgehalte in het water. Dat zijn met name de westelijke klei en klei-op-veen-gebieden,

waar de aanvoer op 20 kg S per ha wordt verondersteld. De aanvoer via berekening is uiteraard zeer specifiek per situatie. In gebieden met hoge sulfaatgehalten in het grond- of oppervlaktewater kan deze aanvoerpost relevant zijn.

De uitspoeling wordt in het groeiseizoen op nul kg vastgesteld, omdat er geen neerslagoverschot is. Helemaal zeker is dat echter niet, omdat tijdens extreem natte perioden in voorjaar en zomer sulfaat toch kan uitspoelen. De zwavelbehoefte van gewassen loopt ongeveer uiteen van 15 kg per ha voor gewassen zoals suikerbieten en pootaardappelen, tot 80 kg per ha voor sluitkool en spruitkool.

Overzicht van de zwavelbalans (kg S per ha) per regio en gewasgroep. Naarmate gewassen een hogere zwavelbehoefte hebben (vraag 9 en 10), komen tekorten vaker voor. Vanwege het hoge zwavel-leverende vermogen van de bodem, komen in het Hollands en Utrechts weidegebied nooit tekorten voor (Commissie Bemesting Akkerbouw/Vollegrondsgroententeelt).

Regio	Zwavelbehoefte van het gewas			
	Zeer hoog	Hoog	Matig	Laag
Noordelijke klei	-45	-15	5	20
Zuidwestelijke klei en rivierklei	-25	5	25	45
IJsselmeerpolders	0	30	50	65
Noordwestelijk en westelijke klei	-10	20	40	55
Oude zeeklei (droogmakerijen, Hollandse/Utrechtse weiden)	0	30	50	65
Kleiig veen (Hollandse/Utrechtse weiden)	40	70	90	105
Noordelijke en noordoostelijke zand- en dalgronden	-50	-20	0	15
Oostelijk, centraal, zuidelijke en zuidoostelijk zand	-50	-20	0	15
Löss	-45	-15	5	10

9

Wat is het bemestingsadvies voor zwavel op bouwland?

Het bemestingsadvies voor zwavel op bouwland is gebaseerd op de zwavelbalans van een perceel. De adviesgift loopt uiteen van 0 tot 55 kg S per ha. De gift is afhankelijk van de regio en de zwavelbehoefte van het gewas.

Het bemestingsadvies voor bouwland is gebaseerd op de zwavelbalans (vraag 8) van een perceel. De balans vergelijkt de aanvoer van zwavel uit bodem, water en lucht met de behoefte van het gewas. Bij een overschot op de balans is het advies om geen aanvullende zwavel uit kunstmest toe te dienen. Een tekort op de balans dient aangevuld te worden met kunstmest. Het advies loopt uiteen van 0 tot 55 kg zwavel per ha. Het advies voor akkerbouwgewassen onderscheidt negen verschillende regio's en vier gewasgroepen.

De negen regio's zijn ingedeeld op basis van de hoeveelheid zwavel die uit de verschillende bronnen wordt geleverd. De hoogste aanvoer is te vinden in de Utrechtse en Hollandse weidegebieden. De laagste aanvoer treffen we aan in de zand- en lössgebieden, maar ook in het noordelijk kleigebied.

De akkerbouwgewassen zijn op basis van de zwavelbehoefte ingedeeld in vier groepen. De zwavelbehoefte loopt op van 15 kg per ha tot 80 kg per ha per jaar. Gewassen met een hoge of zeer hoge zwavelbehoefte zijn met name de verschillende koolsoorten. In de groep van matige zwavelbehoefte vinden we enkele van de grote

teelten in Nederland, zoals granen, consumptie-aardappelen, peen en uien. Tot slot zijn er enkele gewassen met een relatief lage zwavelbehoefte, zoals suikerbieten, pootaardappelen en sla.

Het advies geeft aan hoeveel zwavel in de vorm van kunstmest moet worden toegediend. De zwavel in dierlijke mest komt pas beschikbaar voor het gewas na afbraak van de organische stof, wat vooral later in het groeiseizoen plaatsvindt. De eerstejaarswerking is laag, gemiddeld ongeveer 20%. Regelmatig gebruik van dierlijke mest draagt wel bij aan een verhoging van zwavelmineralisatie op lange termijn. Dit komt tot uiting in een hoger zwavel-leverend vermogen.

Het advies houdt geen rekening met de nalevering uit gewasresten en groenbemesters. Die wordt ingeschat op minder dan 5 kg zwavel per ha.

Het zwavelbemestingsadvies (kg S per ha) voor akkerbouwgewassen (www.handboekbodembemesting.nl)

Regio	Zwavelbehoefte van het gewas			
	Zeer hoog	Hoog	Matig	Laag
Noordelijke klei	50	20	10	0
Zuidwestelijke klei en rivierklei	25	0	0	0
IJsselmeerpolders	20	0	0	0
Noordwestelijk en westelijke klei	25	0	0	0
Oude zeeklei (droogmakerijen, Hollandse/Utrechtse weiden)	10	0	0	0
Kleilig veen (Hollandse/Utrechtse weiden)	0	0	0	0
Noordelijke en noordoostelijke zand- en dalgronden	55	25	10	0
Oostelijk, centraal, zuidelijke en zuidoostelijk zand	50	20	10	0
Löss	45	15	0	0

De zwavelbehoefte van verschillende gewassen. (www.handboekbodembemesting.nl)

Behoefte	Gewassen	Zwavelbehoefte (kg S per ha)
Zeer hoog	sluitkool, spruitkool	80
Hoog	bloemkool, Chinese kool, knolselderij, koolzaad	50
Matig	aardappel (consumptie, zetmeel), boerenkool, broccoli, granen, graszaad, peen, peulvruchten (erwt, boon) prei, snijmaïs (hoge opbrengst), uien	30
Laag	pootaardappel, sla, snijmaïs (lage opbrengst), suikerbiet, vlas	15

10

Wat is het bemestingsadvies voor zwavel op gras- en maïsland?

Het zwavel-leverend vermogen van de bodem bepaalt in belangrijke mate de hoogte van het bemestingsadvies voor gras en snijmaïs. De geadviseerde zwavelgiften zijn maximaal 40 kg per ha voor gras en 30 kg per ha voor snijmaïs. Zwaveltekorten komen vooral voor op zandgrond en wat minder op kleigrond.

Grasland neemt jaarlijks 30 tot 50 kg zwavel per ha op, afhankelijk van de opbrengst. Vooral op zandgronden kunnen tekorten voorkomen. Als die niet worden aangevuld, kan de opbrengst tot ongeveer twee ton droge stof per ha lager zijn. Op klei- en veengrond komen tekorten nauwelijks voor, al zijn ze niet helemaal uit te sluiten. Aanvullende bemesting op veengrond is niet aan te raden vanwege het risico op te hoge zwavelgehalten in het gras. Het zwaveladvies voor grasland is gebaseerd op het zwavel-leverend vermogen (SLV) van de bodem. Het advies geldt voor zandgrond, maar kan bij een geconstateerd zwaveltekort ook voor kleigrond worden gebruikt. Indien de bodem meer dan 17 kg zwavel levert, is een aanvullende gift niet nodig. Daaronder is het advies om 15 tot 40 kg per ha toe te dienen, verdeeld over de eerste en tweede snede. Zwaveltekorten kunnen soms ook in de derde of vierde snede optreden, maar de giften in het voorjaar zijn voldoende om dat te compenseren. Bij herinzaai van grasland op zandgrond wordt geadviseerd om de eerste twee sneden te bemesten met elk 15 kg zwavel per ha.

Zwavel uit dierlijke mest wordt verrekend via een verhoging van het zwavel-leverend vermogen. Aangenomen wordt dat 13 tot 20% van de zwavel in mest ten goede komt aan het zwavel-leverend vermogen. Bij een gift van 25 ton dunne rundermest komt dat overeen met ongeveer 2 tot 3 kg SLV.

Snijmaïs neemt tussen 12 en 25 kg zwavel per ha op. Tekorten komen vooral voor op zandgrond en in wat mindere mate op kleigrond. Bij zwaveltekort kan de opbrengstderiving oplopen tot bijna een halve ton droge stof per ha.

Het zwavelbemestingsadvies voor snijmaïs is gebaseerd op het zwavel-leverend vermogen en het productie-

vermogen van het perceel. Bij een lage productie, minder dan 14 ton droge stof per ha, ligt het advies tussen de 0 en 10 kg zwavel per ha. Bij hoge producties, boven de 18 ton droge stof per ha, ligt het advies tussen de 15 en 30 kg zwavel per ha.

Het zwavelbemestingsadvies (kg S per ha) voor grasland op zandgronden. (www.bemestingsadvies.nl)

SLV	1 ^e snede	2 ^e snede
<6	20	20
6-11	15	15
12-17	0	15
of	15	0
>17	0	0

Het zwavelbemestingsadvies (kg S per ha) voor snijmaïs. (www.bemestingsadvies.nl)

Productie (t ds per ha)	SLV (kg S/ha)	Adviesgift (kg S/ha)
<14	<5	10
	5-12	10
	12-20	5
	>20	0
14-18	<5	20
	5-12	20
	12-20	15
	>20	10
>18	<5	30
	5-12	25
	12-20	20
	>20	15

11

Welke keuze is er in zwavelhoudende kunstmeststoffen?

Het assortiment zwavelhoudende kunstmeststoffen is zeer breed. In de meeste gevallen gaat het om stikstof- of fosfaatmeststoffen die zwavel als nevenbestanddeel bevatten. De totale aanvoer van zwavel via kunstmest is door de jaren heen vrij stabiel.

Naarmate de zwaveldepositie sinds de jaren tachtig afnam (vraag 6), is de belangstelling voor zwavelbemesting verder toegenomen. In Nederland zijn ongeveer 120 verschillende minerale meststoffen op de markt die zwavel bevatten. In de meeste gevallen gaat het om fosfaat- of stikstofmeststoffen die zwavel als nevenbestanddeel bevatten.

Meststoffen met wateroplosbaar sulfaat zijn het effectiefst als zwavelmeststof. Dergelijk meststoffen zijn er in allerlei verschillende samenstellingen, zoals magnesiumsulfaat (kieseriet, bitterzout), kaliumsulfaat of ammoniumsulfaat. Ook in fosfaatmeststoffen is sulfaat aanwezig, in de vorm van calciumsulfaat.

Veel meststoffen zijn gecombineerde stikstof-zwavelmeststoffen, zoals ammoniumsulfaat, ammoniumsulfatsalpeter of zwavelhoudende kalkammonsalpeter en zwavelhoudend ureum. Naast de korrelvormige varianten zijn er ook vloeibare stikstof-zwavelmeststoffen met bijvoorbeeld ammoniumnitraat en ammoniumsulfaat, of ureum en ammoniumthiosulfaat. Bij het gebruik van stikstof-zwavelmeststoffen is het van groot belang om het risico op overdosering van zwavel niet uit het oog te verliezen. Het spreekt vanzelf dat het risico hierop het grootst is bij meststoffen met een kleine stikstof-zwavelverhouding.

Enkelvoudige zwavelmeststoffen, zonder enige andere voedingsstoffen, zijn zwavelzuur en elementaire zwavel. In de grote teelten worden ze nauwelijks toegepast. Beide meststoffen verzuren de bodem. Bij zwavelzuur ligt dat voor de hand, door de lage pH van de meststof. Maar ook elementaire zwavel werkt verzurend, omdat het door bacteriën in de grond wordt omgezet in oplosbare sulfaten. Ook dat proces verzurend de bodem.

Calciumsulfaat (gips) wordt wel aangeduid als een traag werkend product. Maar onder praktijkomstandigheden is de oplosbaarheid van gips ruim voldoende om in de zwavelbehoefte van het gewas te voorzien. Gips wordt ook wel gebruikt om de calciumbezetting aan het klei-humus-complex te vergroten. De benodigde gift hiervoor overstijgt echter ruimschoots de zwavelbehoefte van het gewas.

