



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Invloed van meetmethoden en processen in de bodem op **bodemvochtanalyses waterkwaliteit**

Onderzoeken in de Lössregio 2014-2025

RIVM-rapport 2025-0101



**Invloed van meetmethoden en processen in de
bodem op bodemvochtanalyses waterkwaliteit**
Onderzoeken in de Lössregio 2014–2025

RIVM-rapport 2025-0101

Colofon

© RIVM 2025

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2025-0101

T.J. Brussée (auteur), RIVM
B. Fraters (auteur), RIVM
M. Wolters (auteur), RIVM
M. Verheul (auteur), Deltares

Contact:
Timo Brussée
Centrum voor Milieukwaliteit
timo.brussee@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het Ministerie van Landbouw, Visserij, Voedselzekerheid en Natuur in het kader van RIVM-project M/350701, het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid.

Dit is een uitgave van:
**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

Publiekssamenvatting

Invloed van meetmethoden en processen in de bodem op bodemvochtanalyses waterkwaliteit

Onderzoeken in de Lössregio 2014–2025

De kwaliteit van het grond- en oppervlaktewater in Nederland voldoet nog niet overal aan de Europese normen. Om dit te verbeteren, is er mestbeleid van kracht. Om de effecten van dit beleid te volgen, monitort het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) de waterkwaliteit op landbouwbedrijven en de landbouwpraktijk.

De invloed van mest op het grondwater is het beste te onderzoeken in ondiep grondwater. Maar in de Lössregio in het heuvelachtige Zuid-Limburg zit het grondwater vaak heel diep, tientallen meters onder het oppervlak. Daarom wordt daar meestal in het bodemvocht gemeten. Het bodemvocht is het water dat zich in de poriën tussen bodemdeeltjes bevindt: tussen het oppervlak en het dieper liggende grondwater in.

Naast het LMM meten andere partijen in de Lössregio hoeveel nitraat er in het bodemvocht zit. Zij gebruiken daarvoor andere methoden dan het LMM en komen soms tot andere resultaten. Het RIVM onderzocht welke processen er spelen bij verschillende meetmethoden en hoe die de gemeten waterkwaliteit beïnvloeden. Ook onderzocht het RIVM hoe betrouwbaar en vergelijkbaar de metingen van het LMM zijn.

Hieruit blijkt dat de metingen van het LMM een betrouwbaar beeld geven van de waterkwaliteit in de Lössregio. Het meetprotocol van het LMM hoeft niet te worden aangepast. De LMM-metmethoden laten goed zien hoe de waterkwaliteit in de loop van de tijd verandert (trend) en hoe het er nu precies voor staat (toestand).

Dit onderzoek is nuttig voor onderzoekers en beheerders die meten welke stoffen, vooral nitraat, er in het bodemvocht zitten. Het brengt de resultaten samen van de onderzoeken naar de meetmethoden van het LMM die tussen 2014 en 2025 zijn gedaan. De onderzoeken keken naar de invloed van de manier waarop de grond wordt verzameld en behandeld, en waarop het water uit de grond wordt gehaald, op de gemeten waterkwaliteit.

Kernwoorden: uitspoelingswater, nitraat, stikstof, waterkwaliteit, landbouw, bodemvocht, meetprotocol, löss, vochtextractie, monitoring

Synopsis

Impact of measurement methods and processes in soil on water quality analyses of soil moisture

Research in the Loess region (2014–2025)

The quality of the groundwater and surface water does not yet meet European standards in the Netherlands. To improve this a minerals policy is in place. To monitor the effect of policy, the Minerals Policy Monitoring Programme has been monitoring the water quality at farms since 1992.

The impact of fertiliser on groundwater is best measured in shallow groundwater, but in the Loess region in hilly southern Limburg, the groundwater is often located tens of metres below the surface. This is why measurements are usually taken in soil moisture in this region. Soil moisture is the water in the pores between soil particles and is found in between the surface level and the groundwater.

Besides the Minerals Policy Monitoring Programme, there are other monitoring networks in the Loess region that measure the amount of nitrate in soil moisture. They use other methods and sometimes arrive at different results. RIVM has studied the reasons for these differences, and how reliable and comparable the measurements of the Minerals Policy Monitoring Programme are.

This has shown that the Minerals Policy Monitoring Programme measurements provide a reliable view of the water quality in the Loess region: the measurement protocol does not need to be adjusted. The measurement method is well suited to showing water quality changes over time (trend), as well as the current situation (status).

This study is useful for researchers and managers of monitoring networks that measure the amounts of substances, primarily nitrate, in soil moisture. It brings together the results of research into the Minerals Policy Monitoring Programme's measurement methods conducted between 2014 and 2025, which explored whether the manner of collecting and treating the soil, and the manner of extracting water from it afterwards, impacts the measured water quality.

Keywords: leachate, nitrate, nitrogen, water quality, agriculture, soil moisture, measurement protocol, loess, moisture extraction

Inhoudsopgave

Samenvatting — 11

1 Inleiding — 19

- 1.1 Aanleiding en doel — 19
- 1.2 Leeswijzer — 20

2 Effect van monsterneming, -opslag en -verwerking op het vochtgehalte in lössmonsters — 21

- 2.1 Inleiding — 21
 - 2.1.1 Aanleiding — 21
 - 2.1.2 Doel — 21
 - 2.1.3 Reguliere LMM-procedure — 21
 - 2.1.4 Fysisch-chemische achtergrond — 22
 - 2.1.5 Globale opzet van het onderzoek — 23
- 2.2 Uitvoering van het onderzoek — 23
 - 2.2.1 Vergelijking van analyseresultaten van individuele en mengmonsters — 23
 - 2.2.2 Monsternamen en voorbereiding veldonderzoek — 24
 - 2.2.3 Droogexperiment — 25
 - 2.2.4 Simulatie van bemonstering — 26
 - 2.2.5 Bewaarexperiment — 27
- 2.3 Resultaten en interpretatie — 28
 - 2.3.1 Vergelijking individuele en mengmonsters — 28
 - 2.3.2 Droogexperiment — 29
 - 2.3.3 Simulatie van bemonstering — 30
 - 2.3.4 Bewaarexperiment — 30
- 2.4 Conclusies — 31

3 Effect langdurig bewaren van lössmonsters op de gemeten concentraties — 33

- 3.1 Inleiding — 33
 - 3.1.1 Aanleiding — 33
 - 3.1.2 Doel — 33
 - 3.1.3 Reguliere LMM-procedure — 33
 - 3.1.4 Fysisch-chemische achtergrond — 34
 - 3.1.5 Globale opzet van het onderzoek — 34
- 3.2 Uitvoering van het onderzoek — 34
 - 3.2.1 Selectie van bedrijven — 34
 - 3.2.2 Monsternamen en monsterverwerking — 35
 - 3.2.3 Datacontrole en verwerking — 35
- 3.3 Resultaten en interpretatie — 36
 - 3.3.1 Stikstofcomponenten — 37
 - 3.3.2 Overige componenten — 41
- 3.4 Conclusie — 43

4 Effect van diepte van monsternamen op de gemeten concentraties — 45

- 4.1 Inleiding — 45
 - 4.1.1 Aanleiding — 45
 - 4.1.2 Doel — 45

4.1.3	Reguliere LMM-procedure en andere meetprogramma's — 45
4.1.4	Fysisch-chemische achtergrond — 45
4.1.5	Globale opzet van het onderzoek — 46
4.2	Uitvoering van het onderzoek — 47
4.2.1	Verschillen tussen diepteniveaus binnen het bemonsteringstraject (c) — 47
4.2.2	Verschillen tussen diepteniveaus beneden het bemonsteringstraject (d) — 47
4.2.3	Effect van een onvolledig bemonsteringstraject (e) — 48
4.3	Resultaten en interpretatie — 48
4.3.1	Diepteniveaus binnen het bemonsteringstraject (c) — 48
4.3.2	Diepteniveaus beneden het bemonsteringstraject (d) — 50
4.3.3	Onvolledig bemonsteringstraject (e) — 52
4.3.4	Discussie — 55
4.4	Conclusie — 56

5 Verklaring van verschillen tussen schud- en centrifuge-extractie — 57

5.1	Inleiding — 57
5.1.1	Aanleiding — 57
5.1.2	Doel — 57
5.1.3	Reguliere LMM-procedure — 58
5.1.4	Schudmethode — 58
5.1.5	Fysisch-chemische achtergrond — 58
5.1.6	Globale opzet van het onderzoek — 60
5.2	Uitvoering van het onderzoek — 61
5.2.1	Selectie van monsterlocatie — 61
5.2.2	Monstername en monsterverwerking — 62
5.2.3	Chemische analyses en bepalingen — 64
5.3	Resultaten en interpretatie — 69
5.3.1	Beschrijving van de bodem — 69
5.3.2	Vergelijking centrifuge- en schudextracties — 70
5.3.3	Doorspoelproef — 73
5.3.4	Isotoopanalyses — 76
5.3.5	Potentiële denitrificatie — 80
5.3.6	Interpretatie van de metingen — 80
5.4	Conclusie — 81

6 Nitraatconcentratie in bodemvocht en grondwater — 83

6.1	Inleiding — 83
6.1.1	Aanleiding — 83
6.1.2	Doel — 83
6.1.3	Reguliere LMM-procedure — 83
6.1.4	Fysisch-chemische achtergronden — 84
6.1.5	Globale opzet van het onderzoek — 84
6.2	Uitvoering van het onderzoek — 84
6.2.1	Selectie van bedrijven — 84
6.2.2	Monstername en monsterverwerking — 84
6.2.3	Datacontrole en verwerking — 85
6.3	Resultaten en interpretatie — 85
6.4	Conclusie — 86

7 Effect van droogte op de bemonsterbaarheid van bodemvocht — 87

- 7.1 Inleiding — 87
- 7.1.1 Aanleiding — 87
- 7.1.2 Doel — 87
- 7.1.3 Reguliere LMM-procedure — 87
- 7.1.4 Fysisch-chemische achtergronden — 87
- 7.1.5 Globale opzet van het onderzoek — 88
- 7.2 Uitvoering van het onderzoek — 88
- 7.2.1 Selectie van bedrijven — 88
- 7.2.2 Monsternamen en monsterverwerking — 88
- 7.2.3 Datacontrole en verwerking — 89
- 7.3 Resultaten en interpretatie — 89
- 7.3.1 Vooronderzoek — 89
- 7.3.2 Vervolgonderzoek — 90
- 7.3.3 Vergelijking met andere jaren — 91
- 7.4 Conclusie — 93

8 Meetonzekerheid in duplo bodemvochtmetingen — 95

- 8.1 Inleiding — 95
- 8.1.1 Aanleiding — 95
- 8.1.2 Doel — 95
- 8.1.3 Reguliere LMM-procedure — 96
- 8.1.4 Meetonzekerheden: achtergronden voor bodemvocht en grondwater — 97
- 8.2 Uitvoering van het onderzoek — 100
- 8.2.1 Selectie van bedrijven — 100
- 8.2.2 Monsternamen en monsterverwerking — 100
- 8.2.3 Selectie van stoffen — 100
- 8.2.4 Datacontrole en verwerking — 101
- 8.2.5 Methode om meetonzekerheid te bepalen — 101
- 8.3 Resultaten en interpretatie — 102
- 8.3.1 Meetonzekerheid in bodemvocht uit duplobodemvochtmonsters — 102
- 8.3.2 Individuele monsters (puntmonsters) en mengmonsters — 103
- 8.3.3 Bruikbaarheid van berekende meetonzekerheid — 104
- 8.3.4 Gecombineerde meetonzekerheid — 105
- 8.3.5 Meetonzekerheid van bodemvocht en grondwater — 106
- 8.4 Conclusie en reflectie — 107

Dankbetuiging — 109

Referenties — 111

Bijlage 1 Overzicht onderzochte parameters met eenheid — 115

Bijlage 2 Resultaten van het vochtveranderingsonderzoek — 117

Bijlage 3 Resultaten verouderingsonderzoek — 123

Bijlage 4 Resultaten diepteonderzoek — 132

Bijlage 5 Schatting van het potentieel effect van anionexclusie op de gemeten nitraatconcentratie — 141

Bijlage 6 Protocol doorstroomexperimenten — 145

Bijlage 7 Resultaten anionexclusieonderzoek — 147

Bijlage 8 Statische kentallen (ongewogen) 2011–2024 — 172

Bijlage 9 Meetonzekerheid grond- en oppervlaktewater — 173

**Bijlage 10 Statistische kentallen van duplometingen in
bodenvocht > AG — 174**

Bijlage 11 Grafieken van duplometingen in bodenvocht — 175

Samenvatting

Aanleiding, doel en belangrijkste boodschap

De kwaliteit van grond- en oppervlaktewateren in Nederland voldoet nog niet overal aan de eisen die gesteld worden in de Europese Nitraatrichtlijn en Kaderrichtlijn Water (KRW). Deels komt dit door de nog te hoge concentratie van nutriënten in deze wateren, die voor een belangrijk deel afkomstig zijn van de landbouw. De Nitraatrichtlijn verplicht alle lidstaten van de Europese Unie maatregelen te nemen om belasting van grond- en oppervlaktewater met nutriënten vanuit de landbouw te verminderen, om drinkwaterbronnen te beschermen en eutrofiëring van oppervlaktewater te voorkomen. Het Nederlandse mestbeleid is erop gericht om aan de verplichtingen van de Nitraatrichtlijn en te voldoen. Daarnaast levert het beleid ook een bijdrage aan de KRW, specifiek waar het gaat om nutriënten afkomstig uit de landbouw. Het Landelijke Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) monitort de effecten van het mestbeleid op de ontwikkeling van de waterkwaliteit op landbouwbedrijven in samenhang met de ontwikkeling in de landbouwpraktijk.

Het LMM onderscheidt vier regio's op basis van grondsoort: de Zand-, Löss-, Klei- en Veenregio. In elke regio wordt jaarlijks de chemische samenstelling van het water dat uitspoelt uit de wortelzone gemeten. De manier waarop dit gemeten wordt is afhankelijk van de geohydrologische situatie: de grondsamenstelling en het afwateringsysteem van het landbouwperceel. De Lössregio wordt gekenmerkt door gronden met veelal een grondwaterspiegel op grote diepte; vaak op tientallen meters diep. Dit is te diep om de effecten van het mestbeleid en landbouwpraktijk op de waterkwaliteit direct te kunnen meten: het duurt jaren voordat het uitspoelingswater het grondwater bereikt. De uitspoeling uit de wortelzone wordt daarom in deze regio gemeten door bodemvocht te bemonsteren uit de bodemlaag net onder de wortelzone.

In de Lössregio zijn óf waren er verschillende partijen actief die in het najaar aan bodemvochtmonitoring doen of deden met verschillende doeleinden. De monitoringsprojecten betreffen Duurzaam Schoon Grondwater (DSG) in opdracht van Waterleiding Maatschappij Limburg (WML), Bodemvochtmeetnet Mergelland (BVM) van de Provincie Limburg en het LMM van het RIVM. Alle drie de meetnetten zijn ingericht voor de monitoring van effecten van maatregelen via het analyseren van trends in de verkregen nitraatconcentraties. Het protocol voor monsternamen en vochtextractie verschilt tussen deze partijen, evenals de gemeten nitraatconcentraties op dezelfde locaties op hetzelfde moment. Dit was aanleiding voor het uitvoeren van een aantal onderzoeken in de Lössregio.