Samenstelling van zwavelhoudende kunstmeststoffen.
(Ehlerl en Chardon, 2014)

Hoofdbestanddeel	Meststof	Zwavel (% SO ₃)
Stikstof	Ammoniumsulfaat	60
	Ammonsulfatsalpeter	35-40
	Ammoniumnitraat met zwavel	15
	Zwavel-omhulde ureum	25
Fosfor	Superfosfaat	23
	Tripelsuperfosfaat	4-5
Kalium	Kaliumsulfaat	43-45
Calcium	Gips	35-45
Magnesium	Bitterzout	14-34
	Kieseriet	50-54
	Andere vormen van magnesiumsulfaat	14-47
Zwavel	Bloem van zwavel	98
	Zwavelzuur	35-41
Mengmeststoffen	Diverse NP meststoffen	2-39
	Diverse NPK meststoffen	1-45
	K-Mg Patentkali	42

12

Hoeveel zwavel zit er in dierlijke mest?

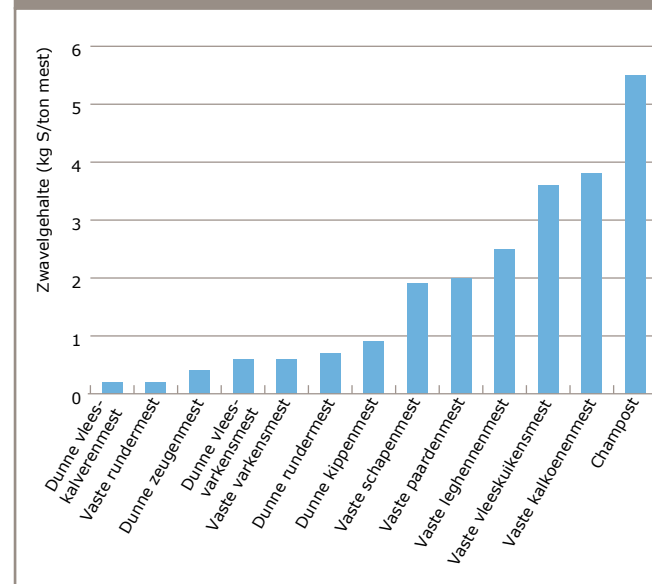
De meest gebruikte soorten dunne runder- en varkensmest bevatten tussen de 0,4 en 0,7 kg zwavel per ton mest. In het eerste jaar na toediening komt gemiddeld slechts 20% van de totale hoeveelheid zwavel beschikbaar voor planten.

Dieren krijgen zwavel vooral binnen via het voer en deels ook via sulfaathoudend drinkwater. Zwavel is een belangrijk bestanddeel van eiwitten, in het bijzonder van de aminozuren methionine en cysteine (vraag 2). Bij de rantsoensamenstelling van varkens en kippen wordt veel aandacht besteed aan de beschikbaarheid van methionine en cysteine, omdat ze beperkend kunnen zijn voor de groei. Bij herkauwers knelt de beschikbaarheid van zwavel wat minder.

Dieren scheiden een deel van de opgenomen zwavel weer uit via urine en feces. Urine bevat voor het overgrote deel anorganische zwavel, die direct beschikbaar is voor opname door planten. Zwavel in feces bestaat vooral uit onverteerde componenten in organische vorm. Deze zijn niet direct beschikbaar voor de plant, maar komen in de loop van maanden tot jaren na afbraak wel beschikbaar. In het jaar van toediening is naar schatting 20% van de totale hoeveelheid zwavel beschikbaar voor de plant. Bij jaarlijks terugkerende toediening zal de totale zwavelvoorraad in de bodem langzaam opgebouwd worden en zal het zwavel-leverend vermogen (SLV) van de bodem geleidelijk aan toenemen.

De totale hoeveelheid zwavel in dierlijke mest is afhankelijk van de diersoort, het rantsoen en het type en de duur van de mestopslag. Zwavel is een belangrijke component van de organische stof, dus het is niet verwonderlijk dat de totale hoeveelheid zwavel samenhangt met het organisch stofgehalte van de mest. Daarom vinden we, binnen de soorten dunne mest, weinig zwavel in varkensmest en meer zwavel in rundermest. Bij de vaste mestsoorten speelt bovendien de mate van toevoeging van stro of ander strooisel een rol.

Totaal zwavelgehalte (kg S/ton mest) van enkele gangbare soorten dierlijke mest (www.bemestingsadvies.nl).



Zwavel in dierlijke mest heeft een lage werking in het jaar van toediening. Bij jaarlijkse toediening neemt het zwavel-leverend vermogen van de bodem wel toe.

13

Welke gevaarlijke gassen ontsnappen uit dunne mest?

Uit mestopslagen kunnen verraderlijke gassen ontsnappen. De gassen ontstaan door afbraak van organische stoffen in dunne mest. Ze zijn giftig voor mensen en dieren of zijn brandgevaarlijk. Het gevaarlijkste gas is het zeer giftige waterstofsulfide. Andere riskante gassen zijn blauwzuurgas, ammoniak, methaan en koolstofdioxide.

Bacteriën in dunne mest breken voortdurend organische stoffen af, zoals eiwitten, vetten en koolhydraten, waarbij verschillende gassen ontstaan. Die gassen komen vooral vrij als de mest in beweging komt. Bijvoorbeeld bij het mixen of overpompen van mest, maar ook bij het reinigen van mestopslagen. De meeste boeren en loonwerkers weten wel dat werken met mest een van de gevaarlijkste activiteiten op een boerenbedrijf is. Maar toch wordt de ernst van deze gevaren nog vaak onderschat. Dat komt mede doordat sommige gassen zich anders gedragen dan men verwacht. Waterstofsulfide (H_2S) en koolstofdioxide (CO_2) zijn bijvoorbeeld relatief zwaar en blijven aan de oppervlakte hangen. Daarom zijn open mestsilos net zo gevaarlijk als overkapte silos. Bovendien kunnen de gassen uit mest soms ongemerkt blijven hangen in niet geventileerde hoeken of afgesloten ruimten.

Het gevaarlijkste gas in mest is waterstofsulfide. Het is slecht oplosbaar in mest en ontsnapt daardoor gemakkelijk naar de lucht. Bij zeer lage concentraties (< 5 ppm) heeft het de bekende geur van rotte eieren. Maar bij hogere concentraties (> 100 ppm) is het praktisch reukloos omdat het de reukzenuwen verlamd. Waterstofsulfide geeft snel gezondheidsschade. Bij relatief lage concentraties (> 50 ppm) ontstaan al irritaties in de longen. Naarmate de concentraties en de duur van de blootstelling toenemen, neemt de kans op bewusteloosheid, hartritme stoornissen en ademstilstand toe.

Naast waterstofsulfide bevat mest nog andere gassen die tot onveilige situaties kunnen leiden door giftigheid of explosiegevaar. Blauwzuurgas (HCN) is bijvoorbeeld net zo giftig als waterstofsulfide. Ammoniak (NH_3) is bij heel hoge concentraties ook giftig, maar in de praktijk speelt dat nauwelijks een rol. Methaan (CH_4) is vooral riskant

vanuit het oogpunt van brandveiligheid. Koolstofdioxide (CO_2) is op zich een onschuldig gas, maar in hoge concentraties verdringt het zuurstof (O_2), vooral omdat het aan de oppervlakte blijft hangen waardoor het tot verstikking kan leiden.

Veilig werken met mest; zie ook de e-learningmodule over de gevaren van mestgassen op www.mestgassen.nl

Mest mixen in de stal

- Minimaal windkracht 2
- Zet alle staldeuren open
- Zet ongeventileerde hoeken af
- Zet dieren buiten of vast aan het voerhek
- Kom niet in de stal en houd kinderen uit de buurt
- Let op signalen zoals versufte huisdieren, vogels of muizen
- Regelmatig mixen voorkomt gasophoping in mest

Reinigen en repareren van mestopslag of mesttank

- Alleen door deskundigen, aangeliend en voorzien van perslucht en meetapparatuur
- Zorg voor een tweede persoon
- Maak duidelijke afspraken over werkwijze
- Werkzaamheden pas uitvoeren na grondige reiniging en ventilatie
- Open opslagen zijn net zo gevaarlijk

Uitrijden van mest

- Geen kinderen op het erf
- Dek grote openingen af als er geen toezicht is
- Hang bij storting en controle nooit boven het mangat

Algemeen

- Bij incidenten gaat tweede persoon nooit naar binnen, maar belt 112
- Wijs iedereen op het bedrijf regelmatig op de gevaren van mestgassen en loop de veiligheidsprocedures door

14

Hoeveel zwavel zit in hernieuwbare grondstoffen?

Het aanbod van hernieuwbare grondstoffen wordt steeds breder. Compost, digestaat van covergisting en diermeel bevatten zwavel, maar de gebruikte hoeveelheden zijn klein in vergelijking met dierlijke mest en minerale meststoffen. Daarom levert de zwavelvrucht uit deze reststoffen geen grote bijdrage aan het totaal.

Naast de reguliere meststoffen – zoals kunstmest (vraag 11) en dierlijke mest (vraag 12) – is er een breed aanbod van andere producten, zoals compost, digestaat van covergiste mest en overige meststoffen.

Compost en andere organische bodemverbetersaars hebben hoge gehalten aan organische stof, waarvan zwavel onderdeel uitmaakt. GFT-compost bevat 3,8 kg zwavel per ton en champost 5,5 kg zwavel per ton. Dat is vijf tot acht keer zoveel als in de dunne rundermest. De hoeveelheden compost die in de landbouw worden gebruikt, vallen echter in het niet bij het gebruik van dierlijke mest.

Bij de covergisting van dierlijke mest worden producten van zeer verschillende oorsprong toegevoegd als substraat om de biogasproductie te verhogen. Vaak zijn dat resten uit de voedings- en voedermiddelenindustrie, doorgaans met zwavelgehalten tot 2 kg per ton. Reststoffen uit de biodieselproductie, zoals glycerine, of uit de bio-ethanolproductie, zoals tarwegistconcentraat, kunnen veel hogere zwavelgehalten bevatten, tot wel 27 kg per ton. De hoeveelheid zwavel die uiteindelijk in digestaat aanwezig is, ligt in dezelfde orde van grootte als die van dierlijke mest of licht hoger.

Diermelen zoals hoornmeel, haarmeel en verenmeel zijn zwavelrijke organische meststoffen. Ze bevatten 14 tot 23 kg zwavel per ton, maar het totale gebruik is laag. Dat geldt ook voor overige anorganische zwavelhoudende reststoffen die als meststof gebruikt mogen worden, zoals kaliumsulfaat (K_2SO_4), dat overblijft bij de productie van biodiesel of bakkersgist.

Zuiveringsslib van rioolwaterzuiveringsinstallaties bevat zwavel, maar het meeste zuiveringsslib wordt verbrand en de as gestort. De afzet van zuiveringsslib uit rioolwater-

zuiveringsinstallaties naar landbouwgrond is mogelijk, mits er niet te veel verontreinigingen aanwezig zijn. In de praktijk wordt hier nauwelijks gebruik van gemaakt in Nederland.



Bij de covergisting van dierlijke mest worden producten van zeer verschillende oorsprong toegevoegd als substraat, soms met hoge zwavelgehalten. Omdat zwavel schadelijk is bij vergisting, wordt ijzerslib toegepast. Dat leidt tot neerslag van ijzerdisulfide. Deze stof blijft achter in het digestaat en oxideert bij toediening aan de bodem tot zwavelzuur en ijzerhydroxideverbindingen.

Gemiddelde zwavelaanvoer naar cultuurgrond in Nederland uit reststoffen en hernieuwbare grondstoffen (Ehlerl en Chardon, 2014).

	Aanvoer (kg S per ha per jaar)
Compost	1
Digestaat	0,9
Overige organische meststoffen	0,4

15

Hoe herken je zwaveltekort bij planten?

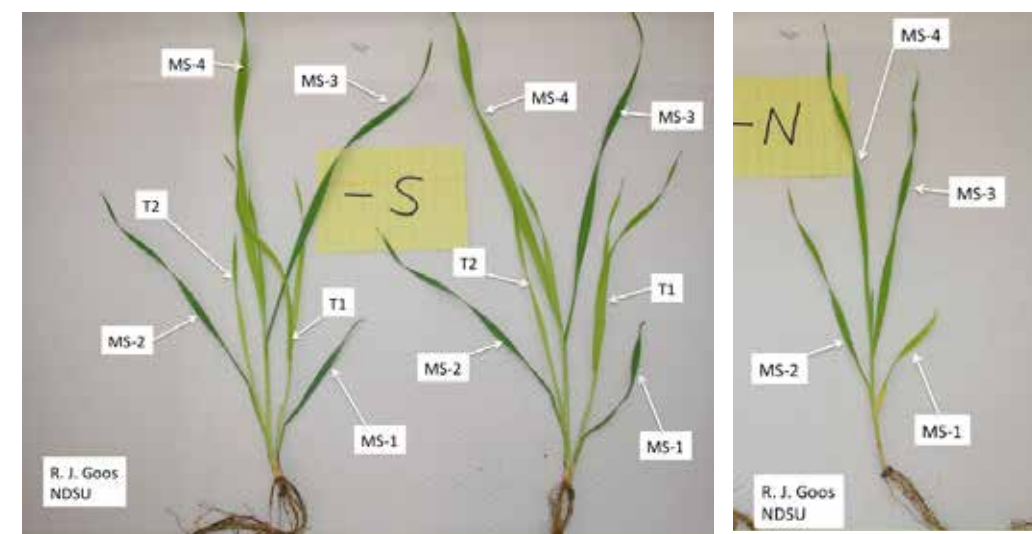
Een zwaveltekort uit zich over het algemeen in een lichtgroene of gele kleur van de jongste bladeren. In de praktijk is het onderscheid met stikstoftekort op het oog soms lastig te maken en kan aanvullend onderzoek nodig zijn. Gewassen op uitspoelingsgevoelige gronden zijn het kwetsbaarst voor zwavelgebrek.

Planten nemen zwavel hoofdzakelijk op uit sulfaat dat in het bodemvocht is opgelost (vraag 2). In de plant wordt sulfaat in verschillende stappen ingebouwd in eiwitten. Zwavel is in de plant ook noodzakelijk voor de opbouw van het bladgroen (chlorofyl). Een zwaveltekort uit zich over het algemeen in verkleuring van de jongste bladeren. Ze zijn lichtgroener dan normaal, of zelfs geel. Dat is vooral zichtbaar in de aderen van het blad. Bovendien blijven die jonge bladeren kleiner, wat resulteert in een gedrongen groei in de kop van de plant. Later verkleuren ook de oudere bladeren.

De opname en stofwisseling van zwavel en stikstof in de plant zijn nauw verstrengd. Daarom lijkt een zwaveltekort veel op een stikstoftekort. In de plant is stikstof beweeglijker dan zwavel. Daarom uit een stikstofgebrek zich juist eerst in de oudere bladeren, waarna de verkleuring zich verspreidt over de hele plant.

Naast de algemene kenmerken van zwavelgebrek kunnen bij sommige planten meer soortspecifieke verschijnselen optreden. Bij koolzaad worden de bloemen wit en is het blad misvormd. Bij koolsoorten is eerder een paarsverkleuring in de kop van de plant te zien en de vorming van lepelvormige bladeren. Bij graangewassen kan het aantal uitlopers lager zijn. In veel gevallen worden de symptomen te laat duidelijk om nog effectief te kunnen worden verholpen. Een verborgen tekort komt veel vaker voor dan een zichtbaar tekort. Ook een verborgen tekort kost opbrengst.

Bij sommige gewassen, zoals aardappelen, is zwavelgebrek op het oog lastig te zien en kan alleen bladsteeltjesonderzoek uitwijzen of er sprake is van zwavel- of stikstofgebrek. In gras is met een vers grasmonster of een kuilanalyse na te gaan of de zwavelvoorziening te krap was. Een stikstof-zwavelverhouding boven de 14 duidt bij gras op zwavelgebrek.



Zwavelgebrek (links) in vergelijking met stikstofgebrek (rechts) in jonge tarweplanten. De bladeren zijn met toenemende ouderdom weergegeven van MS-1 tot MS-4. Zwavelgebrek uit zich vooral in de jongste bladeren, terwijl de oudste bladeren nog donkergroen zijn. Bij stikstofgebrek is dat net andersom. (North Dakota State University)

16

Hoe herken je zwaveltekort bij dieren?

De kans op zwaveltekort is bij herkauwers groter dan bij varkens en pluimvee. De symptomen zijn meestal vrij algemeen, zoals slechtere groei of lagere melkproductie. Andere meer specifieke symptomen die kunnen optreden, zijn een dof haarkleed, een slechtere klauwkwiteit, overmatige speekselvorming en vochtige ogen.

Dieren nemen zwavel hoofdzakelijk op via voedsel (vraag 2) in de vorm van eiwitten, waarvan het aminozuur methionine een essentieel onderdeel uitmaakt. Voor varkens en pluimvee bevatten de voedingsadviezen aparte normen voor veel verschillende aminozuren, waaronder ook de zwavelhoudende aminozuren. Voor herkauwers gelden slechts algemene aanbevelingen voor zwavel in voer. Zij kunnen namelijk ook overweg met anorganische zwavelvormen, zoals sulfaat, sulfiet en sulfide. Pensbacteriën kunnen deze stoffen inbouwen in microbieel zwavelhoudend eiwit.

Een zwaveltekort bij herkauwers veroorzaakt een verminderde microbiële activiteit in de pens. De symptomen zijn daardoor niet specifiek, zoals een lagere voeropname. Bij jonge dieren zal groeivertraging optreden en bij melkgevende dieren zal de melkgift dalen. Andere symptomen die kunnen optreden, zijn een dof haarkleed, een slechtere klauwkwiteit, overmatige speekselvorming en vochtige ogen. Het haarkleed bevat een hoog gehalte van het zwavelhoudende aminozuur cysteïne. Het is onderdeel van het eiwit keratine dat structuur geeft aan het haar. Op biologische vleesveebedrijven kan een zwaveltekort optreden, waardoor dieren problemen kunnen krijgen met het wisselen van de wintervacht.

Het beste is om een zwaveltekort bij de teelt van het voedergewas te voorkomen; immers, een zwaveltekort in het voedergewas is niet alleen nadelig voor het dier, maar is ook beperkend voor de groei van het gewas zelf.

Zwavelbehoefte bij rundvee. Naast een N:S-verhouding van 14:1 kan als vuistregel gelden dat voor droogstaande koeien het S-gehalte van het rantsoen minstens 1 g per kg DS moet zijn. Voor melkgevende dieren dient het S-gehalte op te lopen tot circa 2 g S per kg DS. Bij een verhouding van stikstof tot zwavel in het rantsoen van 14:1 is de voorziening doorgaans voldoende. Optimaal is een N-S-verhouding tussen de 10:1 en 12:1 (CVB, 2005).

Diercategorie	Gewenst zwavelgehalte (g per kg droge stof)	Gewenste zwavelopname (g per dier per dag)
Jongvee 4–9 mnd	1,5	5,9
Jongvee 9–16 mnd	1,5	8,4
Jongvee vanaf 16 mnd	1,5	11,0
Droogstaand vee	1,5	16,5
Melkgevend (15 kg melk per dag)	1,6	27,2
Melkgevend (30 kg melk per dag)	2,0	42,0



Bij kleine herkauwers kan – bij een ruim seleniaanbod in combinatie met zwaveltekort – selenium zwavel vervangen in zwavelhoudende aminozuren. Daardoor wordt het haarkleed slechter.

17

Is een zwavel-overmaat schadelijk voor planten of dieren?

Zwavel kan de beschikbaarheid verlagen van de sporenelementen selenium, koper en molybdeen. Vooral bij dieren speelt dat een belangrijke rol. Negatieve effecten op de groei van landbouwgewassen door een overmaat aan zwavel komen zelden voor.

De wisselwerking tussen zwavel en de sporenelementen selenium (Se), koper (Cu) en molybdeen (Mo) berust op heel verschillende processen. In het geval van koper bijvoorbeeld vormt zich kopersulfide (CuS), waardoor koper minder beschikbaar is. Het is echter ook mogelijk dat koper, molybdeen en zwavel samen complexe onoplosbare verbindingen vormen. Naast koper is dan ook molybdeen minder goed beschikbaar. De interactie tussen zwavel en selenium is juist gebaseerd op hun grote chemische overeenkomst. Selenium en zwavel worden via hetzelfde mechanisme opgenomen en zijn dus elkaars concurrenten.

Directe negatieve effecten op de groei van planten door een overmaat aan zwavel komen niet vaak voor, al mag het niet helemaal worden uitgesloten. Een overmatig zwavelaanbod kan tot vroegtijdige bladval leiden. Excessieve zwavelbemesting, boven de 150 à 200 kg S per ha, kan de opbrengst van grasland verlagen.

Problemen met te veel zwavel zijn eerder te verwachten bij dieren. Het rantsoen van herkauwers mag daarom niet meer dan 4 g zwavel per kg droge stof bevatten. Een te hoge zwavelopname kan voorkomen als het voer of drinkwater veel zwavel bevat. Combinaties van eiwitrijk gras en zwavelrijk oppervlaktewater als drinkwater, zoals dat in de westelijke klei- en veengebieden voorkomt, zijn dus extra risicovol. Een overmaat aan zwavel kan schade toebrengen aan het centrale zenuwstelsel en kan tot blindheid leiden. Een overmaat aan zwavel in de vorm van sulfaat, bijvoorbeeld uit drinkwater, kan diarree tot gevolg hebben.

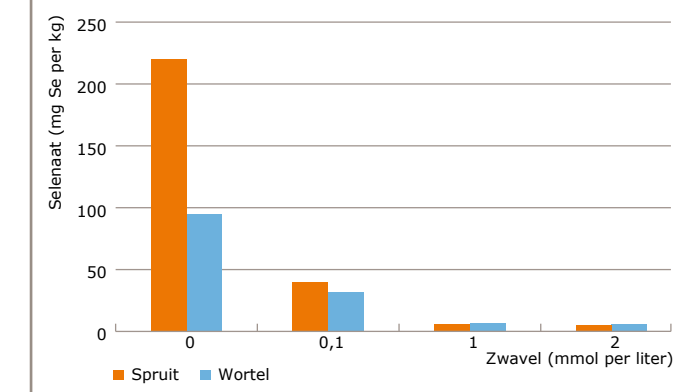
Een hoge zwavelopname heeft verder een negatief effect op de selenium- en kopervoorziening van herkauwers. Selenium maakt onderdeel uit van een enzym dat een rol speelt bij het onschadelijk maken van zuurstofradicalen en bij het functioneren van de witte bloedcellen. Dit kan

onder meer leiden tot slechte groei, verminderde weerstand, diarree, baarmoederontsteking en aan de nageboorte staan. Koper vormt het werkzame bestanddeel van een groot aantal enzymen, met name van oxidasen, die op diverse plaatsen in het lichaam van herkauwers betrokken zijn bij zeer uiteenlopende stofwisselingsprocessen. Bij een langdurig onvoldoende kopervoorziening ziet men vrijwel altijd afwijkingen aan het haarkleed.

Voor selenium wordt in Nederland een behoeftenorm voor rundvee gehanteerd van 0,10 tot 0,18 mg per kg droge stof. In het ruwvoer (periode 2011-2015) zit beduidend minder selenium, zodat aanvulling in mengvoer noodzakelijk is (Eurofins Agro).

Voersoort	Gemiddeld	Minimum	Maximum
Graskuil	0,082	0,008	1,35
Vers gras	0,066	0,008	1,53
Maïskuil	0,002	0,008	0,11

Effect van zwavelbemesting op het seleniumgehalte in de wortel en spruit van tarwe. Bij een toenemende zwavelvoorziening neemt het selenaat (SeO_4)-gehalte af (Liu et al., 2015).



18

Hoeveel zwavel gaat met rookgasgips naar de landbouw?

Rookgasgips komt vrij bij de zuivering van rookgas uit verbrandingsinstallaties die veelal fossiele brandstoffen gebruiken. Het wordt grootschalig verwerkt in bouwgips. Daarnaast wordt het in de landbouw lokaal, op jonge kleigronden, ingezet als middel om slemp te bestrijden. Exacte cijfers over het gebruik van rookgasgips in de landbouw ontbreken.