In dit rapport worden de resultaten van verschillende onderzoeken die het RIVM heeft uitgevoerd in de Lössregio in de periode 2014–2025 vastgelegd. Zodoende komen de resultaten ook voor andere onderzoekers en meetnetbeheerders beschikbaar. Elk onderzoek is in

één hoofdstuk vastgelegd en is afzonderlijk leesbaar. Uit de onderzoeken blijkt dat de huidige LMM-procedure voor monsternamen, verwerking en extractie van bodemvocht uit lössmonsters een representatief beeld geeft van de waterkwaliteit van het uitspoelingswater in de wortelzone. Een van de onderzoeken heeft geleid tot een kleine aanpassing in de werkwijze, waar op een selectie van bedrijven met 'droogtegevoelige gronden' een dubbele hoeveelheid grond wordt verzameld om genoeg bodemvocht voor analyse te kunnen winnen.

Reguliere (LMM) monsternamen en verwerking van bodemvocht

In de Lössregio wordt op grofweg 98% van de monsternamelocaties het bodemvocht bemonsterd. De overige 2% bestaat uit een bemonstering uit de bovenste meter grondwater, omdat de grondwaterspiegel op deze locaties hoog genoeg ligt om bemonstering van grondwater mogelijk te maken.

Op hoofdlijnen ziet de monsternamen en verwerking van het bodemvocht er als volgt uit. De monsters worden genomen bij ongeveer vijftig bedrijven in de maanden oktober tot en met februari. Op zestien locaties op een landbouwbedrijf worden boringen gedaan. Van elke individuele locatie worden de componenten nitraat, chloride, sulfaat en ammonium in het laboratorium gemeten. Dat komt neer op zestien puntmonsters per bedrijf. Ook wordt er per bedrijf een uitgebreide chemische analyse (24 componenten) uitgevoerd op twee mengmonsters. Deze zijn elk samengesteld uit monsters van acht locaties. Om tot deze chemische analyses te komen, wordt er op elke locatie grond uit het traject verzameld van 1,5 meter beneden maaiveld (m -mv) tot 3,0 m -mv. Elke 10 cm grond wordt in gelijke afgewogen hoeveelheden overgeheveld naar monsterpotten. De potten met grond worden in koelboxen getransporteerd en in de koeling op het laboratorium opgeslagen. Op het laboratorium wordt vervolgens de grond overgebracht in centrifugebuizen en gecentrifugeerd. Het opgevangen vocht wordt gefiltreerd en opgesplitst in deelmonsters voor de verschillende analyses.

Onderzoek 1: effect van monsterneming, -opslag en -verwerking op het vochtgehalte in lössmonsters

Onderzoek uitgevoerd door WML laat grote verschillen in nitraatconcentraties zien tussen de LMM-methode van het RIVM en de methode-WML. Een van de in dat onderzoek genoemde mogelijke oorzaken is uitdroging van de bodemonsters. In onderzoek 3 en 4 worden andere mogelijke oorzaken behandeld.

Het doel van onderzoek 1 is na te gaan of, en zo ja, in welke mate, een verandering in het vochtgehalte van lössmonsters optreedt tijdens het gehele traject van bemonstering, transport en opslag bij toevallig ongunstige veldomstandigheden, zoals een relatieve hoge temperatuur en windsnelheid. Hiertoe is een analyse op de chloridemetingen uit de reguliere LMM bemonsteringsrondes gedaan. Dit omdat chloride niet of nauwelijks wordt omgezet of reageert met de bodem. Daarnaast zijn er ook drie laboratoriumexperimenten opgezet: een droogexperiment, een simulatie van de bemonstering en een bewaarexperiment.

Uit de analyse en experimenten blijkt dat zelfs bij de meest ongunstige omstandigheden een verandering in het vochtgehalte van lössmonsters beperkt blijft tijdens het gehele traject van bemonstering, transport en opslag. Er is geen reden om aan te nemen dat uitdroging van bodemonsters de oorzaak is van gevonden verschillen in nitraatconcentraties tussen de methode van het RIVM en die van WML.

Onderzoek 2: effect langdurig bewaren van lössmonsters op de gemeten concentraties

In de periode 2007–2013 kwam het door capaciteitsproblemen bij het laboratorium regelmatig voor dat de bodemonsters na de conserveringstermijn werden verwerkt. Hoewel de monsters onder geconditioneerde omstandigheden (donker en koel bewaard in een goed afgesloten glazen pot) werden bewaard, riep dit de vraag op in hoeverre dit de kwaliteit van de monsters (en daarmee de resultaten) beïnvloedt.

Het doel van onderzoek 2 is om na te gaan of, en zo ja, hoe groot, de effecten zijn van de bewaartermijn van veldvochtige lössmonsters op de gemeten concentraties in het bodemvocht. Daarom is het bodemvocht onderzocht op veranderingen in de waterkwaliteit na verschillende conserveringstermijnen. Hiervoor zijn in de winter van 2011 op 2012 op twintig landbouwbedrijven telkens vijf mengmonsters verzameld, waarin alle standaard binnen het LMM gemeten stoffen zijn geanalyseerd. Dit is gedaan door de bodemonsters na respectievelijk 1 week, 4 weken, 13 weken, 26 weken en 52 weken conserveren te centrifugeren, en vervolgens, te analyseren op waterkwaliteit. De toe- of afname van concentraties na vier weken is geanalyseerd met regressieanalyse en door te kijken naar het verschil tussen de metingen na vier weken en na één week.

Het voor lange termijn bewaren van verse grondmonsters onder geconditioneerde omstandigheden leidt tot een vermindering van de kwaliteit van deze monsters. Dit is te zien door afname van ammonium-, koper- en kaliumconcentraties en een toename van nitraat-, calcium-, strontium-, chroom- en sulfaatconcentraties. Deze verandering wordt niet veroorzaakt door een verandering in het vochtgehalte, aangezien dat stabiel is. Processen die een rol kunnen hebben gespeeld bij de veranderingen in de concentraties zijn onder andere omzetting van ammonium in nitraat en het in oplossing gaan van calciumsulfaat. Het te lang bewaren van de monsters tussen 2007 en 2013 had nauwelijks invloed op de gemiddelde nitraatconcentratie per jaar (maximaal 2mg/l verschil); dit effect was een deel van de totale verschillen in nitraatconcentratie tussen die jaren (maximaal 18 mg/l verschil).

Onderzoek 3: effect van diepte van monsternamen op de gemeten concentraties

Vanaf de start van het LMM in de Lössregio in 2001 is er discussie geweest over de vraag op welke diepte het water in de bodem met de daarin opgeloste nutriënten als uitgespoeld kan worden beschouwd.

Het doel van onderzoek 3 is om de invloed van de bemonsteringsdiepte van de lössbodem op de gevonden concentraties te verkennen. Om dit te onderzoeken, is een aantal onderzoeken naar het effect van het

bemonsteringstraject op gemeten nitraat-, chloride-, sulfaat- en ammoniumconcentraties uitgevoerd. Hierbij zijn bemonsteringen, met verschillende begin- en einddiepten met elkaar vergeleken. De data-analyses zijn uitgevoerd met gemengd-modelanalyses (REML). Hierbij zijn, afhankelijk van het onderzoek, verschillende random variabelen gebruikt om concentraties te modelleren, namelijk: bedrijf, perceel, locatie en/of jaar.

Uit de onderzoeken blijkt dat er geen systematisch verloop in de concentratie (van nitraat, chloride, sulfaat en ammonium) is met de diepte beneden 1,5 m -mv. Dit sluit aan bij het bemonsteringsprotocol waarin een startdiepte van 1,5 m -mv het uitgangspunt is. Er is wel een toename van de chlorideconcentraties met de diepte (van 1,0 tot 3,0 m -mv per traject van een halve meter lang). De oorzaak hiervan is onbekend.

In het verleden is er een paar keer onbedoeld op een diepte van < 0,6 m -mv bemonsterd. Uit deze monsters blijkt dat je hogere concentraties nitraat en ammonium meet als je bemonstert vanaf een diepte van 0,3 tot 0,6 meter onder het maaiveld dan wanneer je op grotere diepte begint met bemonsteren. Het LMM-bemonsteringsprotocol staat meten op deze begindiepte niet toe.

Op basis van de onderzoeksresultaten is er geen reden om het bemonsteringstraject voor bodemvocht aan te passen in het werkvoorschrift.

Onderzoek 4: verklaring van verschillen tussen schud- en centrifuge-extractie

In de Lössregio zijn twee verschillende methoden in gebruik om het bodemvocht uit de grondmonsters te halen: de centrifuge- en de schudmethode. Bij de centrifugemethode worden de monsters gecentrifugeerd en wordt het vocht opgevangen. Dit is de standaardwerkwijze in het LMM. Bij de zogenaamde schudmethode wordt eerst een water- of zoutoplossing toegevoegd aan het grondmonster en vervolgens via meerdere stappen de concentratie bepaald in het bodemvocht. Dit is de methode die binnen de meetnetten DSG en BVM wordt gehanteerd. De nitraat- en chlorideconcentraties zijn hoger met de centrifugemethode dan met de schudmethode. Sulfaatconcentraties zijn juist lager met de centrifugemethode. De verschillen in gemeten concentraties in het bodemvocht tussen deze methoden zijn de aanleiding voor dit onderzoek.

Het doel van onderzoek 4 is om na te gaan of anionexclusie de meest logische verklaring is voor het verschil tussen de schudmethode en centrifugemethode voor de lössgronden van Zuid-Limburg. Een aanvullend doel van dit onderzoek is om te achterhalen waarom sulfaat niet hetzelfde gedrag vertoont als nitraat en chloride.

Bij anionexclusie stoten negatief geladen kleideeltjes in de wanden van de poriën in de bodem negatief geladen anionen af. De concentratie van anionen in het poriewater neemt dus toe met de afstand van de poriëwand. Hierdoor zijn de concentraties van de anionen (zoals

chloride, nitraat en sulfaat) in het mobielere water in het midden van de porie hoger dan in het water aan de poriewand, dat niet of nauwelijks meedoet aan het vochttransport. Door anionexclusie kunnen de kleine poriën met lage concentraties ook uitgesloten worden van transport. Bij de centrifugemethode wordt het mobiele water geëxtraheerd en gemeten, terwijl bij de schudmethode ook een groot deel van het niet- of minder mobiele water geëxtraheerd en gemeten wordt.

Voor het onderzoek zijn op verschillende locaties in de Lössregio bodemonsters verzameld op diverse diepten, waarbij per locatie drie boringen op korte afstand zijn gedaan. De monsters zijn samengevoegd en geanalyseerd om verschillen tussen extractiemethoden (schudden en centrifugeren) en bodemkarakteristieken als kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) te onderzoeken. Ook is de potentiële denitrificatie op verschillende diepten bepaald om te zien of nitraatafbraak mogelijk is. Er zijn drie extractiemethoden toegepast (centrifugeren, schudden met water en schudden met CaCl_2 -oplossing), waarna de monsters zijn geanalyseerd op onder andere chloride, nitraat en sulfaat. Om anionexclusie in lössbodems te testen, zijn doorspoelproeven uitgevoerd met gedestilleerd water en een zoutoplossing, waarbij werd gekeken naar het transport van anionen. Daarnaast zijn de stabiele isotoopratio's van nitraat en sulfaat gemeten, om denitrificatieprocessen en herkomst van sulfaat te achterhalen. Ook is de zwavel in de bodem isotopisch geanalyseerd, om de bron te bepalen en inzicht te krijgen in reductie- en oxidatieprocessen.

Niet alle uitgevoerde proeven gaven (genoeg) resultaten om de oorzaak van de verschillen in bodemvochtconcentraties tussen schud- en centrifuge-extract te verklaren. Op basis van de uitgevoerde stabiele isotoopmetingen kan daarom niet verklaard worden waarom sulfaatconcentraties in een schudextract hoger is dan bij het toepassen van de centrifugemethode, waar dit bij nitraat en chloride juist lager is. Literatuuronderzoek geeft wel een duidelijke aanwijzing dat, in lössbodems ingesloten, oplosbare sulfaat-zouten kunnen vrijkomen bij een extractiemethode waarbij de bodem wordt verstoord. Bij de schudmethode kan dit leiden tot hogere sulfaatconcentraties in het vochtextract dan bij de minder versturende centrifugemethode uit het LMM.

De resultaten van de doorspoelproef zijn complex om te interpreteren, arbeidsintensief om te verkrijgen en de resultaten zijn mogelijk door verschillende processen beïnvloed. De doorbraakcurves van anionen leverden dan ook geen consistente resultaten op. Aan de hand van de doorspoelproef is dus geen uitsluitel te geven over het belang van anionexclusie bij vochtextractie in lössmonsters. De bevinding dat de monsters met een grote CEC grotere verschillen in nitraat- en chlorideconcentraties kenden tussen centrifuge- en schudextracten is echter wel een duidelijke aanwijzing dat anionexclusie een belangrijke rol speelt in lössmonsters. De resultaten van de isotoopanalyses voor nitraat lieten zien dat denitrificatie op kan treden in de bovenste anderhalve meter. In het LMM loopt het reguliere meettraject van circa 1,5 tot 3,0 m -mv. Het valt dus niet volledige uit te sluiten dat denitrificatie optreedt in de bodemlagen onder de wortelzone bij lössgronden in Zuid-Limburg. De kans hierop is aanwezig als er in die

diepere bodemlagen organische stof voorkomt en er een slecht(er) doorlatende laag aanwezig is die leidt tot tijdelijke waterverzadiging van de laag erboven.

Onderzoek 5: nitraatconcentratie in bodemvocht en grondwater

In de Lössregio, in Zuid-Limburg, meten het RIVM, de provincie Limburg en de WML de concentratie van stoffen in het bodemvocht. Het grondwater zit te diep om eenvoudig en snel te bemonsteren. Bovendien is door de diepte van het grondwater een relatie tussen wat er bovengronds is gebeurd en de kwaliteit van het grondwater lastig te leggen. Formeel gelden de waterkwaliteitsnormen niet voor bodemvocht. Dit heeft vaker de vraag opgeroepen of de concentraties in het bodemvocht getoetst mogen worden aan de kwaliteitsnormen voor het grondwater. Dit speelt op het moment dat de toetsing wordt gebruikt om er maatregelen op af te stemmen. Het is niet relevant als het gaat om het vaststellen of genomen maatregelen een effect hebben op de vermindering van de uitspoeling. Dat nitraat uit bodemvocht wel degelijk terecht komt in grond- en oppervlaktewater blijkt uit metingen van het grondwater en water dat ontspringt uit bronnen in Zuid-Limburg.

Het doel van onderzoek 5 is om na te gaan of er op basis van de nitraatmetingen in zowel grondwater als bodemvocht op dezelfde locatie conclusies te trekken zijn over de relatie tussen de nitraatconcentratie in grondwater en bodemvocht.

Het onderzoek is uitgevoerd aan de hand van een aantal bemonsteringslocaties waar de monsternemer in de periode tussen 2002 en 2007 de LMM-procedure niet goed gevolgd heeft: op dezelfde locatie is een grondmonster én een grondwatermonster genomen. De reguliere LMM-procedure schrijft voor in de Lössregio grondmonsters te nemen tenzij er binnen 1,7 m -mv grondwater aangetroffen wordt. In dat geval wordt de bovenste meter grondwater bemonsterd. Dit resulteerde in een toevallige selectie van 22 paren waarbij er zowel een nitraatconcentratie in het grondwater gemeten is als in het bodemvocht daar direct boven.

Vergelijking van de nitraatconcentraties in het grondwater en het direct daarboven gelegen bodemvocht geven aanleiding om het nemen van grondmonsters in plaats van grondwatermonsters af te raden als het grondwaterpeil binnen 1,3 m -mv voorkomt. Dit, omdat de concentratie in het bodemvocht binnen 1,3 m -mv significant hoger is dan in de bovenste laag grondwater (van 1,3–1,8 m -mv). Het is dan beter om de bovenste meter van het grondwater te bemonsteren. Dit valt binnen de kaders van het LMM-bemonsteringsprotocol voor bemonstering in de Lössregio.

Onderzoek 6: effect van droogte op de bemonsterbaarheid van bodemvocht

De zomer van 2018 werd gekenmerkt door extreme droogte. Dit is aanleiding geweest om in de periode 2018–2021 op een aantal locaties in de Lössregio een dubbele hoeveelheid grond te verzamelen, om voldoende vocht uit deze grond te kunnen verkrijgen voor de reguliere LMM-analyses. Het doel van het onderzoek was om na te gaan of deze

extra bemonsteringsinspanning ertoe leidt dat er voldoende vocht beschikbaar is om de reguliere analyses uit te voeren.

Bij de reguliere bemonstering wordt 0,5 kg grond verzameld bij elk van de 16 meetpunten voor de analyse op nitraat, chloride, sulfaat en ammonium in het bodemvocht. Per bedrijf worden twee mengmonsters aangemaakt. Elk mengmonster bestaat uit 1,5 kg grond afkomstig uit 8 meetpunten. Voor mengmonsters bestaat het analysepakket naast nitraat, chloride, sulfaat en ammonium ook uit analyses van ortho-fosfaat, opgeloste totale stikstof, opgeloste totale fosfor, zware metalen en opgeloste organische koolstof (DOC). Met de beperkte hoeveelheid bodemvocht die gewonnen wordt, worden de belangrijkste analyses als eerste uitgevoerd. Bij een gebrek aan bodemvocht vallen dus de analyses met de laagste prioriteit als eerste af. Voor individuele punten is dit ammonium. Voor mengmonsters is dit DOC.

Uit dit onderzoek kan geconcludeerd worden dat door langdurige droogte het vochtgehalte in de grondmonsters afneemt, evenals de vochttopbrengst (het aandeel van het vochtgehalte dat met centrifugeren gewonnen wordt). Dit resulteert in ontbrekende meetresultaten. De aanvoer van de dubbele hoeveelheid monster bij een selectie van bemonsteringslocaties verkleint dit probleem van ontbrekende analyseresultaten, maar lost het niet volledig op. Het zorgt er wel voor dat de belangrijkste analyseresultaten beschikbaar zijn. De jaarlijkse selectie van bedrijven met 'droogtegevoelige grond' waar een dubbele hoeveelheid grond wordt verzameld is nu opgenomen als een standaardonderdeel van het LMM-bemonsteringsprotocol.

Onderzoek 7: meetonzekerheid in duplo bodemvochtmetingen

Binnen het LMM zijn in de Lössregio drie jaar lang bodemvochtmonsters in duplo genomen als extra kwaliteitscontrole. Deze duplo's geven inzicht in de meetonzekerheid van bodemvochtanalyses, waarvoor nog geen specifieke kwaliteitsnormen (zoals NEN) en -richtlijnen (zoals SIKB) bestaan. Meetonzekerheid is essentieel voor het juist interpreteren van gemeten concentraties, zoals van nitraat, in toestand- en trendrapportages, maar ook bij lokale metingen. Transparantie hierover vergroot het vertrouwen in het meetproces en helpt beleidsmakers om robuustere keuzes te maken bij gevoelige thema's als waterkwaliteit en mestbeleid.

De meetonzekerheid (in de vormen van herhaalbaarheidsspreiding en inhomogeniteitsbijdrage) is bepaald voor stoffen waarvoor meer dan de helft van de metingen ruim boven de aantoonbaarheidsgrens ligt. De resultaten zijn representatief voor het gemeten concentratiebereik, hoewel de geselecteerde monsters iets meer vocht bevatten dan gemiddeld. De meetonzekerheid in bodemvochtmonsters varieert sterk per stof, met een meetonzekerheid tussen 9% (calcium) en 38% (koper), met 12% voor nitraat. De hogere meetonzekerheid in bodemvocht ten opzichte van grondwater wordt vooral veroorzaakt door de grotere heterogeniteit van de bodemmatrix en de extra stappen in monsterverwerking. Grondwater is homogener, waardoor de meetonzekerheid daar lager ligt (een factor 1 tot 5 verschil, afhankelijk van de stof).

De meetonzekerheid uit duplo-analyses geeft vooral inzicht in de reproduceerbaarheid en heterogeniteit van de monsters, maar omvat niet de systematische afwijking (bias) of de tussenmonsterspreiding. Voor de Lössregio zijn deze bijdragen echter relatief klein ($<3,4\%$).

Voor beleidsmakers en andere gebruikers betekent deze meetonzekerheid dat resultaten van individuele bodemvochtmetingen met meer voorzichtigheid geïnterpreteerd moeten worden dan grondwatermetingen. De grotere meetonzekerheid vraagt om een hogere meetdichtheid en meer herhaalde metingen om trends en toestanden betrouwbaar vast te stellen. Dit sluit aan bij de huidige LMM-opzet, waarbij de Lössregio relatief intensief bemonsterd wordt.

Voor toekomstig onderzoek wordt aanbevolen om aanvullende methoden, zoals ringonderzoeken of additie-experimenten, te verkennen om deze onzekerheid beter te kwantificeren.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doel

De kwaliteit van grond- en oppervlaktewateren in Nederland voldoet nog niet overal aan de eisen die gesteld worden door de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) (EU,2000). Deels komt dit door de nog te hoge concentratie van nutriënten in deze wateren, die voor het grootste deel afkomstig zijn van de landbouw (Claessens et al., 2024; Van Gaalen et al., 2020). De Europese Nitraatrichtlijn verplicht alle lidstaten van de Unie maatregelen te nemen om belasting van grond- en oppervlaktewater met nutriënten vanuit de landbouw te verminderen, zodat de nitraatconcentratie lager is dan de norm en eutrofiëring van oppervlaktewater niet optreedt (EU,1991). Het Nederlandse mestbeleid is erop gericht om aan de verplichtingen van de Nitraatrichtlijn en de KRW te voldoen (LNV, 2021). Het Landelijke Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) monitort de ontwikkeling van de waterkwaliteit op landbouwbedrijven in samenhang met de ontwikkeling in de landbouwpraktijk, om te kunnen nagaan of het mestbeleid leidt tot een verbetering van de waterkwaliteit (Claessens et al., 2024; Buijs et al., 2025).

Het LMM onderscheidt vier regio's op basis van grondsoort: de Zand-, de Löss-, de Klei- en de Veenregio. In elke regio wordt jaarlijks de chemische samenstelling gemeten van het water dat uitspoelt uit de wortelzone. Dit water heeft het landbouwbedrijf verlaten, maar is nog relatief weinig veranderd door processen in de bodemlagen beneden de wortelzone. Het belangrijkste doel van het LMM is om een trend te kunnen detecteren in de stofconcentratie in het uitspoelende water. De manier waarop de uitspoeling op landbouwbedrijven wordt gemeten, is afhankelijk van de geohydrologische situatie. De Lössregio wordt gekenmerkt door gronden met veelal een grondwaterspiegel op grote diepte; vaak op tientallen meters diep. De uitspoeling uit de wortelzone wordt daarom in deze regio gemeten door bodemvocht te bemonsteren uit de bodemlaag net onder de wortelzone.

De eerste metingen in de Lössregio zijn eind 1998 gestart op een bedrijf in het project Koeien en Kansen (Oenema et al., 2024). In de periode winter 2002/2003 – 2005/2006 is er een verkennend programma uitgevoerd op ongeveer 25 bedrijven. Vanaf 2006/2007 is er een monitoringprogramma ingericht met 50 bedrijven, waar jaarlijks een bemonsteringsronde plaatsvindt tussen oktober en februari. In de eerste jaren (1999–2004) zijn verschillende onderzoeken uitgevoerd om na te gaan op welke wijze de metingen het best konden worden uitgevoerd en wat de effecten waren van bepaalde keuzes hierin. De opzet, uitvoering en resultaten van deze onderzoeken zijn gerapporteerd in Boumans et al. (2016, hoofdstuk 7). In 2014 is er discussie ontstaan over de meetmethodiek zoals die in het LMM in de Lössregio wordt gebruikt (Vaessen et al., 2014). In Zuid-Limburg zijn nog twee bodemvochtmeetnetten actief waarin lagere nitraatconcentratie gemeten worden: het meetnet Duurzaam Schoon Grondwater (DSG) en het Bodemvochtmeetnet Mergelland (BVM). De verschillen in gemeten

nitraatconcentraties waren aanleiding om resultaten van eerdere onderzoeken te evalueren (Ros, 2014) en een literatuuronderzoek uit te voeren (Fraters en Boumans, 2015). Tevens zijn er verschillende onderzoeken opgestart om meer inzicht te krijgen in de mogelijke oorzaak of oorzaken van de verschillen tussen de methodiek die wordt gebruikt in het LMM en methodieken in andere projecten in de Lössregio. Ook de bevindingen van de Commissie van Deskundigen Meststoffenwet, die een advies¹ heeft uitgebracht over de LMM-methodiek (CDM, 2016), zijn aanleiding geweest voor het opstarten van extra onderzoek. Van een beperkt deel van deze onderzoeken zijn de resultaten eerder gepubliceerd. Dit betreft onderzoek naar het effect van snelheid en tijdsduur van centrifugeren op de hoeveelheid vocht die wordt gewonnen en de daarin gemeten concentraties (Fraters et al., 2017) en een vergelijking van de gemeten concentraties in bodemvocht die zijn gewonnen via centrifugeren met de concentraties die zijn gewonnen via een schudextractie (Fraters et al., 2023).

In dit rapport is worden de resultaten van de verschillende onderzoeken die zijn uitgevoerd in de periode 2014–2025 vastgelegd. De resultaten zijn hierdoor ook beschikbaar voor andere onderzoekers en meetnetbeheerders.

1.2 Leeswijzer

De uitgevoerde onderzoeken zijn in chronologische volgorde per hoofdstuk beschreven. Elk hoofdstuk is apart te lezen en heeft een vaste opbouw: (1) Inleiding, (2) Uitvoering, (3) Resultaten en interpretatie en (4) Conclusies. Sommige hoofdstukken kennen een of meerdere bijlagen die achter in het rapport zijn opgenomen.

In de paragraaf 'Inleiding' van de hoofdstukken 2 tot en met 8 komen de volgende onderwerpen aan de orde:

- aanleiding voor het onderzoek,
- het doel van het onderzoek,
- de reguliere LMM-procedure,
- de fysisch-chemische achtergronden die een rol kunnen spelen,
- de globale opzet van het onderzoek.

De paragraaf 'Uitvoering' beschrijft het uitgevoerde veldwerk, de werkzaamheden in het laboratorium en hoe de onderzoeksgegevens zijn verwerkt. Tot slot kent ieder hoofdstuk de paragrafen 'Resultaten en interpretatie' en 'Conclusies' waarin respectievelijk de resultaten beschreven en bediscussieerd worden, en conclusies gedeeld worden.

In Bijlage 1 zijn alle onderzochte parameters met de bijbehorende chemische analysemethode, concentratie-eenheid en eventuele waterkwaliteitsnormen samengevat. Deze eenheden en normen worden verder niet vermeld in de hoofdstukken waarin de verschillende onderzoeken worden gepresenteerd.

¹ Vanuit het LMM bezien zijn de belangrijkste boodschappen uit het CDM-advies: Het CDM acht het LMM geschikter dan DSG voor monitoring van de Nitraatrichtlijn, ook biedt het een gelijk speelveld met de andere methoden voor het meten van uitspoelingswater (zoals de LMM grondwater- en drainwatermetingen). De bodemvochtmonitoring voldoet niet aan de eis om de kwaliteit van het grondwater in de verzadigde zone te monitoren (Art 5. Lid 6 uit de Nitraatrichtlijn). Beide meetnetten zijn geschikt voor de monitoring van effecten van maatregelen via het analyseren van trends in de verkregen nitraatconcentraties.

2 Effect van monsterneming, -opslag en -verwerking op het vochtgehalte in lössmonsters

2.1 Inleiding

2.1.1 *Aanleiding*

In het LMM worden bodemonsters genomen uit de laag onder de wortelzone (1,5–3,0 m beneden maaiveld) als het grondwater zich op te grote diepte bevindt (>5 m beneden maaiveld). De monsters worden genomen in één ronde in de maanden oktober tot en met februari. De bodemonsters worden opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium waar het bodemvocht wordt geëxtraheerd door deze te centrifugeren. Het extract wordt geanalyseerd op een groot aantal componenten, waaronder nitraat. De concentraties in het extract worden beschouwd als de concentraties in het vocht dat uitspoelt uit de wortelzone.

Tijdens het bemonsteren, het transport en de opslag voorafgaande aan het transport en in het laboratorium staat het monster bloot aan de lucht en bestaat het risico dat er vocht verdampt of juist vocht wordt aangetrokken. Maar ook tijdens de verwerking van het monster in het laboratorium kan vochtverlies of –aantrekken optreden. Bij het bemonsteren en in het laboratorium wordt het bodemmateriaal geringe tijd blootgesteld aan de buitenlucht en tijdens transport en opslag staat de bodem in contact met de lucht in de gesloten bemonsteringspot.

Onderzoek uitgevoerd door de Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) laat grote verschillen (>30%) in de gemeten nitraatconcentraties zien tussen de methode van WML, waarbij veranderingen in vochtgehalte in het veld nagenoeg zijn uitgesloten, en de LMM-methode, waarbij niet helemaal valt uit te sluiten dat er veranderingen zijn optreden (Vaessen et al., 2014). Hierbij zijn de gemeten nitraatconcentraties met de methode-WML systematisch lager. De monsters zijn op dezelfde locaties op hetzelfde moment binnen hetzelfde perceel genomen. De auteurs noemen uitdroging van de monsters bij het LMM als een van de mogelijke oorzaken van de gemeten verschillen.

2.1.2 *Doel*

Doel van het onderzoek is na te gaan of, en zo ja, in welke mate, een verandering in het vochtgehalte van lössmonsters optreedt tijdens het gehele traject van bemonstering, transport en opslag bij toevallig ongunstige veldomstandigheden als relatieve hoge temperatuur en windsnelheid.

2.1.3 *Reguliere LMM-procedure*

Het RIVM heeft diverse maatregelen opgenomen in de werkvoorschriften om de kans op een verandering in het vochtgehalte in het oorspronkelijke monster te beperken. Zo is bemonsteren bij temperaturen boven de 20 °C of bij neerslag niet toegestaan en wordt de tijd dat het monster aan de lucht blootstaat zo veel mogelijk beperkt.