Bij de verbranding van steenkool, olie en biomassa komt zwaveldioxide (SO_2) vrij. Om de schadelijke uitstoot van zwaveldioxide te verminderen, wordt sinds de jaren tachtig het rookgas ontzwaveld. Hiervoor bestaan verschillende methoden, waarvan het gebruik van een kalkoplossing de meest toegepaste is. De rookgassen worden in contact gebracht met kalk die de zwaveloxiden bindt. Hierbij wordt in eerste instantie calciumsulfit (CaSO_3) gevormd, dat vervolgens met zuurstof (O_2) uit de lucht wordt geoxideerd tot het eindproduct gips dat voor meer dan 95% uit calciumsulfaat (CaSO_4) bestaat. De exacte samenstelling is onder andere afhankelijk van het type brandstof en de ontzwavelingstechniek.

Rookgasgips wordt onder verschillende namen aangeboden, zoals ro-gips, milieugips, ecogips. De grootste afzetmarkten voor rookgasgips zijn te vinden in de bouw (de bekende gipsplaten). Een klein deel, waarschijnlijk in de orde van enkele procenten, gaat naar de landbouw. Exacte cijfers hierover ontbreken, omdat de afzet naar de landbouw niet geregistreerd wordt.

Calcium (Ca) van gips heeft een positief effect op de structuur en bewerkbaarheid van klei- en zavelgronden. De hoeveelheid gips die hiervoor wordt gebruikt, is onder meer afhankelijk van de grondsoort. Bij een gift van 1 ton zuiver gips per ha wordt 200 kg zwavel toegediend, wat al ver boven de gewasbehoefte ligt. Een alternatief is het gebruik van kalkmeststoffen die ook de pH van de bodem verhogen.

Op jonge kleigronden worden soms nog hogere giften aan gips toegepast om slemp door regenwormen te bestrijden.

Vooraf in de Flevopolder heeft dit aspect aandacht vanwege problemen bij de oogst van aardappelen. Slemp leidt tot kluiten die bij oogsten van hakvruchten meer tarra geeft. De aanbeveling is dan om tussen de 2,5 en 10 ton gips per ha toe te dienen. Dat komt overeen met een zwavelaanvoer van 500 tot 2000 kg per ha. Dergelijke hoeveelheden overtreffen de gewasbehoefte in extreme mate.



Kluitvorming door regenwormen wordt sinds het begin van de jaren negentig waargenomen in de Flevopolder. Het komt vooral voor op percelen met meerjarig grasland als voorvrucht. Binnen akkerbouwrotaties beperkt het probleem zich tot plekken met, voor akkerbouwbegrippen, opvallend hoge aantallen regenwormen. Kluiten veroorzaakt door de activiteit van regenwormen zijn minder compact dan structuurkluiten. Bovendien zijn structuurkluiten reeds in het voorjaar aanwezig.

19

Hoeveel zwavel zit in aangezuurde mest?

Zwavelzuur wordt soms aan dunne mest toegevoegd om ammoniakemissie uit mest te beperken. De benodigde hoeveelheid zwavelzuur is afhankelijk van de mestsamenstelling, de gewenste zuurgraad van de mest en het moment van aanzuren in samenhang met het tijdstip van uitrijden.

Aanzuren van mest is een methode om de ammoniakverliezen te beperken. De toevoeging van zuur aan mest zorgt ervoor dat ammonium (NH_4^+) in oplossing blijft en niet als ammoniak (NH_3) vervluchtigt. Het aanzuren kan met verschillende zuren worden uitgevoerd, zoals salpeterzuur (HNO_3), fosforzuur (H_3PO_4) en zwavelzuur (H_2SO_4). Maar ook organische zuren zoals mierenzuur of azijnzuur komen in aanmerking. Toevoeging van gemakkelijk afbreekbare organische stof, zoals zetmeel of cellulose, leidt ook tot zuurvorming in de mest. Momenteel gaat de aandacht vooral uit naar zwavelzuur, ook al is deze methode in Nederland niet erkend als emissiearme toedieningstechniek. In Denemarken wordt het op vrij grote schaal toegepast.

De benodigde hoeveelheid zwavelzuur is afhankelijk van de samenstelling van de mest, de gewenste zuurgraad en het moment van aanzuren in samenhang met het tijdstip van uitrijden. Daarnaast speelt het zuurbufferend vermogen van de bodem een rol bij de toediening van de aangezuurde mest. Hoe meer de mest wordt aangezuurd, hoe lager de ammoniakvervluchtiging. Als dunne rundmest bijvoorbeeld wordt aangezuurd tot een pH van 5,5, dan is de totale ammoniakreductie uit de stal, de opslag en bij toediening 55 tot 65%. Als de pH tot 6,0 wordt aangezuurd, is de reductie slechts 35 tot 45%.

Hogere gehalten aan ammoniumstikstof en bicarbonaten in de mest verhogen de zuurbehoefte. Die gehalten zijn afhankelijk van de diersoort, het eiwitgehalte van het rantsoen en de ouderdom van de mest. Stikstofarme en bicarbonaatarme mest vragen relatief weinig zuur. Rundmest vraagt daardoor minder zuur dan varkensmest. Met aanzuren in de stal wordt de ammoniakemissie in de hele keten, van huisvesting tot toediening, verlaagd. Dat vergt echter meer zuur dan bij aanzuren rond het moment van mesttoediening. Bij aanzuren rond het moment van uitrijden, hoeft namelijk alleen de zuurgraad

van de vloeistoffase verlaagd te worden en hoeft geen rekening gehouden te worden met – traag verlopende – bufferende effecten van de vaste fase van mest.

Indien dunne rundmest in de stal wordt aangezuurd tot een pH van 5,5, wordt gemiddeld ongeveer 5 kg sulfaat per ton toegevoegd. Dat komt overeen met 1,7 kg zwavel per ton. Bij een gebruiksnorm van 170 kg N per ha neemt de zwavelaanvoer dan toe met 70 kg per ha. Bij derogatie tot 230 kg N per ha is de zwavelaanvoer navenant hoger. Aanzuren van dierlijke mest met zwavelzuur draagt dus potentieel bij aan een aanzienlijke toename van de zwavelbelasting van de bodem. Mede hierom wordt momenteel onderzocht of alternatieven zoals organische zuren een haalbare oplossing zijn.

In tegenstelling tot Nederland, is aanzuren met zwavelzuur in Denemarken wel toegestaan als reguliere emissiearme toedieningstechniek. Naar schatting 20% van de mest wordt daar aangezuurd. De meest toegepaste methoden zijn aanzuren kort voor de toediening en aanzuren in de stal. In de Deense praktijk wordt circa 1 liter zwavelzuur per ton mest gebruikt, wat slechts tot een geringe verlaging van de ammoniakemissie leidt. Uit Deens onderzoek blijkt dat voor dunne rundmest een toevoeging van 3 liter zwavelzuur per ton mest noodzakelijk is, en voor dunne varkensmest 5 liter (Sørensen en Eriksen, 2009).

Mestsoort	Droge stof (%)	Stikstof (g per kg)	Zwavel (g per kg)	pH
Varkens				
Onbehandeld	2,4	4,4	0,7	7,2
Aangezuurd	3,4	4,4	3,5	5,5
Rundvee				
Onbehandeld	4,7	2,7	0,5	7,0
Aangezuurd	5,0	2,6	2,0	5,5

20

Hoeveel zwavel bevat spuiwater van luchtwassers?

Luchtwassers worden op grote schaal toegepast in de varkens- en pluimveehouderij om ammoniak uit stallucht te filteren. Bij chemische luchtwassers ontstaat het zogenaamde spuiwater of spuihoog, een oplossing van ammoniumsulfaat met 35 tot 55 kg zwavel per ton. Toediening van spuiwater als stikstofmeststof leidt tot relatief hoge zwavelvrachten.

In de intensieve varkens- en pluimveehouderij worden luchtwassers ingezet om de uitstoot van ammoniak (NH_3) uit stallen te verlagen. Er bestaan drie systemen: het chemisch wegvangen met zwavelzuur (H_2SO_4), biologische zuivering of een combinatie daarvan. Luchtwassing is een techniek waarmee hoge reducties van ammoniak in stallucht verkregen kunnen worden. Bij chemische luchtwassers wordt maximaal 90 tot 95% van de ammoniak uit stallucht verwijderd. Bij biologische luchtwassers is de maximale reductie 85%.

In chemische luchtwassers wordt stallucht door een verdunde oplossing van zwavelzuur geleid. Per kg weggewonnen ammoniak is anderhalve liter geconcentreerd zwavelzuur nodig. De exacte samenstelling kan nogal verschillen vanwege variatie in de ammoniakconcentratie van de stallucht, het type luchtwasser en de afregeling van de installatie. De zwavelgehalten in spuiwater liggen in de orde van 15 tot 80 kg per ton, terwijl de stikstofgehalten uiteenlopen van 10 tot 80 kg per ton. Gebruik als stikstofmeststof leidt al snel tot een te hoge zwavelgift ten opzichte van de gewasbehoefte.

In 2012 bleek dat veel luchtwassers niet in gebruik waren of niet goed werkten. Slechts 15% zou wel goed werken. Vanaf 2013 wordt hierop scherp gecontroleerd. Milieuvergunningen verplichten tot installatie van luchtwassers en nieuwe luchtwassers worden elektronisch gecontroleerd. Verondersteld mag worden dat tegenwoordig de luchtwassers op intensieve varkens- en pluimveebedrijven de luchtwassers daadwerkelijk in gebruik zijn.

Luchtwassers worden ook gebruikt bij composteerhallen, bij de productie van champignonsubstraat en bij mestkorrelinstallaties. Landelijk is de gemiddelde zwavel-

aanvoer via spuiwater ongeveer 2 tot 3 kg zwavel per ha. Omdat spuiwater vooral wordt geproduceerd op intensieve veehouderijbedrijven met varkens en kippen op dekzand, kan de aanvoer regionaal en lokaal wel meer dan 10 kg zwavel per ha per jaar bedragen. Vanwege de verwachte groei van het aantal luchtwassers kan de zwavelbelasting verder toenemen. De schattingen zijn echter onzeker vanwege verschillen in de effectiviteit van luchtwassers.

Spuiwater in de Meststoffenwet

Spuiwater mag als meststof vrij verhandeld en gebruikt worden. Het is een stikstofkunstmest en valt dus buiten de gebruiksnorm voor dierlijke mest. Het mengen van spuiwater bij mest is niet toegestaan, omdat het de controle op het bijmengen van afval in mest moeilijk maakt. Bovendien is het mengen van spuiwater met mest zeer gevaarlijk, omdat daarbij het zeer giftige waterstofsulfide (H_2S) vrij kan komen (vraag 13).



Toediening van spuiwater met een spaakwielbemester voorkomt dat ammoniak alsnog verloren gaat bij de toediening.

21

Hoeveel zwavel wordt gebruikt in de gewasbescherming?



Zwavel wordt sinds jaar en dag gebruikt om insecten en schimmels te bestrijden. In de gangbare en biologische kassenteelt en open fruitteelt worden anorganische zwavelverbindingen gebruikt. Daarnaast zijn er veel middelen waarin organische zwavelverbindingen onderdeel uitmaken van de werkzame stof. In vergelijking met meststoffen is de totale bodembelasting zeer klein.

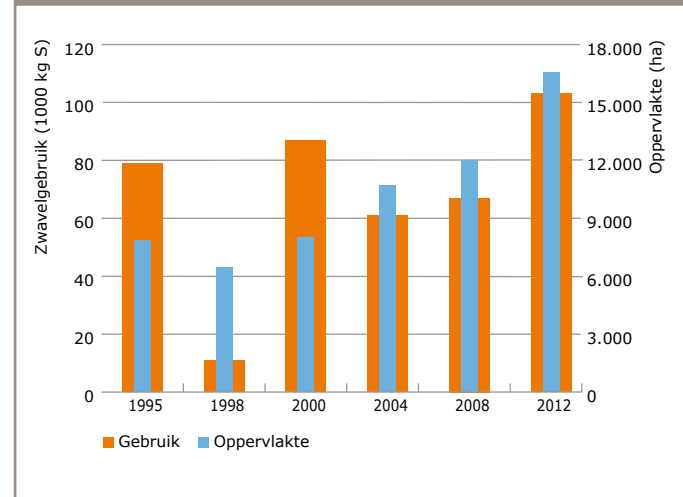
Zwavel is van oudsher bekend als gewasbeschermingsmiddel. Zo'n 4500 jaar geleden werden in het huidige Irak al zwavelhoudende stoffen gebruikt om gewassen tegen insecten en mijten te beschermen. Met vulkanen in de nabijheid, beschikten de Romeinen over gemakkelijk toegankelijke zwavelbronnen. Zij verbrandden zwavel, soms samen met pek, om ongedierte te verjagen. Het verdampen van zwavel wordt ook nu nog toegepast voor de bestrijding van meeldauw in kassenteelten.

Ook in de wijnbouw en fruitteelt was zwavel het eerste fungicide dat werd toegepast tegen meeldauw. Het werd gebruikt in verschillende samenstellingen, als een gemalen poeder van elementaire zwavel of gemengd met kalk. Aan het eind van de negentiende eeuw werd de zogenaamde "Bordeauxse pap" ontdekt, een oplossing van kopersulfaat (CuSO_4) en gebluste kalk (Ca(OH)_2). Dit middel is niet meer toegestaan in Nederland vanwege de hoge kopergehalten. Spuitzwavel wordt in biologische teelten gebruikt als een niet-specifiek contactmiddel tegen schimmels.

In vergelijking met andere gewasbeschermingsmiddelen is de toepassing van zwavel vrij beperkt. Bovendien gaat het om een bescheiden oppervlakte. In 2012 werd 103.000 kg zwavel gebruikt op ruim 16.000 ha; gemiddeld dus 6,5 kg per ha. Op het totale landbouwareaal, en in vergelijking met meststoffen, is de zwavelbelasting van de bodem via gewasbeschermingsmiddelen dus klein.

Bestrijdingsmiddelen met organische zwavelverbindingen verschenen vanaf 1930 op de markt. Onder de huidige gewasbeschermingsmiddelen bevindt zich een aantal veelgebruikte middelen dat zwavel bevat in de werkzame stof. Het is niet precies bekend hoeveel zwavel daarmee gemoeid is. Maar een voorzichtige schatting op basis van de drie meest gebruikte middelen (mancozeb, captan en prosulfocarb) komt uit op ongeveer 140.000 kg zwavel.

Overzicht van het gebruik van zwavel als gewasbeschermingsmiddel in Nederland (CBS).



Zwavelverdamper worden onder andere gebruikt voor de bestrijding van meeldauw bij rozen, aardbeien en komkommers. In de verdamper worden zwaveltabletten of zwavelgranulaten verhit tot ongeveer 150°C, waarna de zwaveldamp zich door de kas verspreidt. Zwaveldamp doodt de sporen van meeldauw door middel van contactwerking. Tijdens het zwavelen mogen geen mensen in de kas aanwezig zijn.



Welke invloed heeft zwavel op de natuur?

De uitstoot van zwaveldioxide draagt via verzurende depositie bij aan de aantasting van natuurlijke ecosystemen, zoals bossen, vennen en soortenrijke graslanden. Korstmossen zijn zeer gevoelig voor zwaveldioxide. Sulfaat in grond- en oppervlaktewater leidt indirect tot voedselverrijking in natte ecosystemen.

Zwaveldioxide (SO_2) is een van de luchtverontreinigende stoffen die bijdraagt aan de verzurende depositie.

Zwaveldioxide wordt in de lucht omgezet in zwavelzuur (H_2SO_4), dat vervolgens in natte en droge vorm neerslaat. Andere verzurende stoffen zijn de stikstofoxiden (NO , NO_2) en ammoniak (NH_3). Natuurlijke ecosystemen zoals bos, heide, ven en soortenrijk grasland zijn zeer gevoelig voor zure depositie. Bomen worden minder vitaal waardoor ze vatbaarder zijn voor ziekten, plagen, stormschade en droogte. In graslanden draagt de verzuring bij aan de achteruitgang van het aantal plantensoorten.

Verzuring was een groot probleem in de tweede helft van de vorige eeuw, maar inmiddels zijn de emissies van zwaveldioxide en andere verzurende stoffen flink gedaald. De ernst van het probleem is in Nederland inmiddels afgenomen, maar het is nog niet opgelost. In vennen bijvoorbeeld wordt het herstel van de waterkwaliteit geremd door opgehoopt zwavel in het bezinksel op de bodem. Als de vennen droogvallen, vindt weer verzuring plaats door oxidatie van zwavel. Bij hoge waterstanden kan zwavel als sulfide in oplossing gaan waardoor sommige water- en oeverplanten afsterven.

Zwavelhoudende gassen zoals zwaveldioxide (SO_2) en waterstofsulfide (H_2S) zijn bij hoge concentraties giftig voor planten. Korstmossen zijn gevoelig voor zwavel-

Sommige soorten korstmossen, zoals de *Parmelia carperata*, zijn zeer gevoelig voor zwaveldioxide of andere vervuilende stoffen. Tot 1970 was deze soort extreem zeldzaam, maar nu tref je ze regelmatig aan op laanbomen in woonwijken.



dioxide. Het verzurende effect verstoort de stofwisseling waardoor de meest gevoelige soorten verdwijnen.

Sulfaat (SO_4^{2-}) in grond- en oppervlaktewater leidt indirect tot voedselverrijking van ecosystemen, de zogenaamde interne eutrofiëring (vraag 24). Het sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide (S^{2-}), dat vervolgens fosfaat (PO_4^{3-}) verdringt uit de ijzer-fosfaatcomplexen. Dit fosfaat komt in oplossing waarna dat zorgt voor verschuivingen in de soortensamenstelling van natte ecosystemen. Als er onvoldoende ijzer is om het sulfide te binden, loopt de concentratie van het sulfide op en bereikt het soms voor planten en dieren giftige waarden.

Overzicht schadelijke effecten van verzurende depositie. Een aantal verzurende stoffen heeft ook een vermestend effect, zoals een toename in de hoeveelheid stikstof. De effecten van verzuring en vermesting kunnen elkaar versterken (Buijsman et al., 2011).

Bossen op arme zandgronden

Achteruitgang gevoelige soorten
Verhoogde uitspoeling kalium, magnesium en calcium
Toename aluminium
Wortelschade
Verminderd bodemleven
Verhoogde plaaggevoeligheid door schade aan naalden of bladeren

Droge en natte heide, hoogveen, soortenrijke graslanden

Achteruitgang gevoelige soorten
Daling pH
Toename aluminium

Oppervlaktewater

Verzuring
Ammoniumvergiftiging
Schade aan vissen en amfibieën

23

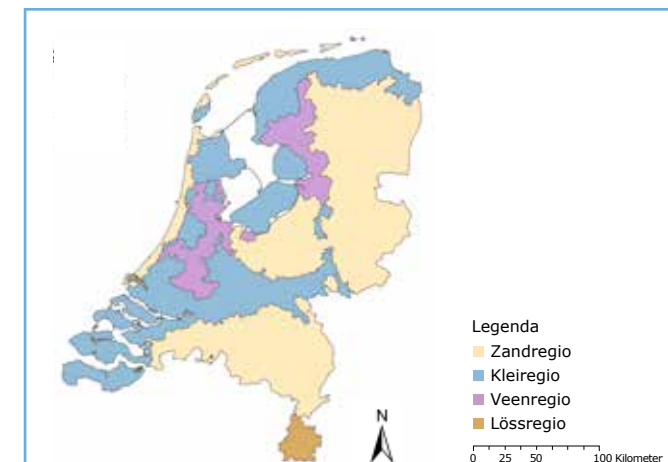
Hoe komt zwavel terecht in grond- en oppervlaktewater?

Zwavel komt in bodemvocht voor als sulfaat. Tijdens perioden met een neerslagoverschot, vooral in de herfst en winter, spoelt het sulfaat naar grond- en oppervlaktewater. Regionaal bestaan grote verschillen in de sulfaaddynamiek van bodem en water

Sulfaat (SO_4^{2-}) is relatief goed oplosbaar in de bodem en het kan via uitspoeling en afspoeling in het grond- en oppervlaktewater terecht komen. Uitspoeling van sulfaat vindt vooral in de herfst en winter plaats, als de neerslag groter is dan de verdamping. Door het neerslagoverschot beweegt het water met opgeloste stoffen als sulfaat en nitraat (NO_3^-) naar het grondwater. Ook oppervlakkige afspoeling van sulfaat komt voor, vooral in de herfst en winter maar ook op andere momenten in het jaar, bijvoorbeeld als de bodem met water is verzadigd na hevige neerslag. De snelheid waarmee het water omringende sloten bereikt, is onder andere afhankelijk van de aanwezigheid van drains en greppels.

De zwavelbalans (vraag 5) bepaalt hoeveel sulfaat uit kan spoelen naar grond- en oppervlaktewater. De zwavelaanvoer bestaat uit externe bronnen zoals mest en depositie, terwijl de zwavelafvoer bestaat uit geogoste gewassen. Belangrijk is echter dat er in de bodem ook interne bronnen kunnen zijn van sulfaat, zoals de afbraak van pyriet (ijzerdisulfide), de afbraak van organische stof of desorptie van aluminium- en ijzerverbindingen (vraag 7). De adsorptie en desorptie van sulfaat worden beïnvloed door fosfaatbemesting en bekalking. De voornoemde processen in de bodem kunnen ook in de andere richting verlopen, waardoor sulfaat juist wordt vastgelegd in pyriet, organische stof of aluminium- en ijzerverbindingen. In Nederland bestaat een groot regionaal verschil in de mate waarin die interne bodemprocessen voorkomen. Klei- en veengronden bevatten van nature meer pyriet en organische stof dan zand- en lössgronden. Adsorptie en desorptie aan aluminium en ijzer zijn juist belangrijker in de zandgronden.

In de bodem zijn verschillende zones te onderscheiden die de afbraak van nitraat en sulfaat verklaren. Boven in het bodemprofiel wordt organische stof afgebroken door bacteriën met behulp van zuurstof (O_2). Als de zuurstof op



In Nederland bestaat een groot regionaal verschil in de sulfaaddynamiek van de bodem. In de klei- en veengebieden is het vrijkomen of vastleggen van sulfaat in pyriet en organische stof van groot belang. Deze processen worden bepaald door de regionale waterhuishouding, de hoogte van de grondwaterstanden en de hoogte van het slootpeil. Deze factoren bepalen ook de in- en uitvoer van sulfaat naar ander oppervlaktewater. In klei- en veengebieden staat het grondwater doorgaans hoog en is er directe uitwisseling met oppervlaktewateren. In de lössgebieden bevindt het grondwater zich juist op zeer grote diepte.

is, gebruiken de bacteriën de zuurstofatomen van nitraat (NO_3^-). Als alle nitraat op is, kunnen bacteriën sulfaat (SO_4^{2-}) gebruiken, dat hierbij wordt omgezet in sulfide (S^{2-}). Sulfide bindt zich vervolgens met ijzer (Fe) tot pyriet (FeS_2). Indien door ontwatering of verdroging weer zuurstof in de ondergrond komt, kan het gevormde pyriet weer afbreken, waarbij sulfaat weer in oplossing komt.

Alhoewel deze processen vooral in klei- en veengronden optreden, kan de afbraak van sulfaat ook in zand- en lössgronden voorkomen als er in het bodemprofiel organische stof-rijke lagen voorkomen. Ook in grondwater opgeloste organische stoffen kunnen met sulfaat reageren.

24

Waarom is teveel zwavel in water schadelijk?

In water opgelost sulfaat is niet giftig voor planten, dieren of mensen. Problemen ontstaan vooral op indirecte wijze. Onder zuurstofloze omstandigheden worden sulfaten omgezet in giftige sulfiden. Daarnaast kunnen sulfaten en sulfiden ecosystemen negatief beïnvloeden.