In het veld worden twee soorten monsters genomen: (a) individuele monsters en (b) mengmonsters. Bij elk bedrijf zijn er zestien meetpunten geselecteerd en bij elk punt wordt er een boring gedaan waarbij bodemmateriaal wordt verzameld uit de laag 1,5–3,0 m -mv. Dit gebeurt door telkens een laagje van 0,1 m op te boren met een Edelmanboor en de boorkern (het materiaal aan zij- en bovenkant wordt weggesneden) in een plastic bakje te doen dat wordt afgesloten met een deksel. Als de gewenste boorlengte van 1,5 m is verkregen, zijn er 15 plastic bakjes gevuld. Uit elk plastic bakje doet men 33 g grond in een 0,72 liter glazen pot voor het individuele monster, en doet men 13 g grond in de 1,5 liter PE (polyethyleen) pot voor het mengmonster.

Sinds de winter van 2016/2017 worden mengmonsters niet meer in het veld aangemaakt, maar in het laboratorium. Het formaat van de pot is destijds ook aangepast, maar de massa van de grond blijft hetzelfde. Per punt wordt er sinds de winter van 2016/2017 dus zowel een pot gevuld voor het individuele monster (0,55 liter van glas) als een pot voor het mengmonster (0,87 liter PE). In het lab worden de zestien mengmonsterpotten samengevoegd tot twee mengmonsters (acht per mengmonster).

Er wordt in het veld per bakje meer grond afgewogen indien niet de volledige lengte van 1,5 m is bemonsterd; dus als er minder dan vijftien bakjes zijn bij een boorpunt. Voor een individueel monster is circa 500 g nodig en voor een mengmonster 1500 g. De exacte hoeveelheid wordt rechtstreeks in de monsterpotten afgewogen. Voor een mengmonster wordt op acht meetpunten grond toegevoegd, voor het individuele monster maar op één meetpunt. De mengmonsterpotten stonden dus tot de bemonstering van 2016/2017 acht keer zo lang open als de individuele monsterpot.

De monsters (potten) worden koel ($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donker opgeslagen tot verwerking, om verdamping uit te sluiten. De potten worden voorafgaande aan de verwerking eerst op kamertemperatuur gebracht (een nacht buiten de koeling), om condens zo veel mogelijk te vermijden. De potten worden voor het openen licht rondgedraaid, om eventueel aanwezige rest condens aan bodemmateriaal te binden.

Een individueel grondmonster wordt in zijn geheel overgebracht in twee centrifugebuizen en gecentrifugeerd. Een mengmonster wordt verdeeld over zes centrifugebuizen en gecentrifugeerd. Het opgevangen vocht wordt gefiltreerd over een $0,45\text{ }\mu\text{m}$ filter. Het vocht uit zowel de individuele als de mengmonsters wordt geanalyseerd op nitraat, ammonium, chloride en sulfaat. Het vocht uit de mengmonsters wordt daarnaast op nog meer stoffen geanalyseerd (Negash et al., 2024).

2.1.4

Fysisch-chemische achtergrond

Het verlies van vocht door verdamping leidt tot een hogere concentratie in het bodemvocht dan er in de oorspronkelijke situatie aanwezig was. Er wordt dus een lagere concentratie in het opgevangen centrifugaat gemeten. Het aantrekken van vocht leidt juist tot een lagere concentratie in het bodemvocht (en centrifugaat).

2.1.5 *Globale opzet van het onderzoek*

Het onderzoek omvatte een vergelijking van de concentratie in de individuele monsters met de concentratie in mengmonsters uit het lopende programma, en de uitvoering van een drietal laboratoriumexperimenten.

Het uitvoeren van experimenten in het veld bleek niet mogelijk, omdat er geen weegschaal beschikbaar was met een nauwkeurigheid van één tiende gram die werkte op batterijen. Daarnaast bleek dat een weegschaal in het veld niet stabiel is, waardoor de aflezing onnauwkeurig is.

Voor de vergelijking van de analyseresultaten van de individuele met de mengmonsters zijn alleen de resultaten van complete sets gebruikt van de combinatie mengmonster en acht individuele monsters. De vergelijking is uitgevoerd voor chloride, omdat chloride niet wordt omgezet en ook niet of nauwelijks reageert met de bodem.

De drie uitgevoerde laboratoriumexperimenten waren:

1. een droogexperiment
2. een simulatie van de bemonstering
3. een bewaarexperiment

In het droogexperiment werd de gewichtsverandering van een grondmonster in een openstaand plastic monsterbakje en in een openstaande glazen pot gedurende enige tijd gevolgd. In het simulatie-experiment werd een bemonstering gesimuleerd waarbij vanuit een plastic bakje een glazen pot werd gevuld. Beide experimenten werden zowel onder ongunstige (warme en droge) omstandigheden als onder extreme (zeer warme en droge omstandigheden) uitgevoerd, waarbij in beide gevallen lucht over de monsters werd geblazen.

In het veld zijn de monsterbakjes meestal niet langer dan één of enkele minuten open bij het overbrengen van grond naar het bakje. Wel kan een bakje in afgesloten toestand tot een half uur staan voordat het wordt verwerkt. In die tijd kan er condensvorming zijn opgetreden, c.q. de grond zijn 'gedroogd'. Een pot is maximaal 15 minuten (individueel monster) of maximaal 2 uur (mengmonster) open.

Bij het bewaarexperiment is nagegaan of, en zo ja, in welke mate, er vochtverlies optreedt tijdens de opslag van de potten.

2.2 **Uitvoering van het onderzoek**

2.2.1 Vergelijking van analyseresultaten van individuele en mengmonsters
 Voor dit onderzoek zijn de gegevens gebruikt uit de periode winter 2003/2004 tot en met winter 2019/2020. Voor de vergelijking zijn de analyseresultaten van de mengmonsters met bijbehorende resultaten van de individuele monsters geselecteerd, waarvoor geldt dat de resultaten voor alle bijbehorende individuele monsters beschikbaar waren. Soms leverde het centrifugeren van een individueel monster onvoldoende vocht op om te kunnen analyseren. De mengmonsters waarbij resultaten van individuele monsters deels ontbraken zijn dus niet meegenomen in de vergelijking.

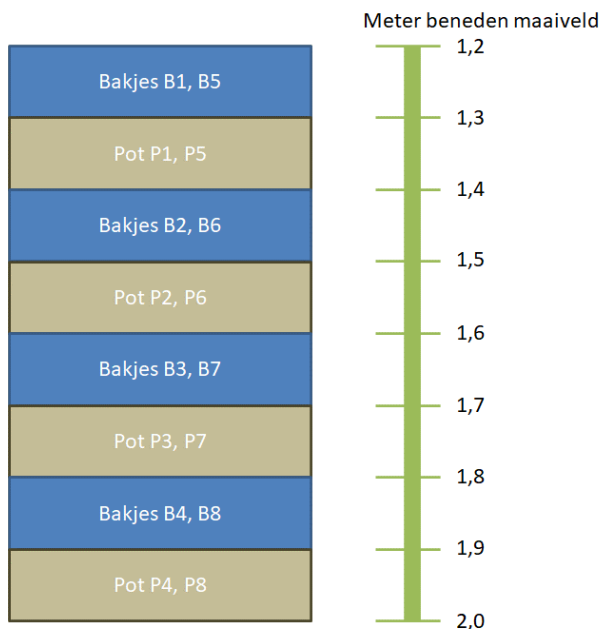
Voor de volledigheid zijn de analyseresultaten vergeleken van alle vier componenten die zowel in het individuele monster als in het mengmonster worden bepaald. Leidend zijn echter de resultaten van chloride, omdat dit de meest stabiele component is. Nitraat kan biologisch worden afgebroken en omgezet naar gasvormige stikstofverbindingen (denitrificatie) of ontstaan door de afbraak van ammonium (nitrificatie). Ammonium (kation) kan bovendien binden aan de klei en organische stof in de bodem. Hierdoor wordt de concentratie in het bodemvocht (deels) gereguleerd door de bodem. Onderzoek heeft verder uitgewezen dat sulfaat een ander gedrag vertoont dan nitraat en chloride, waarschijnlijk door de aanwezigheid van makkelijk oplosbare sulfaat-zouten (Heinrichs et al., 1996; Fraters et al., 2023), waardoor het onzeker is of dit een goede indicator is voor 'uitdroging'.

2.2.2 *Monsternamen en voorbereiding veldonderzoek*

Voor het laboratoriumonderzoek zijn op 10 november 2014 monsters genomen op twee locaties, elk op een ander LMM-bedrijf uit het reguliere programma. Op de ene locatie is de bemonstering in de ochtend uitgevoerd (locatie I), op de andere locatie in de middag (locatie II).

Op elke locatie zijn vier plastic bakjes en vier glazen potten gevuld. De monsters zijn genomen op 1,2 tot 2,0 m diepte. Eerst is volgens werkvoorschrift (MIL-W-4014) een gat geboord tot 1,2 m diepte. Vervolgens werd met een Edelmanboor telkens een monster van 0,1 m lengte genomen en werd 'het schone deel' van het monster in bakje of pot gebracht. Het 'schone deel' is het resterende deel nadat het materiaal aan zij- en bovenkant van de boorkern is weggesneden. De eerste steek (1,2–1,3 m) werd in een plastic bakje gedaan (B1 voor locatie I en B5 voor locatie II), de tweede (1,3–1,4 m) in een glazen pot (P1 voor locatie I en P5 voor locatie II); zie Figuur 2.1. Deze procedure werd vervolgd tot alle vier bakjes en vier potten waren gevuld. Op deze wijze was er per steek ongeveer 500 g monstermateriaal beschikbaar.

Figuur 2.1 Volgorde van vullen van plastic bakjes en glazen potten met lössgrond uit de verschillende bodemlagen tussen 1,2 en 2,0 meter beneden maaiveld voor locatie I (nummers 1–4) en locatie II (nummers 5–8).



De bakjes en de potten zijn dezelfde dag in een koelbox meegenomen naar het RIVM. In het laboratorium zijn de bakjes en potten, waarvan vooraf het leeggewicht was bepaald, vol en met deksel gewogen. Vervolgens zijn ze koel en donker opgeslagen tot verwerking voor het onderzoek.

De bakjes en potten zijn volgens onderstaand schema (Tabel 2.1) toegekend aan de verschillende experimenten. De experimenten leggen we uit in paragrafen 2.2.3, 2.2.4 en 2.2.5.

Tabel 2.1 Overzicht van gebruik van bakjes (B) en potten (P)¹ voor de verschillende experimenten (zie nummering in Figuur 2.1).

Locatie	Droogexperiment		Simulatie-experiment		Bewaar-experiment
	Ongunstig	Extreem	Ongunstig	Extreem	
Locatie I	B3⇒PB3 P3	B1⇒PB1 P1	B4⇒PB4/1 rest⇒PB4/2	B2⇒PB2/1 rest⇒PB2/2	P2, P4
Locatie II	B7⇒PB7 P7	B5⇒PB5 P5	B8⇒PB8/1 rest⇒PB8/2	B6⇒PB6/1 rest⇒PB6/2	P6, P8

¹ PB-potten zijn potten die pas in het laboratorium worden gevuld met grond uit de bakjes zoals aangegeven in de bovenstaande tabel.

2.2.3

Droogexperiment

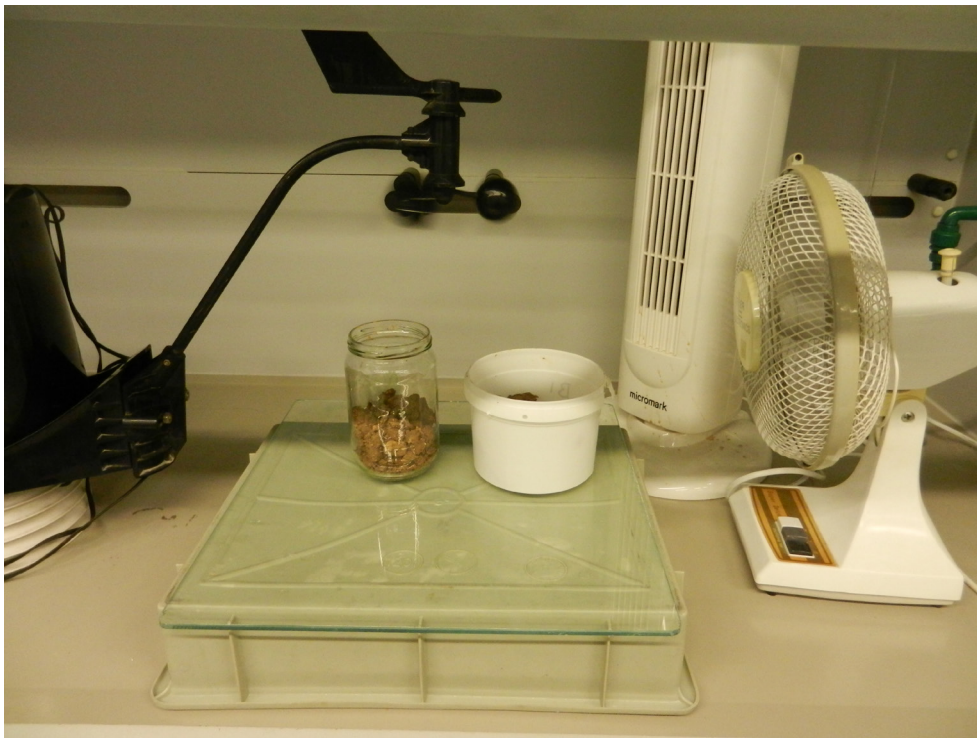
In dit experiment is het monster in zowel een pot als een bakje gedurende 45 minuten blootgesteld aan een luchtstroom die is opgewekt met een ventilator (zie Foto 2.1). Elke vijf minuten is er een meting uitgevoerd van het gewicht van het bakje en de pot, van de luchttemperatuur, de luchtvochtigheid en de windsnelheid. De positie

van bakje en pot ten opzichte van de ventilator is gewisseld volgens een vast schema. Hierbij was de uitgangspositie van de monsters van locatie II tegengesteld aan die van locatie I (Bijlage 2, Tabel B2.1 en B2.2). De luchtmetingen zijn uitgevoerd met een Davis Vantage Pro 2.

Alle proeven zijn uitgevoerd bij een windsnelheid variërend van 7,2–8,0 m/s (matige tot vrij krachtige wind). De helft van de proeven is uitgevoerd bij de maximaal verwachte werktemperatuur (21 °C) en luchtvochtigheid (42%); dit is het ongunstige niveau. Deze luchtvochtigheid is veel lager dan normaal buiten, zeker in de herfst en winter. De luchtvochtigheid ligt dan tussen de 80 en 90%. De andere helft is bij een hogere temperatuur (28 °C) en een nog iets lagere luchtvochtigheid (35–37%) gemeten; dit is het extreme niveau.

Om het (rest)vochtgehalte te bepalen is na afloop van de proef de grond in het bakje (B1, B3, B5, B7) overgebracht in een glazen pot (PB1, PB3, PB5, PB7 in Tabel 2.1). Voor alle grondmonsters is vervolgens het vochtgehalte bepaald door deze gedurende 72 uur te drogen. Het gewicht is bepaald voor aanvang en na 24, 48 en 72 uur drogen.

Foto 2.1 Opstelling pot en bakje in droogexperiment. Boven de pot en het bakje is de windsnelheids- en luchtvochtigheidsmeter opgesteld.