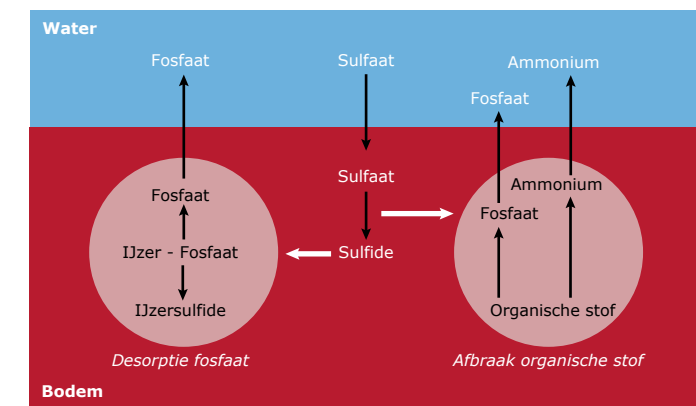
Voor drinkwater heeft de wereld gezondheidsorganisatie (WHO) geen richtlijn vastgesteld, omdat er geen aanwijzingen zijn dat sulfaat (SO_4^{2-}) toxisch is voor mensen. De dagelijkse inname bedraagt ongeveer 500 mg sulfaat, waarvan het overgrote deel via voedsel binnenkomt. Een overmaat aan sulfaat leidt bij mensen vooral tot diarree en uitdroging. Sulfaat geeft wel een nare smaak aan water. De smaakdrempel ligt tussen de 200 en 900 mg per liter. In zeewater zit ongeveer 2700 mg per liter. In het waterleidingnet kan sulfaat, in combinatie met chloride en bicarbonaat, de stalen leidingen aantasten door corrosie.

Zwavel in grond- en oppervlaktewater kan op twee manieren tot belangrijke veranderingen leiden in de kringloop van voedingsstoffen. Ten eerste reageren sulfiden met ijzer (Fe) tot ijzerdisulfide (FeS_2). Daardoor is er minder ijzer beschikbaar om fosfaat (PO_4^{3-}) vast te leggen en komt er dus meer fosfaat in oplossing. Ten tweede kunnen sulfaten de afbraak van organische stof in de waterbodem bevorderen. Daarbij komen ammonium en fosfaat vrij in het water. Deze beide processen waarmee sulfaten en sulfiden het vrijkomen van andere voedingsstoffen stimuleren, heet interne eutrofiëring. Dit zijn behoorlijk complexe processen, waarvan de uitkomst niet altijd makkelijk is te voorspellen. Tijdens droge perioden kan de aanwezigheid van zwavel juist tot meer fosfaatvastlegging leiden.

In oppervlaktewater zijn sulfiden al in lage concentraties ($>1,5$ mg S/l) giftig voor zoetwaterplanten en -insecten. Ook in onderwaterbodems kan sulfide zich ophopen en daar de groei van plantenwortels belemmeren. In de Krimpenerwaard bijvoorbeeld zijn bij de waterplant Krabbenscheer sulfidevergiftiging en ijzergebrek waargenomen. Het geconstateerde ijzergebrek is indirect ook een gevolg van een overmaat aan sulfiden, omdat het ijzer wordt vastgelegd in ijzerdisulfide.

Tot slot kan zwavel in afvalwater ook schade aanrichten in riolen (vraag 29). Onder zuurstofloze omstandigheden kan waterstofsulfide ontstaan dat het beton kan aantasten, vooral in de oudere rioolstelsels.

In 2013 was Deurne in het nieuws vanwege de rotte-eierenlucht die opsteeg uit de bodem bij het oppompen van grondwater. Volgens ingeschakelde experts kon de verhoogde concentratie waterstofsulfide twee oorzaken hebben: afbraak van sulfaat in zuurstofloos en nitraatloos grondwater door organische stof onder invloed van sulfaatreducerende bacteriën, of afbraak van sulfaat in de buis, waardoor grondwater wordt opgepompt door contact met ijzeren onderdelen van de buis of de pompinstallatie.



Interne eutrofiëring komt voor in ecosystemen die verrijkt worden met sulfaat, aangevoerd met grondwater, oppervlaktewater of depositie. Het sulfaat wordt gereduceerd tot sulfide. Het sulfide verdringt vervolgens fosfaat uit de ijzer-fosfaatcomplexen. Bovendien wordt het water minder zuur, waardoor organische stof afbreekt en nog meer voedingsstoffen in het water vrijkomen.

25

Welke normen gelden voor waterkwaliteit?

De zwavelgehalten in water worden getoetst aan de hand van het gehalte aan opgelost sulfaat. De Nederlandse kwaliteitseisen verschillen per watertype. Drinkwater mag niet meer dan 150 mg per liter bevatten. Voor grondwater en oppervlaktewater gelden normen van respectievelijk 150 en 100 mg per liter.

Nederland heeft verschillende normen per watertype, die geregeld zijn in verschillende nationale en provinciale besluiten. Daarnaast spelen internationale afspraken een rol bij de bewaking van de waterkwaliteit.

De eisen aan de kwaliteit van drinkwater zijn geregeld in het Drinkwaterbesluit. De eigenaren van een drinkwaterbedrijf zijn verantwoordelijk voor de zorg van het drinkwater op het leveringspunt. Het sulfaatgehalte in drinkwater mag niet hoger zijn dan 150 mg per liter. De drinkwaternorm voor sulfaat behoort tot de zogenaamde esthetische kwaliteitskenmerken. Dat zijn de geur, kleur en smaak van water. Te hoge sulfaatgehalten, meer dan 200 tot 900 mg per liter, geven een nare smaak aan water. Gemiddeld bevat drinkwater in Nederland 35 mg sulfaat per liter, maar er is een grote spreiding tussen de provincies. In het zuiden en oosten van Nederland zijn de sulfaatgehalten beduidend lager dan in het westen.

In Nederland is 60% van het geproduceerde drinkwater afkomstig uit grondwater en 40% uit oppervlaktewater. Om goed drinkwater te maken, mag het niet te veel sulfaat bevatten. Daarnaast is de milieukwaliteit van groot belang bij de beoordeling van grond- en oppervlaktewater. Voor grondwater geldt een streefwaarde van 150 mg sulfaat per liter. Oppervlaktewater dat gebruikt wordt voor de bereiding van drinkwater mag niet meer dan 100 mg sulfaat per liter bevatten. Aanvullend bevat het Infiltratiebesluit bodembescherming een toetsingswaarde voor te infiltreren water van 150 mg per liter.

Aan afvalwater worden in sommige situaties eisen gesteld die per provincie kunnen verschillen. In het rioolstelsel kan onder zuurstofloze omstandigheden waterstofsulfide

ontstaan. Dit kan het beton aantasten, vooral in de oudere rioolstelsels. Een gangbare norm voor sulfaat in afvalwater is 300 mg per liter.

In de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zijn afspraken gemaakt dat de waterkwaliteit niet mag verslechteren. Hiertoe zijn monitoringprogramma's opgezet waarin de kwaliteit van grond- en oppervlaktewater regelmatig wordt gemeten.

Overzicht van de normen die in Nederland gelden voor het sulfaatgehalte in water.

Watertype	Norm	Sulfaat (mg per liter)
Zoet oppervlaktewater	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau (MTR)	100
Grondwater	Streefwaarde	150
Drinkwater	Maximumwaarde	150
Afvalwater	Maximumwaarde	300
Te infiltreren oppervlaktewater	Toetsingswaarde	150

Gemiddelde sulfaatgehalten in het drinkwater van enkele drinkwaterlocaties in Nederland.

Provincie	Sulfaat (mg per liter)
Limburg	< 5
Zeeland	< 4
Zuid-Holland	43
Noord-Holland	49

26

Hoe hoog zijn de sulfaatgehalten in grond- en oppervlaktewater?

In de klei- en veengebieden zijn de sulfaatgehalten in oppervlaktewater gemiddeld hoger dan 75 mg per liter en in het bovenste grondwater hoger dan 100 mg per liter. In de zand- en lössgebieden zijn de gemiddelde sulfaatgehalten in oppervlaktewater 60 mg per liter en in het bovenste grondwater 50 mg per liter.

De nationale meetnetten van grond- en oppervlaktewater laten een enorme variatie in sulfaatgehalten zien. De gemiddelde sulfaatgehalten lopen uiteen van bijna nul tot meer dan 100 mg/l. Individuele metingen laten zelfs waarden tot meer dan 500 mg/l zien. De grondsoort, het landgebruik, het watertype, de meetdiepte en het meetseizoen spelen daarbij allemaal een rol.

Zeeklei kan van nature veel zwavel bevatten in de vorm van pyriet (ijzerdisulfide). Als pyriet in contact komt met zuurstof, bijvoorbeeld door ontwatering of verdroging, wordt het afgebroken. Daarbij komt zwavel vrij. Dat effect is duidelijk te zien in de sulfaatgehalten in het oppervlaktewater en ondiepe grondwater van landbouwgebieden. Het gemiddelde sulfaatgehalte in het oppervlaktewater in de klei- en veengebieden ligt tussen de 53 en 164 mg/l, terwijl het in de zand- en lössgebieden tussen de 42 en 74 mg/l ligt. In het water dat uitspoelt uit de wortelzone zijn de gemiddelde sulfaatgehalten 154 tot 178 mg/l voor klei en veen en 40 tot 49 mg/l voor zand en löss.

De sulfaatgehalten in de Zandregio nemen toe met de meetdiepte. De ouderdom van het grondwater neemt toe met de diepte. Mogelijk weerspiegelen de lagere gehalten in het ondiepe grondwater de afgenomen zwaveldepositie van de afgelopen dertig jaar. In de Klei- en Veenregio is dat niet waarneembaar, omdat de afbraak van pyriet een grotere invloed heeft dan de depositie.

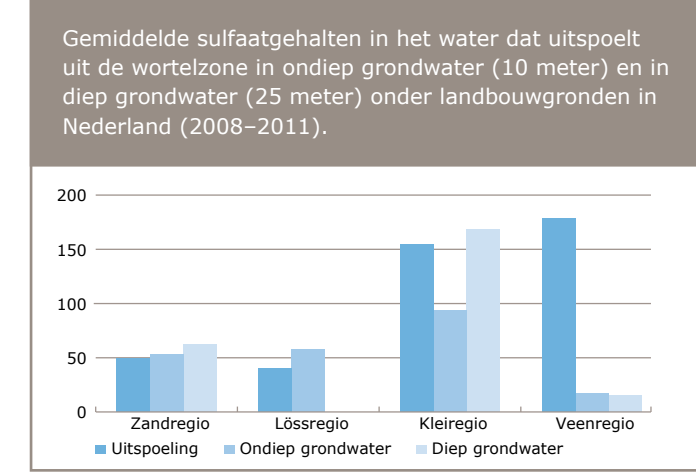
De sulfaatgehalten in sloten zijn in de zomer duidelijk lager dan in de winter. Deze seizoenverschillen hangen onder andere samen met de vastlegging van sulfaat in de slootbodem gedurende de zomer.

De sulfaatgehalten in het grondwater in de Zandregio is onder landbouwgronden gemiddeld ongeveer 10 mg per liter hoger dan onder natuurgebieden. In de Kleiregio zijn de gehalten onder landbouwgrond wel 60 mg per liter

hoger dan onder natuur. In landbouwgebieden is de zwavelvrucht naar de bodem hoger door het gebruik van kunstmest en dierlijke mest. Maar het verschil in ontwatering tussen landbouw en natuur in de Kleiregio, en daarmee de afbraak van pyriet, kan ook een rol spelen.

In de Zand- en Lössregio komt overschrijding van de streefwaarde voor grondwater (150 mg sulfaat per liter) slechts beperkt voor. In de Klei- en Veenregio komt overschrijding van deze norm veelvuldig voor in het uitspoelingswater, maar minder vaak in het ondiepe en diepe grondwater. Voor oppervlaktewater is het beeld vergelijkbaar.

Regio	Watertype	Normoverschrijding (%)
Zand en löss	Diep grondwater	<10
	Ondiep grondwater	<5
	Uitspoelingswater	<5
	Oppervlaktewater	<15
Klei en veen	Diep en ondiep grondwater	<1 (veen) / <15 (klei)
	Uitspoelingswater	40-45
	Oppervlaktewater	30-45



27

Wat is de invloed van gebiedsvreemd water op sulfaatgehalten in slootwater?

Sulfaat in het slootwater van veenweidegebieden is vooral afkomstig uit de veenbodem zelf. De afbraak van organische stof en pyriet speelt daarbij de hoofdrol. De inlaat van gebiedsvreemd water speelt een bescheiden rol.