2.2.4

Simulatie van bemonstering

Dit experiment simuleert het overbrengen van de grond uit de vijftien plastic bakjes, afkomstig van de verschillende bodemlagen tussen 1,5 en 3,0 m diepte, in de glazen pot voor het individuele monster. In het experiment werd één bakje (B2, B4, B6, B8) per proef gebruikt, dat telkens werd geopend, waarna de juiste hoeveelheid grond (33 g) werd overgebracht in één pot (PB2/1, PB4/1, PB6/1, PB8/1 in Tabel 2.1). Vervolgens werd het bakje gesloten en tien seconden

gewacht. Deze procedure werd veertien keer herhaald. Daarna werden pot en bakje weer gesloten. Op deze wijze was 500 g grond overgebracht. Een ventilator zorgde ervoor dat gedurende de proef lucht over de pot werd geblazen (zie Foto 2.2).

Net als bij het droogexperiment zijn de proeven op twee niveaus uitgevoerd: ongunstig en extreem. De omstandigheden waren nagenoeg identiek aan die daar beschreven (Bijlage 2, Tabel B2.3 en B2.4). Voor het niveau extreem zijn de bakjes B2 (locatie I, diepte 1,4–1,5 m) en B6 (locatie II, diepte 1,4–1,5 m) gebruikt. Voor het niveau ongunstig zijn de bakjes B4 (locatie I, diepte 1,8–1,9 m) en B8 (locatie II, diepte 1,8–1,9 m) gebruikt.

Na afloop van de proef is de in het bakje resterende grond (B2, B4, B6, B8) overgebracht in een glazen pot (PB2/2, PB4/2, PB6/2, PB8/2 in Tabel 2.1) voor de bepaling van het (rest)vochtgehalte. Voor alle grondmonsters is vervolgens het vochtgehalte bepaald door deze gedurende 72 uur te drogen. Het gewicht is bepaald voor aanvang en na 24, 48 en 72 uur drogen.

Foto 2.2 Opstelling van het vullen van de pot uit het bakje en het afwegen in het simulatie-experiment.



2.2.5 Bewaarexperiment

Met dit experiment is nagegaan of, en zo ja, in welke mate, er vochtverlies optreedt tijdens de opslag van de potten. Voor het bewaarexperiment zijn alleen potten gebruikt (Tabel 2.1). De potten zijn

gedurende zeven maanden koel en donker opgeslagen. Metingen van het gewicht zijn gedaan bij binnenkomst en na 7, 14, 21, 29, 59, 93, 119, 150, 180 en 217 dagen. Door omstandigheden zijn er geen restvochtbepalingen uitgevoerd. Het vochtgehalte van de monsters is geschat via interpolatie van de vochtgehalten van de monsters uit de laag er juist boven en er juist onder (indien beschikbaar).

2.3 Resultaten en interpretatie

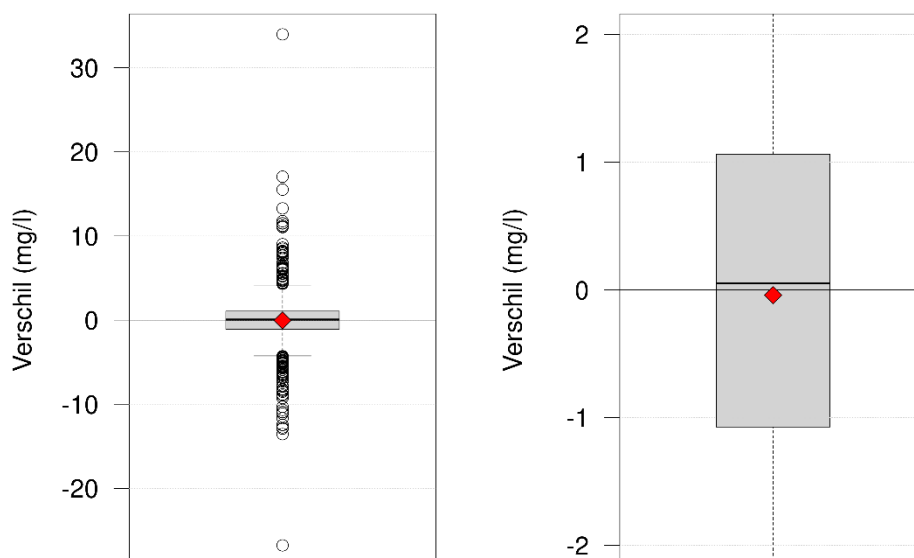
2.3.1 *Vergelijking individuele en mengmonsters*

Over de gehele meetperiode beschouwd (winter 2005/2006 – winter 2019/2020) is noch het gemiddelde van de verschillen tussen individuele- en mengmonsters, noch de mediaan significant afwijkend van nul (Figuur 2.2).

De verschillen nemen echter significant toe in de tijd ($p < 0,001$) (Bijlage 2, Figuren B2.1–B2.4). Beschouwen we de verschillen in de chlorideconcentratie voor de laatste vier meetjaren (winter 2016/2017 – winter 2019/2020), dan zijn zowel de mediaan als het gemiddelde van de mengmonsters ongeveer 0,5 mg/l hoger dan die van de individuele monsters ($p < 0,005$, eenzijdig getoetst) (Tabel 2.2).

De hogere concentratie bij de mengmonsters in de recente meetperiode zou erop wijzen dat er sprake is van enige uitdroging in het veld. Voor de mengmonsters is dat ongeveer 2% meer dan voor de individuele monsters. Het vreemde is dat er juist de laatste vier jaar extra maatregelen zijn genomen om verdamping tegen te gaan. Bovendien worden de mengmonsters sinds winter 2016/2017 op dezelfde manier samengesteld als de individuele monsters (één pot per punt) en worden de monsters behorende bij een mengmonster pas in het laboratorium samengevoegd.

Figuur 2.2 Boxplot van verschillen tussen mengmonster en gemiddelde van bijbehorende individuele monsters voor chlorideconcentraties in de periode winter 2005/2006 – winter 2019/2020. Rode ruit is gemiddelde. De rechter boxplot is een ingezoomde versie van de linker boxplot.



Tabel 2.2 Karakteristieken (kentallen) van de chlorideconcentratie (mg/l) in mengmonsters en gemiddelde van acht individuele monsters voor de gehele meetperiode en voor de laatste vier jaar.

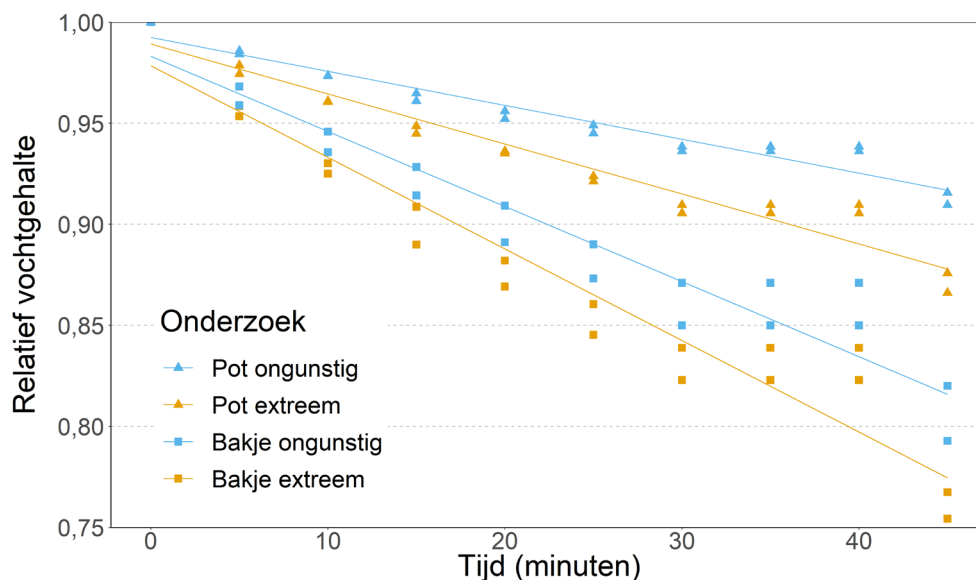
	Minimum	25 perc.	Mediaan	Gemiddelde	75 perc.	Maximum
<i>Hele periode (2005/'06 – 2019/'20)</i>						
Meng	1,32	10,2	17,0	20,0	27,4	97,3
Individueel	1,78	10,1	17,0	20,0	27,0	91,1
Vershil	-26,8	-1,07	0,05	-0,04	1,06	34,0
<i>Laatste vier jaar (2016/'17 – 2019/'20)</i>						
Meng	1,71	11,6	20,2	22,3	29,7	84,1
Individueel	2,41	11,0	20,7	21,8	28,8	85,5
Vershil	-11,0	-0,82	0,43	0,50	1,91	15,5

2.3.2

Droogexperiment

De grond in de open bakjes droogt sneller uit dan in de open potten; na 45 minuten scheelt dit zo'n 10%-punten (Figuur 2.3). Voor beide geldt dat de uitdroging bij hogere temperatuur en lagere luchtvochtigheid sneller gaat dan bij lagere temperatuur en hoger luchtvochtigheid; dit scheelt na 45 minuten zo'n 5%-punten.

Figuur 2.3 Verandering van het vochtgehalte van lössmonsters, als fractie van beginsituatie, die gedurende 45 minuten blootgesteld worden aan een matige tot vrij krachtige wind in een open bakje of pot bij een temperatuur van 28 °C en relatieve luchtvochtigheid van 36% (extreem) en bij een temperatuur van 21 °C en relatieve luchtvochtigheid van 42% (ongunstig).



Het verschil tussen het bakje en de pot is te verklaren door de gunstigere verhouding tussen blootgesteld oppervlak (kleiner) en dikte van het monster (groter) bij de pot. Het verschil tussen de 'ongunstige' en de 'extreme' omstandigheden is eveneens volgens verwachting, warme, droge lucht kan meer vocht opnemen dan de relatief koudere, vochtiger lucht.

De tijd dat het bakje in het veld open staat, is hooguit vijf minuten. De pot staat hooguit 10 minuten open. In het veld zijn bovendien de weersomstandigheden tijdens het bemonsteren veel gunstiger. De bemonstering vindt plaats in de maanden oktober tot en met februari. In die periode is de temperatuur veel lager (10 °C) en de relatieve luchtvochtigheid veel hoger (> 80%). Dit wil zeggen dat op basis van deze proef de verwachting is dat er zelfs onder ongunstige veldomstandigheden duidelijk minder dan 5% van het oorspronkelijke vocht zal verdampen tijdens de bemonstering.

2.3.3 Simulatie van bemonstering

Uit het simulatie-experiment blijkt dat het vochtverlies in de orde van 5-6%-punten is onder ongunstige of extreme omstandigheden (Figuur 2.4). De verschillen tussen de ongunstige en extreme omstandigheden zijn kleiner dan 1%-punt. Dit wordt mede veroorzaakt door de relatief korte periode waarin de monsters zijn blootgesteld aan de omstandigheden (8-14 minuten).

Figuur 2.4 Relatief vochtgehalte van lössmonsters, als percentage van beginsituatie, na simulatie van een bemonstering. Monsters zijn blootgesteld aan een matige tot vrij krachtige wind bij een temperatuur van 27 °C en relatieve luchtvochtigheid van 36-38% (extreem) en bij een temperatuur van 21 °C en relatieve luchtvochtigheid van 42% (ongunstig).



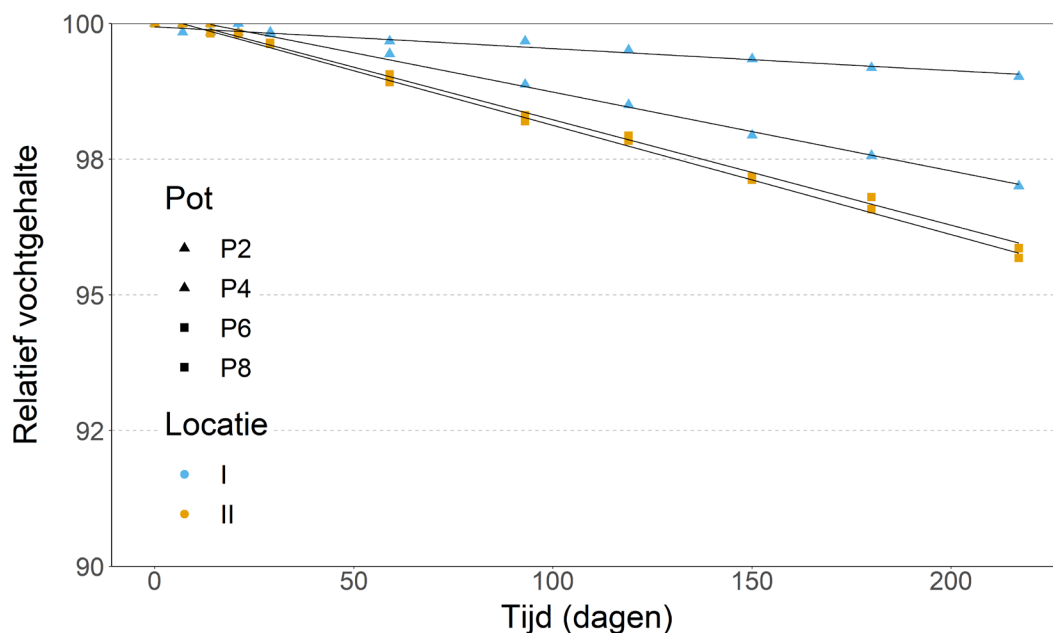
2.3.4 Bewaarexperiment

Tijdens de opslag van de glazen potten met plastic deksel onder geconditioneerde omstandigheden gaat er gedurende de eerste maand nauwelijks vocht verloren (0,02%-punten) (Figuur 2.5). Pas na vier maanden is het verlies bij de potten van locatie II opgelopen tot 2%-punten.

De monsters dienen door het lab binnen een week te worden verwerkt. Door capaciteitsproblemen bij het centrifugeren zijn monsters in het

verleden soms pas na een maand verwerkt. Vochtverlies zal ook in die gevallen niet van invloed zijn geweest op het resultaat.

Figuur 2.5 Verandering van het vochtgehalte van lössmonsters, als fractie van beginsituatie, tijdens de opslag van potten (koel en donker bewaard).



2.4 Conclusies

Er is geen reden om aan te nemen dat vochtverlies een rol van belang speelt bij de huidige werkwijze en periode (winter) van bemonsteren van bodemvocht in de Lössregio. Vochtverlies zorgt daarmee niet voor aantoonbaar hogere gemeten concentraties in geanalyseerde stoffen wanneer gewerkt wordt volgens de LMM-werkwijze.

Zelfs bij ongunstige omstandigheden tijdens de bemonstering, warm tot zeer warm weer met lage luchtvochtigheid en matige tot sterke wind, is het vochtverlies door verdamping beperkt. Ook het langdurig bewaren van monsters, vele malen langer dan de maximum toegestane bewaarperiode, kan leiden tot slechts een zeer beperkt vochtverlies.

Het blijft desalniettemin van belang dat bemonstering onder ongunstige weersomstandigheden wordt voorkomen.

3 Effect langdurig bewaren van lössmonsters op de gemeten concentraties

3.1 Inleiding

3.1.1 Aanleiding

Door capaciteitsproblemen, zowel in het veld als in het laboratorium kwam het in de periode 2007–2013 voor dat sommige monsters soms pas na bijna een halfjaar na monsternamen werden verwerkt (Tabel 3.1).

Tabel 3.1 Aantal dagen tussen bemonstering in veld en aflevering bij laboratorium en tussen bemonstering en verwerking in laboratorium.