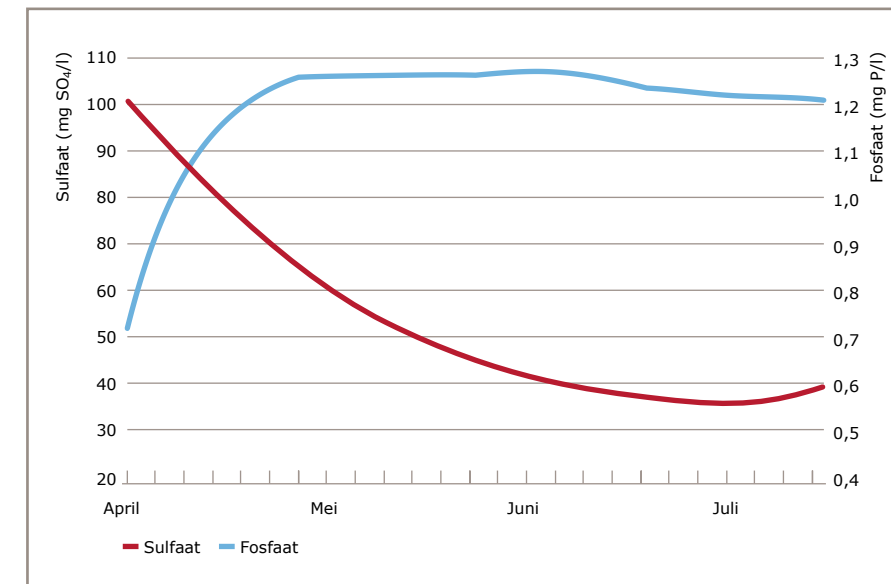
Sulfaat speelt een belangrijke rol in de ecologische kwaliteit van sloten in de veenweidegebieden (vraag 24). In de zuurstofloze en organische-stofrijke waterbodem zetten micro-organismen sulfaat om in sulfide, dat giftig is voor wortelende waterplanten. Daarnaast leidt sulfide tot ijzergebrek bij deze planten en tot het vrijkomen van fosfaat in het slootwater.

Sulfaat kan ook de organische stof in de veenbodem afbreken indien zuurstof en nitraat niet voorhanden zijn. Dus slootwater dat veel sulfaat bevat en in droge tijden in de veenbodem infiltreert, kan dan een bijdrage leveren aan de afbraak van veen, en zo aan de maaivelddaling en de uitstoot van het broeikasgas koolstofdioxide. Gebiedsvreemd inlaatwater, dat van buiten de polder wordt ingelaten om in droge tijden de waterbehoefte van de polder te dekken, is lang gezien als de grootste bron van sulfaat. Inmiddels is echter duidelijk dat de veenbodem zelf de grootste leverancier van sulfaat is. De

veenbodem draagt via de afbraak van veen en pyriet (ijzerdisulfide) voor 50 tot 80% bij aan de sulfaatbelasting van een veenpolder.

De bijdrage van gebiedsvreemd water aan de sulfaatbelasting ligt slechts tussen de 5 en 25%, ongeveer vergelijkbaar met de aanvoer via mest. De exacte bijdrage van inlaatwater is uiteraard afhankelijk van de hoeveelheid en het sulfaatgehalte van het water. Sulfaatgehalten in het gebiedsvreemde inlaatwater variëren van 20 tot 100 mg per liter. Meestal is dat lager dan de gehalten van het slootwater in de polder zelf.

De omvang van de veenafbraak door sulfaatreductie is zeer beperkt in vergelijking met de veenafbraak door zuurstof uit de lucht. Normaal is de veenafbraak ongeveer een cm per jaar bij een drooglegging van 50 à 60 cm. Sulfaat uit inlaatwater verhoogt de afbraak met hooguit 0,1 mm per jaar.



Verloop van gehalten aan sulfaat (SO₄²⁻) en fosfaat (PO₄³⁻) in slootwater van de Krimpenerwaard in voorjaar en vroege zomer. Sulfaat breekt af in de waterbodem en stimuleert het vrijkomen van fosfaat uit de waterbodem.

28

Wat is het effect van onderwaterdrains op sulfaat in sloten?

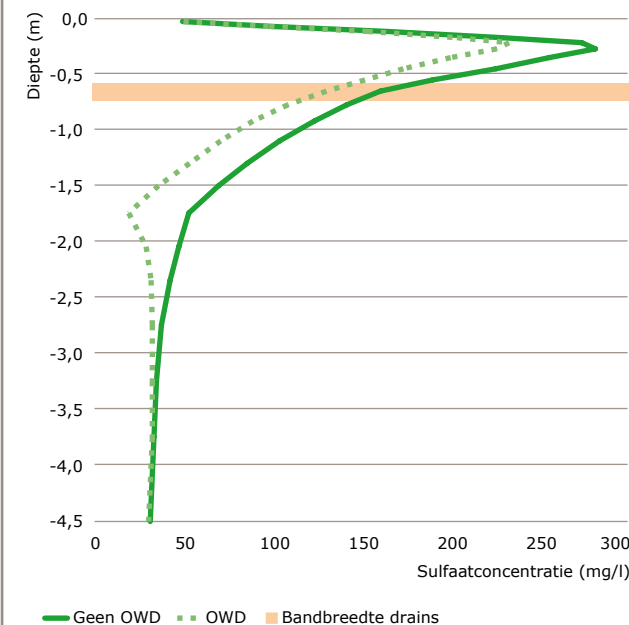
Onderwaterdrains vertragen de veenafbraak, maar beïnvloeden ook de uitspoeling van voedingsstoffen naar het slotwater. Daarbij is sulfaat zeer gevoelig voor de mate van drooglegging. Bij 40 cm drooglegging daalt de sulfaatuitspoeling, maar een grotere drooglegging kan de uitspoeling juist verhogen.

Onderwaterdrains zijn een effectief middel om de tegenstrijdige doelstellingen voor het veenweidegebied te verenigen: een langer behoud van zowel de veenbodem als een rendabel veenweidebedrijf. Toch zijn er ook bedenkingen over onderwaterdrains. Veenbehoud kost water waardoor de inlaatbehoefte toeneemt. Bovendien versnellen onderwaterdrains de wateruitwisseling tussen veenbodem en sloot. Dat zou leiden tot een ongewenste verhoogde uitspoeling van voedingsstoffen. Sulfaat speelt daarin een relevante rol omdat het interne eutrofiëring stimuleert (Vraag 24). Ook wordt gevreesd dat onderwaterdrains gebiedsvreemd inlaatwater met hoge sulfaatgehalten als een 'paard van Troje' diep de veenbodem binnenhalen. Sulfaat zou daar in de waterverzadigde zone, als alternatief voor zuurstof, versneld het veen afbreken.

Het schaarse veldonderzoek in het Utrechtse en Zuid-Hollandse veenweidegebied laat geen duidelijk beeld zien van de effecten van onderwaterdrains op de uitspoeling. Modelberekeningen voor typische westelijke veenweidegebieden laten wel een invloed zien van onderwaterdrains op sulfaatuitspoeling. Daaruit blijkt dat sulfaat zeer gevoelig is voor de mate van drooglegging; gevoeliger dan andere belangrijke voedingsstoffen zoals stikstof en fosfor. Bij 40 cm drooglegging leiden onderwaterdrains altijd tot een afname van de sulfaatuitspoeling. Bij een drooglegging van 60 cm neemt de sulfaatuitspoeling meestal juist toe. Daartussenin, bij 50 cm drooglegging, bepalen de overige kenmerken zoals veensoort, veendikte, kleidek, kwel en wegzijging of de uitspoeling toeneemt of afneemt.

Opgavingen van onderwaterdrains die al minstens tien jaar in veenbodems lagen, lieten geen aanwijzingen zien voor versnelde veenafbraak rond de drainbuizen.

Typisch profiel van de sulfaatconcentratie in een veenweidebodem, bij een drooglegging van 50 cm en een bijbehorende draindiepte van 65 cm. De piek in de sulfaatconcentratie wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van pyriet (ijzerdisulfide). Hoe kleiner de drooglegging, hoe natter en des te kleiner de afbraak van pyriet. Daartegenover staat echter dat het vrijgekomen sulfaat wel makkelijker uitspoelt.



29

In welke nieuwe materialen wordt zwavel verwerkt?

Momenteel hebben we zwavel als grondstof in overvloed, dankzij de grootschalige ontzwaveling van fossiele brandstoffen en rookgassen. Naast gips kan zwavel nuttig worden gebruikt in vele andere materialen zoals asfalt en beton.

De totale jaarlijkse wereldproductie van elementaire zwavel bedraagt nu ongeveer 70 miljard kg. Ongeveer 60% is afkomstig van ontzwaveling. De geproduceerde zwavel wordt traditioneel gebruikt als zwavelzuur in de chemische industrie, maar ook als gips in bouwmaterialen. Het huidige grote aanbod van zwavel leidt tot een prijsdaling waardoor alternatieve toepassingen interessant worden. Wereldwijd wordt zwavel gebruikt voor industrie, meststoffen, asfalt en beton.

Asfalt bestaat uit een mengsel van zand en grind, waaraan een bindmiddel (bitumen) is toegevoegd. In zwavelasfalt is 20 tot 40% van het bitumen vervangen door zwavel. De slijtage, draagkracht en rijeigenschappen zijn niet slechter dan die van normaal asfalt. Bij de aanleg van wegen met zwavelasfalt dienen wel voorzorgsmaatregelen genomen te worden om te voorkomen dat de werknemers niet worden blootgesteld aan te veel zwaveldioxide (SO_2) of waterstofsulfide (H_2S). In 2010 is zwavelasfalt bijvoorbeeld gebruikt voor de ringweg bij Moskou. Ondanks de goede ervaringen hiermee, lijkt dit niet de oplossing voor het immense zwaveloverschot. Daarvoor zijn de gebruikte hoeveelheden te klein.

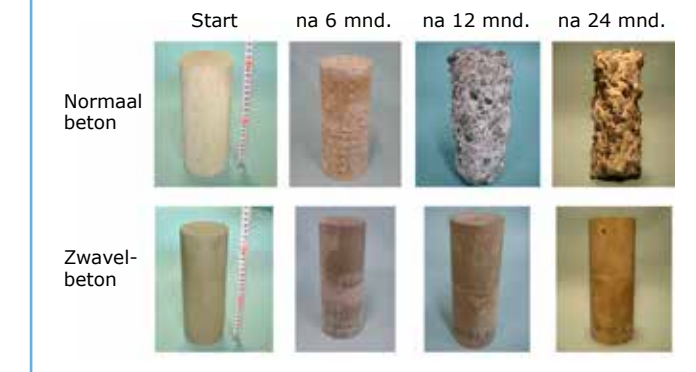
Meer belovend is wellicht het gebruik van zwavel als vervanger van cement, in beton. In tegenstelling tot normaal beton, bevat zwavelbeton geen water. Het wordt gemaakt door de zwavelgrondstof samen met zand en grind te verhitten tot ongeveer $140^\circ C$. Het hoeft daarna alleen maar af te koelen en heeft dan meteen voldoende sterkte. Zwavelcement is vooral geschikt voor toepassingen in zure of zoute omgevingen, zoals riolen of zeewater. Het is minder geschikt voor gebouwen omdat het smelt bij hoge temperaturen.

Volgens NASA is zwavelcement mogelijk geschikt als bouw materiaal op de maan, vanwege de aanwezigheid van zwavel en het ontbreken van water. Daar lossen we het zwaveloverschot op onze aarde echter nu nog niet mee op.

Enkele eigenschappen van cementbeton en zwavelbeton.

	Cementbeton	Zwavelbeton
Dichtheid (kg/l)	2200	2400
Druksterkte (MPa)	15-60	60-115
Buigsterkte (MPa)	6-7	10-16
Porositeit (%)	9-15	1-4
Vorstgevoeligheid	Gemiddeld	Laag
Corrosiegevoeligheid	Gemiddeld	Laag

In riolen kunnen hoge concentraties waterstofsulfide (H_2S) voorkomen die cementbeton aantasten. De onderstaande afbeelding laat het verschil in aantasting zien tussen cementbeton en zwavelbeton bij een twee jaar durende blootstelling aan rioolgasen (JSCE Concrete Committee).