Jaar	Veld tot en met aflevering ¹			Veld tot en met verwerking		
	≤ 5 dagen	95%	maximum	≤ 35 dagen	95%	maximum
2007	75%	8	28	40%	118	139
2008	70%	15	33	50%	60	70
2009	40%	35	48	45%	158	166
2010	40%	13	17	85%	63	71
2011	<40%	27	34	65%	72	100
2012	<40%	37	48	80%	49	60
2013	<40%	28	42	45%	103	107

¹ Werkelijke tijd tot aflevering was waarschijnlijk veel korter; aflevertijd is volgens opgave laboratorium. Daarnaast is de 'veldtijd' soms verkeerd aangemaakt, namelijk al bij het klaarmaken van het dossier voor de veldwerkers.

Hoewel de monsters onder geconditioneerde omstandigheden worden bewaard, riep dit de vraag op in hoeverre dit de kwaliteit van de monsters beïnvloedt en daarmee invloed heeft gehad op de resultaten.

3.1.2 Doel

Het onderzoek had tot doel na te gaan of er effecten waren, en zo ja, hoe groot de effecten waren van de bewaartermijn van veldvochtige lössmonsters op de gemeten concentraties in het centrifugaat.

3.1.3 Reguliere LMM-procedure

Monsters dienen binnen vijf dagen na bemonstering van het gehele bedrijf bij het laboratorium te worden afgeleverd en binnen een week te worden verwerkt, met een uitloop tot maximaal een maand indien er bijzondere omstandigheden zijn. Van veld tot en met verwerking telt dit op tot maximaal 35 dagen indien er bijzondere omstandigheden zijn. De bodemonsters dienen koel (4 °C) en donker te worden opgeslagen. Potten worden voorafgaande aan de verwerking eerst op kamertemperatuur gebracht door ze een nacht buiten de koeling te laten.

3.1.4 *Fysisch-chemische achtergrond*

De grondmonsters zijn afkomstig uit de onverzadigde zone tussen 1,5 en 3,0 m diepte. Op basis van de gemeten nitraatconcentraties en vochtgehalten is de conclusie gerechtvaardigd dat de omstandigheden in deze monsters overwegend aeroob zijn (er is zuurstof aanwezig).

De monsters zijn na monstername niet onverstoorde, maar ze zijn niet intensief bewerkt in de zin dat er kluitjes grondmonster voorkomen. Eventuele anaerobe locaties in grotere kluiten kunnen verstoorde zijn, maar er kunnen na monstername nog steeds anaerobe plekken voorkomen in de monsters. Die zouden door de versterkte aanwezigheid van zuurstof langzaam ook aeroob kunnen worden. Anderzijds zouden bepaalde plekken bij lang bewaren in een goed afgesloten pot juist anaeroob kunnen worden als er bacteriën actief zijn.

Bij het toetreden van zuurstof zou de eventueel aanwezig ammonium tijdens het bewaren kunnen worden omgezet in nitraat. Mochten er op de langere termijn plekken anaeroob worden, dan zou er juist nitraat kunnen worden omgezet. De beschikbaarheid van fosfaat wordt op een andere manier beïnvloed door de aanwezigheid van zuurstof: fosfaat is immobiel bij aanwezigheid van zuurstof en mobiel bij gebrek aan zuurstof.

3.1.5 *Globale opzet van het onderzoek*

Bij 20 reguliere deelnemers aan het LMM is een extra bemonstering uitgevoerd. Dit was een aselecte steekproef uit alle deelnemende bedrijven, waarbij er een indeling was gemaakt in vier klassen op basis van de in het jaar ervoor gemeten nitraatconcentratie. Uit elke klasse waren vijf bedrijven getrokken.

Per bedrijf zijn vijf zo veel mogelijk identieke mengmonsters aangemaakt. De mengmonsters zijn gecentrifugeerd en het centrifugaat is geanalyseerd op vijf momenten variërend van één week na monstername tot een jaar na monstername.

3.2 **Uitvoering van het onderzoek**

3.2.1 *Selectie van bedrijven*

Het onderzoek is uitgevoerd op 20 van de 46 landbouwbedrijven die in de periode september 2011 – februari 2012 deelnamen aan het LMM in de Lössregio. Van alle deelnemende bedrijven is er een overzicht gemaakt van de nitraatconcentraties die zijn gemeten in 2010 (bemonstering september 2010 – februari 2011). De bedrijven zijn gesorteerd op nitraatconcentratie en verdeeld in vier groepen van circa twaalf bedrijven (Tabel 3.2). Uit elke groep zijn vijf bedrijven aselect getrokken. Na deze selectie zijn de deelnemers gevraagd om deel te nemen aan dit onderzoek. Indien een deelnemer geen toestemming verleende, is een nieuw bedrijf geselecteerd. Dit is drie keer voorgekomen (Tabel 3.2).

Tabel 3.2 Overzicht van onderzoeksgroepen.

Groep	Nitraatklasse (mg/l)	Beschikbaar aantal bedrijven	Geselecteerd / vervangend aantal
A	6–42	12	5 / 1
B	42–56	12	5 / 0
C	56–95	11	5 / 1
D	> 95	11	5 / 1

3.2.2 *Monsternamen en monsterverwerking*

De bemonstering is gestart op 27 februari en duurde tot half april 2012. Op alle bedrijven zijn acht boringen uitgevoerd. De boorlocaties zijn bepaald aan de hand van de mengschema's van de 16 boorlocaties in het seizoen 2011–2012. Per bedrijf waren er twee mengschema's (één voor elk van de twee mengmonsters) met elk de nummers van acht individuele punten. Per bedrijf is afwisselend het eerste of tweede mengschema van het voorafgaande seizoen gebruikt.

De monsters zijn genomen en de mengmonsters zijn gemaakt volgens de standaardwerkwijze. Met de opgeboorde grond van de acht boringen zijn in het veld vijf mengmonsters gemaakt in plaats van één mengmonster, zoals gebruikelijk. De bemonsteringspotten voor de vijf identieke mengmonsters zijn aselekt gevuld. Per mengmonster is 1,5 kg grond verzameld in een 1,5 liter PE pot. De mengmonsters zijn conform het protocol donker en koel (4 °C) opgeslagen tot analyse.

De vijf mengmonsters per bedrijf zijn na 1 week, 4 weken, 13 weken, 26 weken en 52 weken gecentrifugeerd. Het centrifugaat is verwerkt conform de standaardprocedure. De monsters zijn gedurende 35 minuten gecentrifugeerd met een RC-5C Plus met 7500 toeren per minuut (9500 g). Het centrifugaat is gefiltreerd over een 0,45 µm filter en opgesplitst in deelmonsters voor de verschillende analyses. Afhankelijk van de analyses zijn de monsters niet aangezuurd (Cl, NO₃, SO₄), aangezuurd met HNO₃ (Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, totaal-P, Pb, Sr en Zn) of aangezuurd met H₂SO₄ (DOC, ortho-P, NH₄, totaal-N) en daarna geanalyseerd.

3.2.3 *Datacontrole en verwerking*

De gegevens zijn gecontroleerd op uitschieters door deze onderling te vergelijken en te vergelijken met eerdere meetresultaten.

De controles leverden twee soorten 'uitschieters' op. Ten eerste bleken de resultaten voor totaal-P en ortho-P gedurende een deel van de analyseperiode onverklaarbaar hoge P-concentraties op te leveren. Dit verschijnsel is ook opgetreden in het reguliere meetprogramma in de Lössregio en in bodemvochtmonsters afkomstig uit het programma in de Zandregio. Om die reden zijn in de reguliere programma's alle P-analyses van bodemvochtmonsters die zijn verwerkt tussen 1 september 2011 en 1 september 2012 afgekeurd. Voor dit onderzoek zijn om dezelfde reden de resultaten van de P-analyses buiten beschouwing gebleven.

Ten tweede was er een duidelijk aanwijzing in de meetcijfers zelf dat er sprake is geweest van monsterverwisseling (Bijlage 3). Dit betrof een

monster uit week 13 van bedrijf C.01 met dat van bedrijf A.08 en een monster uit week 26 van bedrijf D.11, eveneens met dat van bedrijf A.08. Voor de analyses naar trends per bedrijf zijn de cijfers daarom omgewisseld.

Verder waren er in de series enkele opvallende waarnemingen (zie de figuren in Bijlage 3):

- De analyseresultaten van het monster van bedrijf C.10 gaf voor week 4 een factor vier tot vijf lagere waarden voor de parameters in het niet-aangezuurde monster (NO_3 , Cl en SO_4).
- De analyseresultaten van het monster van bedrijf B.03 gaf voor week 13 een onrealistische waarde voor DOC van bijna 82 mg/l, terwijl de maximumwaarde zonder deze waarneming 9,2 mg/l was.
- De analyseresultaten van bedrijf D.05 gaven na week 4 voor verschillende parameters (NO_3 , SO_4 , Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Sr) een sterke stijging te zien.
- De analyseresultaten van bedrijf D.11 gaven voor enkele parameters hoge en veelal sterk variërende concentraties te zien (NO_3 , Cl, SO_4 , Ca, Al, Cd, Mg, Mn, Na, Ni, Zn).

Alle regressieanalyses zijn ook uitgevoerd zonder locatie D.05 en een aantal analyses zonder locatie B.03 of D.11 maar met D.05 (Bijlage 3, Tabel B3.1). Dit om na te gaan in hoeverre de resultaten van die locaties de resultaten beïnvloedde.

3.3 Resultaten en interpretatie

Bij 13 van de 21 onderzochte stoffen trad er statistisch geen duidelijke verandering op in de gemeten concentratie over de bewaarperiode van 52 weken (Bijlage 3). Bij de overige acht was er bij vijf stoffen sprake van een toename van de concentratie (calcium, nitraat, sulfaat, chroom en strontium) en bij drie van een afname (ammonium, kalium en koper) (Tabel 3.3).

Van de dertien stoffen zonder duidelijke verandering zijn er vijf die wel een verandering laten zien als er een locatie met uitzonderlijke waarde of ontwikkeling wordt weggelaten. Er is dan een afname bij DOC, magnesium, mangaan en natrium, en een toename bij nikkel (Bijlage 3).

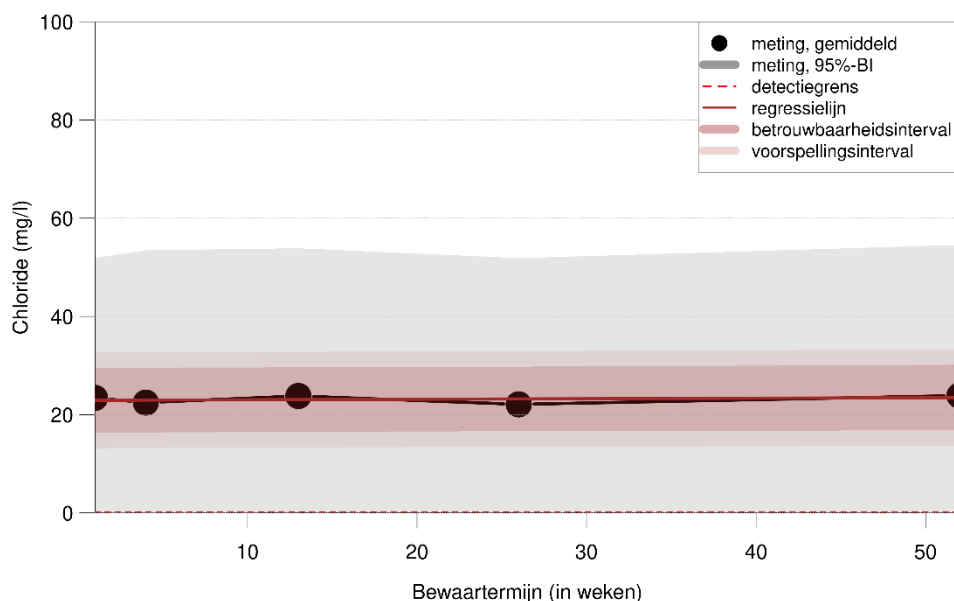
Tabel 3.3 Verandering in de concentratie voor stoffen met een significante toename of afname ($p < 0,05$).

Stof	Eenheid	Start (w1)	Eind (w52)	Verandering	4w Reg.*	4w Met.*
Ammonium	mg/l	0,47	0,10	Afname	-6,9%	-13%
Calcium	mg/l	61	71	Toename	+1,2%	+3,4
Chroom	µg/l	1,0	2,0	Toename	+7,0%	+8,4%
Kalium	mg/l	2,7	1,3	Afname	-3,4%	-40%
Koper	µg/l	4,7	2,6	Afname	-2,9%	-43%
Nitraat	mg/l	81	98	Toename	+1,8%	-2,3%
Strontium	µg/l	151	167	Toename	+0,7%	+2,3%
Sulfaat	mg/l	33,9	44,8	Toename	+2,5%	+4,1%

*af- of toename na 4 weken gebaseerd op uitkomst regressieanalyse (Reg.) en verschil tussen meting (Met.) na 4 weken en na 1 week.

Vochtverlies treedt niet op, aangezien de chlorideconcentratie niet verandert (Figuur 3.1). Dit bevestigt de uitkomst van het eerdere onderzoek (paragraaf 2.3.4). De waargenomen toename van de concentratie van enkele stoffen is daarom niet het gevolg van 'indikking'.

Figuur 3.1 Chloride, trend in gemiddelde concentratie met 95% betrouwbaarheidsinterval en regressielijn met betrouwbaarheids- en voorspellingsinterval.



De verandering in concentratie van verschillende stoffen is beperkt na vier weken en op basis van de regressieanalyse (Tabel 3.3). De verandering in het begin is echter sterker dan in de latere periode; dit kunnen we concluderen op basis van de vergelijking van het verschil tussen de metingen na 1 en 4 weken met de uitkomsten van de regressieanalyse (Tabel 3.3). Dit is ook te zien in de Figuren 3.2, 3.3 en 3.4. Vooral bij kalium en koper is dit aan de orde (Figuur 3.3), hoewel er bij koper enige twijfel is, omdat de concentratie in de meting erna weer hoger is.

3.3.1

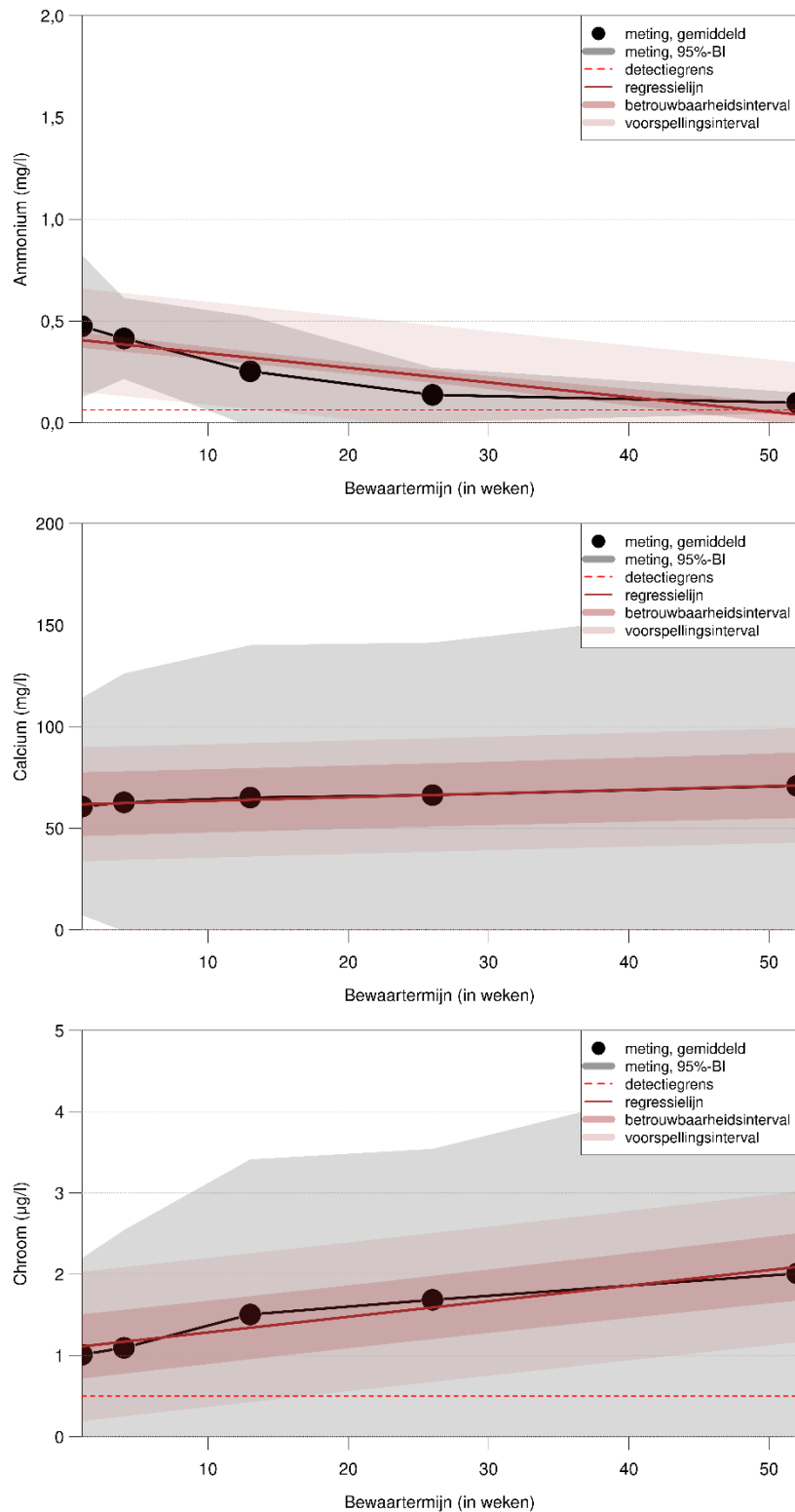
Stikstofcomponenten

Afbraak van organische stof zou kunnen leiden tot een toename van de ammoniumconcentratie, terwijl ammonium kan worden omgezet in nitraat. Nitraat kan weer worden afgebroken waarbij stikstofgas vrijkomt. Er zijn echter geen duidelijke aanwijzingen dat er bij de eventuele afbraak van organische stof ook stikstof vrijkomt. De DOC-concentratie neemt waarschijnlijk af (Bijlage 3, Figuur B3.2). Als de extreme DOC-waarde die is gemeten bij één locatie wordt weggelaten, is de afname significant (Bijlage 3, Tabel B3.1). Echter, de concentratie opgelost organisch N neemt juist (niet-significant) toe van 1,02 mg/l naar 1,10 mg/l. In 52 weken verdwijnt er 0,37 mg/l ammonium (-79%), dat is 0,29 mmol/l, terwijl de gemiddelde toename in nitraat-N 3,9 mmol/l is (+21%). De toename in nitraat is op basis van de metingen niet op zichzelf staand te verklaren uit de omzetting van ammonium naar nitraat. Dit kan deels komen doordat het positief geladen

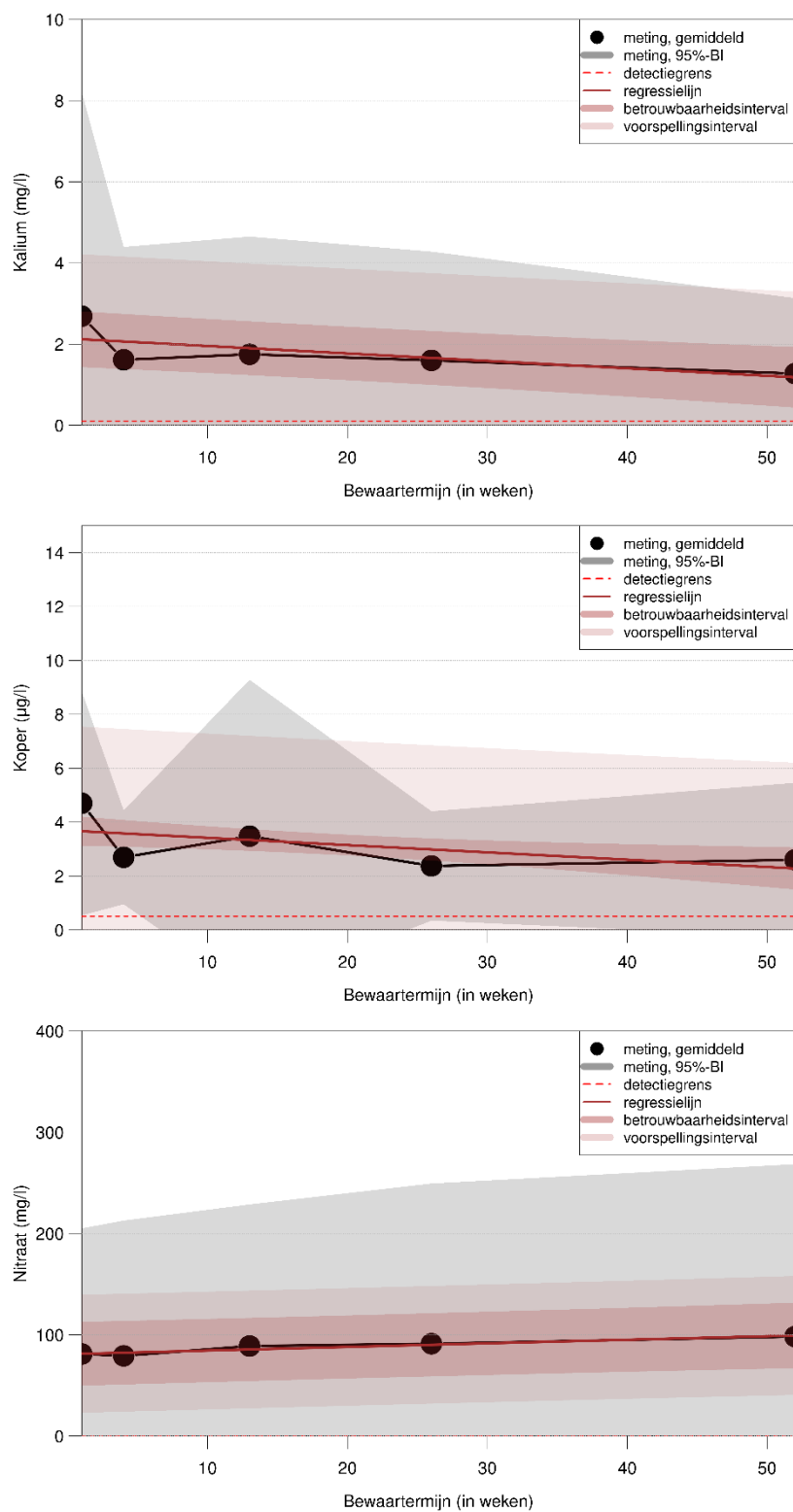
ammonium alleen gemeten is in het mobiele bodemvocht; in het minder mobiele bodemvocht kan de ammoniumconcentratie hoger zijn door anion-exclusie (zie Hoofdstuk 5). De omzetting van ammonium naar nitraat kan zorgen voor verplaatsing van stikstof van minder mobiel naar mobiel bodemvocht; van de kleine naar de grote poriën en van de poriewanden naar het midden van de poriën. Dit heeft invloed op de mate waarin de gemeten stikstofbalans in het mobiele water sluitend is over de tijd.

De toename van nitraat (1,8% per 4 weken, Tabel 3.3) bij een langere bewaartermijn kan gebruikt worden om een inschatting te maken van het effect hiervan op de gemiddelde nitraatconcentraties in de jaren 2007–2013. In de jaren 2007–2013 is de variatie in nitraatconcentratie tussen jaren door een langere bewaartermijn ongeveer 2 mg/l. Dit effect is kleiner dan de totale gemeten variatie tussen de jaren in die periode van 18 mg/l.

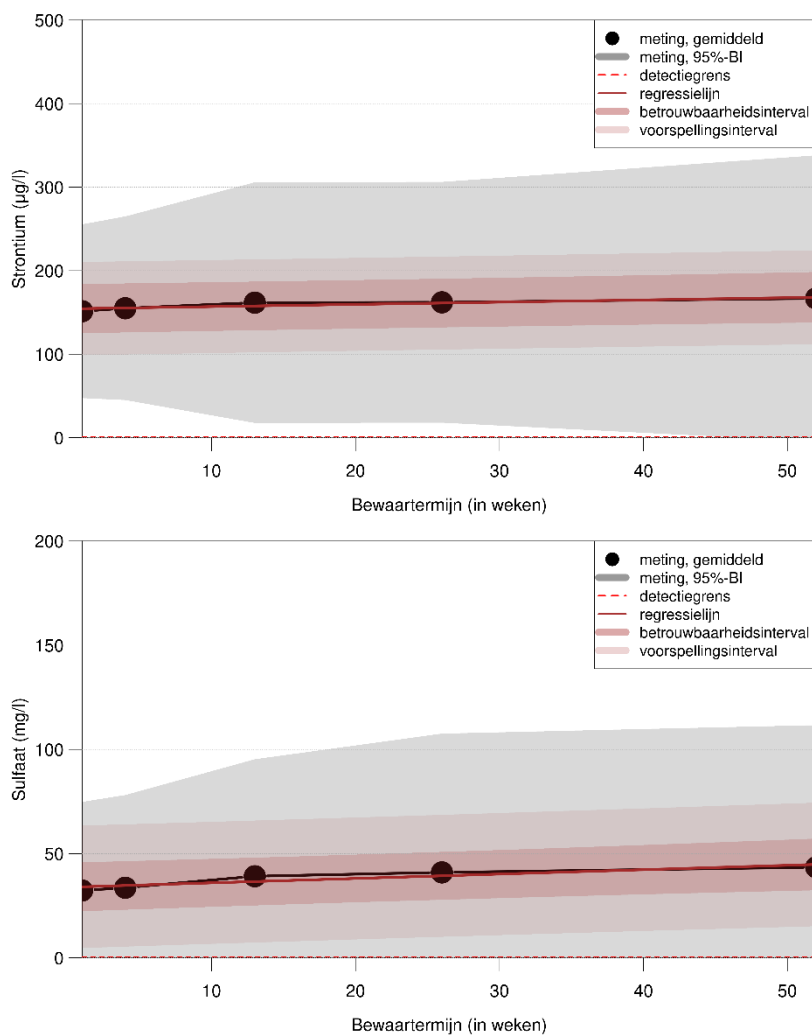
Figuur 3.2 Trends in gemiddelde concentratie met 95% betrouwbaarheidsinterval en regressielijn met betrouwbaarheids- en voorspellingsinterval voor ammonium (boven), calcium (midden) en chroom (onder).



Figuur 3.3 Trends in gemiddelde concentratie met 95% betrouwbaarheidsinterval en regressielijn met betrouwbaarheids- en voorspellingsinterval voor kalium (boven), koper (midden) en nitraat (onder).



Figuur 3.4 Trend in gemiddelde concentratie met 95% betrouwbaarheidsinterval en regressielijn met betrouwbaarheids- en voorspellingsinterval strontium (boven) en sulfaat (onder).



3.3.2 Overige componenten

Eerder onderzoek heeft aannemelijk gemaakt dat in de ondergrond van lössbodems in Zuid-Limburg calciumsulfaat-zouten voorkomen, zoals gips (Fraters et al., 2023). Gips is goed oplosbaar, maar doordat de zoutkristallen in de lössbodem worden afgeschermd, bijvoorbeeld door ijzerhuidjes of kleideeltjes, kunnen calcium en sulfaat pas in oplossing gaan als de bodemstructuur wordt verstoord (Heinrichs et al., 1996). Bij het bemonsteren vindt verstoring plaats en komen deze stoffen mogelijk tijdens het bewaren langzaam vrij.

Van strontium is bekend dat het ion van dit element sterk op het calciumion lijkt. De concentratie van strontium in bodemvocht in lössgronden is sterk gecorreleerd aan de calciumconcentratie ($p < 0,001$; Figuur 3.5 links). Een toename in de concentratie van strontium is daarom logisch als die van calcium toeneemt.

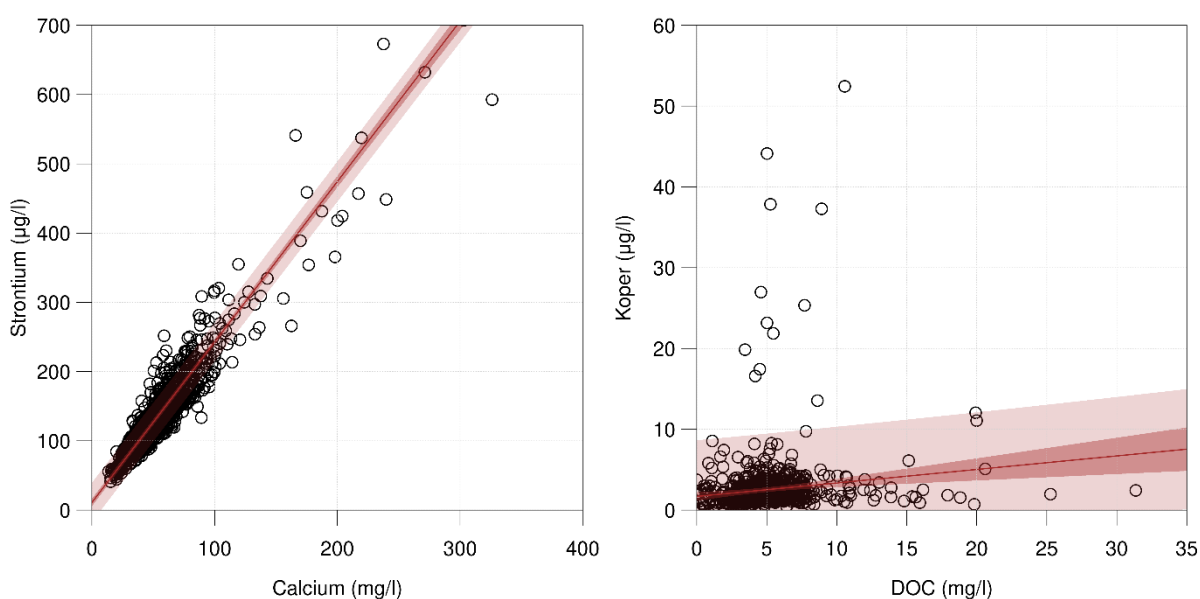
De afname van de kalium- en koperconcentratie en de toename van de chroomconcentratie zijn moeilijker te verklaren. Kalium en calcium

concurreren om plaatsen aan het adsorptiecomplex (klei en organische stof). Meer calcium in oplossing, door het in oplossing gaan van gips, zou de kaliumconcentratie moeten verlagen, omdat de toegenomen hoeveelheid calcium leidt tot vervanging van kalium door calcium aan het adsorptiecomplex.