30

Zijn er problemen te verwachten door stijgend zwavelgebruik?

De zwavelvrachten naar de bodem en water kunnen toenemen door een mogelijk stijgend gebruik van aangezuurde mest, spuiwater en gips in de landbouw. Bij een toenemende aanvoer zijn vooral op zand, löss en klei problemen te verwachten met de waterkwaliteit.

Het overschot op de zwavelbalans van de Nederlandse landbouwgronden is in de afgelopen tientallen jaren gedaald. Momenteel ligt het overschot rond de 13 kg zwavel per ha cultuurgrond. Veranderingen in het gebruik van zwavelhoudende meststoffen en reststoffen kunnen in de toekomst het overschot weer doen toenemen.

Aanzuren van mest is nu geen wettelijk erkende methode om de ammoniakemissie te beperken, zodanig dat de mest bovengronds toegediend mag worden. Bij erkenning en een grootschalige toepassing kan het aanzuren van mest landelijk of regionaal tot een ongewenst grote toename van de zwavelvracht leiden. Door het gebruik van spuiwater worden voorlopig nog geen problemen verwacht, mits de gift spuiwater per ha landbouwgrond wordt beperkt. Vanwege de verwachte groei van het aantal luchtwassers kan de zwavelbelasting via het gebruik van spuiwater echter wel toenemen. Spuiwater wordt vooral geproduceerd op intensieve veehouderij-bedrijven op zand. Het behandelen van kleigrond met gips om verslapping van de bodemstructuur tegen te gaan, kan lokaal tot zeer hoge zwavelgiften leiden.

Het op grote schaal toepassen van zwavelhoudende meststoffen en afval- of reststoffen kan leiden tot een ongewenste stijging van de sulfaatconcentratie in het grondwater en het oppervlaktewater. Bij zandgronden wordt vooral het grondwater belast, bij kleigronden met name het oppervlaktewater. Op veengronden zorgen veenafbraak en pyrietoxidatie al voor een hoge sulfaatuitspoeling. Een extra verlies vanuit de landbouw voegt hier weinig meer aan toe. Een verhoging van de sulfaatgehalten in het oppervlakte water en/of grondwater is in

strijd met de doelstellingen van de Kaderrichtlijn Water en de Grondwaterrichtlijn; deze beogen het behalen en behouden van een goede waterkwaliteit.

De aanvoer van zwavel kan worden beperkt door regels te stellen aan het gebruik van bepaalde zwavelhoudende afval- of reststoffen die toegelaten zijn als meststof, het instellen van maximale zwavelgiften of het instellen van een maximaal verschil tussen aanvoer en afvoer. Regelgeving leidt echter tot hogere administratieve lasten. De voorlichting over de gevolgen van het gebruik van zwavelhoudende afval- en reststoffen is momenteel beperkt. Daardoor is de praktijk zich vaak onvoldoende bewust van de risico's van het gebruik van te veel zwavelhoudende stoffen.

Voor het onderhoud en de aanpassing van de Meststoffenwet laat het ministerie van Economische Zaken zich adviseren door de Commissie van Deskundigen Meststoffenwet (CDM). Onlangs heeft de CDM geadviseerd om:

- Versterkt in te zetten op andere opties dan het aanzuren van mest met zwavelzuur voor de beperking van ammoniakemissie.
- In te zetten op een aangepast bodembeheer met andere bodemverbeteraars dan gips voor het verbeteren van de bodemstructuur.
- Regelgeving in te voeren gebaseerd op maximale zwavelgiften indien aanzuren van mest als emissie-arme techniek wordt aangewezen.
- Het regelmatig evalueren van trends van sulfaatconcentraties in grond- en oppervlaktewater en van het gebruik van zwavelhoudende meststoffen in de landbouw.

Geraadpleegde deskundigen

Alterra, Wageningen UR

Wim Chardon, Phillip Ehlert, Rob Hendriks, Janet Mol en René Rietra

DLV Advies

Albert Jan Bos

DLV Plant

Nelis van der Bok

RIVM

Dico Fraters

Klankbordgroep

Machtelt Meijer, *Ministerie EZ*

Leo Oprel, *Ministerie EZ*

Hans Verkerk, *Cumela*

Jo Ottenheim, *Meststoffen Nederland*

Wiebren van Stralen, *LTO Noord*

Oene Oenema, *CDM*

Gerard Velthof, *CDM*

Belangrijkste bronnen

Abrol YP & A Ahmad, 2003. Sulphur in plants. Springer Science & Business Media. Aulakh M, 2003. Crop responses to sulphur nutrition. In: Sulphur in plants.

Springer: pp: 341-358.

Bates T, B Lamb, A Guenther, J Dignon & R Stoiber, 1992. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. Journal of Atmospheric Chemistry, 14(1-4): 315-337.

Beeckman A, W Govaerts & L Sobry, 2013. Zwavelvoorziening op biologische veebedrijven. Inagro.

Boukes H, IMCM Rietjens, AJP Smolders, 2014. Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne. Waterschap aa en maas, provincie Noord-Brabant, gemeente Deurne.

Buijsman E, J Aben, J Hettelingh, H van Hinsberg, R Koelemeijer & R Maas, 2011. Zure regen. Een analyse van dertig jaar Nederlandse verzurings problematiek. PBL.

Bussink DW & R Postma, 2002. Achtergronden bij het zwavelbemestingsadvies voor grasland. NMI rapport 203-99-3.

Bussink DW & D van Rotterdam-Los, 2011. Perspectieven om broeikasgas- en ammoniakemissies te reduceren door het aanzuren van mest. NMI rapport 1426.N.11.

Commissie Bemesting Akkerbouw/Vollegroondsgroententeelt. Adviesbasis voor de bemesting van akkerbouw- en vollegrondsgroentengewassen. www.handboekbodemenbemesting.nl

Commissie Bemesting Grasland en Voedergewassen. Adviesbasis bemesting grasland en voedergewassen. www.bemestingsadvies.nl

Commissie onderzoek minerale voeding, 2005. Handleiding mineralenvoorziening rundvee, schapen, geiten. CVB, Centraal Veevoederbureau.

Cumela nederland. www.mestgassen.nl

De onderzoeksraad voor veiligheid, 2014. Dodelijk ongeval in mestsilo in makkinga. www.onderzoeksraad.nl

Dodde H, 2009. Betere structuur dankzij gips : Altic geeft het onderzoek aan calciummeststoffen een vervolg. Nieuwe oogst. Vakkatern gewas. 20 juni 2009(12): 12-13.

Drinkwaterbesluit. www.wetten.overheid.nl/bwbr0030111/geldigheidsdatum_08-01-2016

Ehlert P & WJ Chardon, 2014. Veranderingen van de zwavelbalans van de Nederlandse bodem: Beantwoording van een helpdeskvraag. Alterra.

Eriksen J, M Murphy & E Schnug, 1998. The soil sulphur cycle. In 'sulphur in agroecosystems' (E. Schnug, ed.). Nutrients in eco systems, p. 39-73. Kluwer academic publishers.

Eriksen J, P Sørensen & L Elsgaard, 2008. The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil. Journal of environmental quality, 37(1): 280-286.

Fraters B & A de Goffau, 2014. Sulfaat in grondwater en oppervlaktewater in nederland : Overzicht van meetresultaten van nationale meetnetten. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.

Haneklaus S, E Bloem & E Schnug, 2003. The global sulphur cycle and its links to plant environment. In: Sulphur in plants. Springer: pp: 1-28.

Haneklaus S, E Bloem & E Schnug, 2008. History of sulfur deficiency in crops. In: Sulfur: A missing link between soils, crops, and nutrition: 45-58.

Haynes WM, 2014. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press.

Hendriks RFA. & JJH van den akker, 2012. Effecten van onderwaterdrains op de waterkwaliteit in veenweiden. Rapport 2354, Alterra.

Hendriks RFA, JWR Twisk, L van Gerven & J Harmsen, 2013. Sulfaat in veenweiden: Gebiedsvreemd of gebiedseigen? H2O online.

Infiltratiebesluit bodembescherming. www.wetten.overheid.nl/bwbr0005957/geldigheidsdatum_08-01-2016

Jez J, 2008. Sulfur: A missing link between soils, crops, and nutrition. ASA-CSSA-SSSA.

Kemmers RH & GF Koopmans, 2009. Het effect van toepassing van onderwaterdrains op interne eutrofiëring en veenafbraak; literatuuronderzoek. Rapport 1980, Alterra.

Liu X, Z Zhao, B Duan, C Hu, X Zhao & Z Guo, 2015. Effect of applied sulphur on the uptake by wheat of selenium applied as selenite. Plant and Soil, 386(1-2): 35-45.

Loket emissieregistratie. www.emissieregistratie.nl

Melse RW, NWM Ogink & WH Rulkens, 2009. Air treatment techniques for abatement of emissions from intensive livestock production. The open agriculture journal, 3: 6-12.

Messick DL, 2013. Sulfur: Production and use in north america and the world. The sulphur institute.

Nimni ME, B Han & F Cordoba, 2007. Are we getting enough sulfur in our diet? Nutrition & Metabolism, 4(1): 1-12.

Smith SJ, J van Aardenne, Z Klimont, RJ Andres, A Volke & S Delgado Arias, 2011. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(3): 1101-1116.

Smolders A, L Lamers, E Lucassen, G van der Velde & J Roelofs, 2006. Internal eutrophication: How it works and what to do about it—a review. Chemistry and Ecology, 22(2): 93-111.

Sørensen P & J Eriksen, 2009. Effects of slurry acidification with sulphuric acid combined with aeration on the turnover and plant availability of nitrogen. Agriculture, ecosystems & environment, 131(3): 240-246.

Thole E, 2012. Zwavel: Veelvormig, veelzijdig en veel gebruikt. GEA, vol 45 nr. 3 80-82.

US Department of Transportation, 2012. An alternative asphalt binder, sulfur-extended asphalt (sea).

Van Kempen C & J Griffioen, 2011. Pyriet in de nederlandse zeekleigebieden 1-2 m onder maaiveld. Deltares rapport 1202900-000

Van Rozen K & A Ester, 2005. Kluiten van regenwormen aanpakken met gips. www.kennisakker.nl

Vermaat JE, J Harmsen, FA Hellmann, HG van der geest, JJM de klein, S Kosten, AJP Smolders, JTA. Verhoeven, RG Mes & M Ouboter, 2013. Sulfaatbronnen in het Hollandse veenlandschap. Landschap 30(1):4-13.

Vonk J, W van Pul, E Schols & G de Groot, 2012. Naleeftekorten bij luchtwassers in de intensieve veehouderij. Effect op emissie (-reductie) van ammoniak. RIVM Briefrapport, 609021121.

World Health Organization, 2004. Sulfate in drinking-water. Background document for development of who guidelines for drinking-water quality.

Zadoks JC, 2013. Crop protection in medieval agriculture: Studies in pre-modern organic agriculture. Sidestone Press.

Colofon

Illustratieverantwoording

Alle afbeeldingen zijn afkomstig van shutterstock.com, tenzij anders vermeld.

- (11) Creative Commons 2.0 , Gord McKenna
(www.flickr.com/photos/gord99/280466011/in/album-72157594515685970/)
- (19) Van Kempen, C. en Griffioen, J., 2011. Pyriet in de Nederlandse zeekleigebieden, 1-2 m onder maai-veld. Deltares 1202900-000
- (35) North Dakota State university
(www.ag.ndsu.edu/cpr/soils/yellow-wheat-it-may-or-may-not-be-nitrogen-deficiency-06-05-14)
- (37) Louis Bolk Instituut
- (41) Wageningen UR
- (44) Klomp media (www.klompmedia.nl/)
- (45) Niek van der Ven, Ven Agra Service
(www.venagraservice.nl/)
- (47) Nivola BV (www.nivola.nl)
- (51) RIVM
- (53) Omroep Brabant
- (55) Lenntech
- (60) Wageningen UR
- (63) The Japan Society of Civil Engineers' (JSCE)
Concrete Committee

DOI

<http://dx.doi.org/10.18174/392373>

Vormgeving

Wageningen UR, Communication Services
Monique Chermin dtp & vormgeving

Druk

SMG Groep

mei 2016