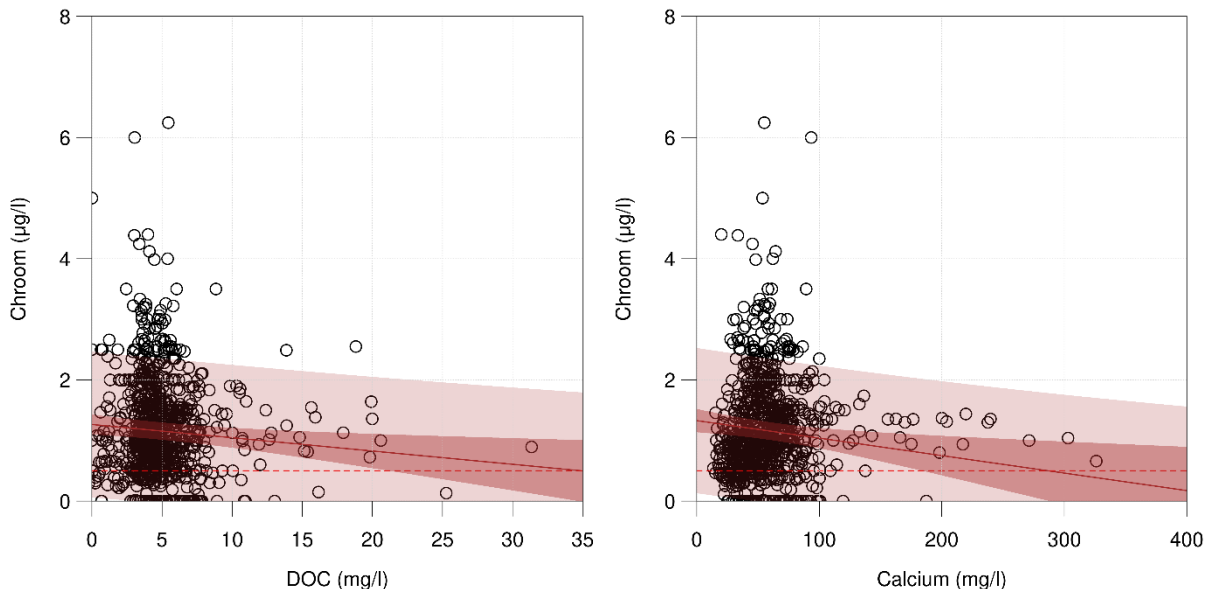
Iets vergelijkbaars zou ook gelden voor koper. Bij koper speelt wel mee dat de concentratie veelal positief gerelateerd is aan de DOC-concentratie ($p < 0,001$; Figuur 3.5 rechts). Dit geldt omgekeerd voor chroom, dat juist negatief gecorreleerd is aan de DOC-concentratie ($p = 0,007$; Figuur 3.6 links) (Banks et al., 2006). Aangezien er waarschijnlijk sprake is van een afname van de DOC-concentratie, zou dit de afname van de koperconcentratie en de toename van de chroomconcentratie kunnen verklaren. De toename van de calciumconcentratie zou echter moeten leiden tot een afname van de chroomconcentratie. Er is namelijk een negatieve relatie tussen chroom en calcium in het bodemvocht van lössgronden (Figuur 3.6 rechts) (Dotaniya et al., 2019). Berekening op basis van een gemengd regressiemodel met zowel DOC als calcium als verklarende variabelen en gebruikmakend van de concentraties aan begin en eind, leidt tot de conclusie dat de chroomconcentratie niet zou moeten zijn veranderd.

Binnen dit onderzoek ontbreken bepaalde indicatoren, zoals pH, redoxpotentiaal, Al- en Fe-(hydro)oxiden. Daarom kunnen de in voorgaande alinea beschreven processen niet mechanistisch onderbouwd worden en is de verklaring voor het 'hoe-en-waarom' van een toe- of afname in stofconcentratie ten gevolge van langdurige opslag niet geheel sluitend.

Figuur 3.5 Relatie tussen strontium en calcium in bodemvocht (links) en tussen koper en DOC (rechts).



Figuur 3.6 Relatie tussen chroom en DOC in bodemvocht (link) en tussen chroom en calcium (rechts).



3.4 Conclusie

Het voor lange termijn bewaren van verse grondmonsters onder geconditioneerde omstandigheden (donker en koel bewaard in glazen goed afgesloten pot) leidt tot een vermindering van de kwaliteit van deze monsters. Deze vermindering uit zich in veranderingen in de gemeten concentraties van verschillende stoffen, maar het effect op de nitraatconcentraties blijkt minimaal te zijn. In de jaren waarin de bewaartermijn werd overschreden (2007–2013) is het aandeel van de variatie tussen deze jaren dat mogelijk veroorzaakt wordt door verschillen in bewaartermijn 2 mg/l. Dit is een deel van de totale variatie van 18 mg/l tussen 2007 en 2013.

De waargenomen veranderingen in de samenstelling van de monsters worden niet veroorzaakt door een verandering in het vochtgehalte, aangezien dit stabiel is gebleven gedurende de bewaring.

Processen die een rol kunnen hebben gespeeld bij de veranderingen in de concentraties zijn omzetting van ammonium (afname) in nitraat (toename), het in oplossing gaan van calciumsulfaat (toename calcium en sulfaat) en mogelijk enige afbraak van opgeloste organische stof (niet- significante afname) waarbij binding van koper (afname) aan het adsorptiecomplex van de bodemmatrix plaatsvindt. De strontiumconcentratie is sterk gecorreleerd aan de calciumconcentratie. Een toename in de concentratie van strontium verklaart daarom wellicht ook het in oplossing gaan van calciumsulfaat.

Deze processen kunnen echter niet de volledige veranderingen verklaren. Het hoe-en-waarom van deze processen kan binnen dit onderzoek niet geheel onderbouwd worden, want indicatoren als pH, redoxpotentiaal en Al/Fe(hydro)oxiden ontbraken.

Er is (nog) geen verklaring gevonden voor de verandering in de concentratie van chroom (toename) en kalium (afname).

De veranderingen treden niet in alle monsters op. Bij individuele monsters kunnen extreme toe- of afname van de concentratie van bepaalde stoffen in de tijd voorkomen.

4 Effect van diepte van monsternamen op de gemeten concentraties

4.1 Inleiding

4.1.1 *Aanleiding*

De diepte van bemonstering is vanaf de start van het LMM in de Lössregio een punt van discussie geweest. Het doel van het LMM is om te onderzoeken of het mestbeleid goed werkt. Dit doen we door onder meer de kwaliteit van het water dat uitspoelt uit de wortelzone van landbouwgronden te monitoren. De discussie over de meetdiepte gaat over de vraag op welke diepte het water in de bodem met de daarin opgeloste nutriënten als uitgespoeld kan worden beschouwd. Daarnaast is er discussie over de mate waarin de nitraatconcentratie in het uit de wortelzone uitspoelende water in lössgronden representatief is voor de kwaliteit van het grondwater dat zich op grotere diepte in de bodem bevindt.

4.1.2 *Doel*

Het doel van dit onderzoek is de invloed van de bemonsteringsdiepte van de lössbodem op de gevonden concentraties te verkennen.

4.1.3 *Reguliere LMM-procedure en andere meetprogramma's*

In het LMM worden sinds 1999 met een Edelmanboor bodemonsters genomen over een traject van circa 1,5 meter vanaf 1,5 meter beneden het maaiveld (m -mv). Het bemonsteringstraject loopt dus van 1,5 tot 3,0 m -mv. De minimale begindiepte is 1,20 m -mv. Deze minimale begindiepte wordt gehanteerd wanneer het praktisch onmogelijk blijkt om op een bepaald bedrijf geschikte monsterpunten te vinden. In het eerste meetjaar, 1998, was de reguliere procedure om te bemonsteren van 1,0 tot 3,0 m -mv. De monsters worden genomen in één ronde in de maanden oktober tot en met februari.

Er zijn andere meetprogramma's in de Lössregio waarin een ander meettraject en bemonsteringsdiepte wordt aangehouden (Ros, 2014). In het Bodemvochtmeetnet in Mergelland van de provincie Limburg worden bodemonsters met een lengte van circa 0,1 meter gestoken op een diepte van 1,3–1,4 m -mv. In het meetprogramma van het Limburgse drinkwaterbedrijf (WML) worden monsters met een lengte van 0,2 meter gestoken op twee diepten, van 1,3–1,5 m -mv en van 2,3–2,5 m -mv.

4.1.4 *Fysisch-chemische achtergrond*

De diepte waarop de bodemonsters worden gestoken en de lengte van het bemonsteringstraject zijn om verschillende redenen belangrijk. De concentratie van nutriënten en andere stoffen in het bodemvocht is niet op elke diepte hetzelfde. De concentraties veranderen met de diepte door bemesting aan het maaiveld en de opname van stoffen uit de wortelzone door planten. Daarnaast worden bepaalde stoffen, zoals fosfaat en kalium, in meer of mindere mate gebonden aan de bodem of vinden er omzettingen plaats door biologische of chemische processen, zoals de omzetting van ammonium naar nitraat en de afbraak van nitraat (denitrificatie), waarbij stikstofgas en lachgas ontstaat.

In welke mate stoffen met het bodemvocht naar de diepte worden afgevoerd, hangt onder andere af van de hoeveelheid water die beschikbaar is. Dit hangt bijvoorbeeld af van de hoeveelheid neerslag die valt, de periode waarin dit gebeurt, of er afspoeling over het maaiveld plaatsvindt en de hoeveelheid water die door het gewas en de zon verdampt.

Lössgronden hebben een structuur die het mogelijk maakt om regenwater lang vast te houden, en zelfs om water uit de wat diepere lagen omhoog te laten komen als de bovengrond uitdroogt doordat het gewas water verdampt.

Vanwege eerdergenoemde redenen is de verandering van de concentratie met de diepte niet op iedere locatie en op elk tijdstip hetzelfde.

In het LMM willen we de kwaliteit van het uitspoelingswater bepalen. Om die reden hebben we na het eerste (oriënterende) jaar, in 1999 het bemonsteringstraject aangepast van 1,0–3,0 m -mv naar 1,5–3,0 m -mv. Dit verkleint de kans dat we nog door planten op te nemen bodemvocht bemonsteren. Hierbij speelt mee dat de bemonstering aan het begin van de winter plaatsvindt. Het bodemvocht op de diepte waar wordt bemonsterd zal dus gedurende de winter nog verder naar beneden stromen. Het nieuwe traject sluit bovendien beter aan bij het jaarlijks verwachte neerslagoverschot. Indien het gemiddelde jaarlijkse neerslagoverschot 0,25 meter is en het vochtgehalte 15–20% bedraagt, zal dit neerslagoverschot zich over een diepte van circa 1,5 meter in de bodem verspreiden. In het Nitraatuitspoelingsmodel voor Zuid-Limburg (Ros en De Pater, 2021) wordt uitgegaan van een gemiddeld neerwaarts watertransport in lössgrond van één meter per jaar. Afhankelijk van de grootte van het neerslagoverschot in opeenvolgende jaren bevat het bemonsteringstraject van 1,5 meter dan het neerslagoverschot van één tot twee jaar.

4.1.5 *Globale opzet van het onderzoek*

Het onderzoek naar het effect van bemonsteringsdiepte en traject op de concentratie van opgeloste stoffen bestond uit meerdere deelonderzoeken, waarvan de resultaten van twee deelonderzoeken (a en b hieronder) eerder zijn gepubliceerd (Boumans et al., 2016):

- a) Vergelijking van drie bemonsteringstrajecten op een melkveebedrijf in september 2000.
Trajectdiepte: 1,3–1,4, 1,0–3,0 en 1,5–3,0 m -mv.
- b) Vergelijking van twee bemonsteringstrajecten gedurende 4 jaar (2001–2004) op hetzelfde melkveebedrijf.
Trajectdiepte: 1,3–1,4 en 1,5–3,0 m -mv.
- c) Vergelijking van vier diepteniveaus binnen het bemonsteringstraject op hetzelfde melkveebedrijf in het najaar van 2001.
Trajectdiepte: 1,0–1,5, 1,5–2,0, 2,0–2,5 en 2,5–3,0 m -mv.
- d) Vergelijking van drie diepteniveaus beneden het bemonsteringstraject op 14 landbouwpercelen in grondwaterbeschermingsgebieden in 2015.
Trajectdiepte: 3,3–3,5, 4,3–4,5 en 5,3–5,5 m -mv.

- e) Onderzoek naar het effect van een onvolledig bemonsteringstraject in het reguliere LMM-programma in de periode 2006–2021.

De bevindingen van de deelonderzoeken (a) en (b) worden meegenomen in de bespreking van de resultaten van de andere deelonderzoeken. De opzet en de resultaten van die deelonderzoeken worden in dit rapport niet opnieuw gepresenteerd.

4.2 Uitvoering van het onderzoek

4.2.1

Verschillen tussen diepteniveaus binnen het bemonsteringstraject (c)

Het onderzoek is uitgevoerd op een melkveebedrijf in Zuid-Limburg in het najaar van 2001. Dit onderzoek is tegelijk uitgevoerd met de eerste ronde van het onderzoek naar verschillen tussen twee bemonsteringstrajecten (punt b in het overzicht van deelonderzoeken). Op 16 locaties verspreid over het bedrijf zijn monsters genomen.

Per locatie zijn vier opeenvolgende bodemlagen bemonsterd van elk 0,5 meter dikte tussen 1,0 en 3,0 m -mv. Per laag is telkens een laagje van 0,1 meter opgeboord met een Edelmanboor. Het bodemmateriaal aan de zij- en bovenkant is weggesneden en de schone boorkern is in een plastic bakje gedaan dat is afgesloten met een deksel. Nadat de gewenste boorlengte van 0,5 m was verkregen (vijf bakjes), werd uit elk bakje 100 g grond in een 0,72 liter glazen pot overgebracht voor het individuele monster. De monsters zijn koel (<4 °C) en donker bewaard tot aan de verwerking.

De potten met monstermateriaal zijn voorafgaand aan de verwerking in het RIVM-laboratorium eerst op kamertemperatuur gebracht door deze een nacht buiten de koeling te plaatsen. De reden is om condens zo veel mogelijk te vermijden. De potten zijn voor het openen licht rondgedraaid, om eventueel aanwezige restcondens aan bodemmateriaal te binden. Elk grondmonster is in zijn geheel in twee centrifugebuizen overgebracht en gecentrifugeerd. Het opgevangen vocht is gefiltreerd over een 0,45 µm filter (Fraters et al., 2017). Het vocht is geanalyseerd op nitraat, ammonium, chloride en sulfaat.

De analyse is uitgevoerd met een gemengd-modelanalyse (REML) met locatie als random variabele (Pinheiro et al., 2019). REML houdt rekening met de variantie die door deze factoren wordt veroorzaakt. Dit is belangrijk als je wilt generaliseren naar andere locaties of jaren buiten je dataset.

4.2.2

Verschillen tussen diepteniveaus beneden het bemonsteringstraject (d)

In 14 percelen gelegen in grondwaterbeschermingsgebieden in Zuid-Limburg zijn medio 2015 monsters genomen. Per perceel is op twee locaties met verschillende karakteristieken een boring uitgevoerd. Per boring zijn op drie diepten een monster genomen. Standaard waren dit de diepten 3,3–3,5, 4,3–4,5 en 5,3–5,5 m -mv. In totaal zijn er 77 monsters genomen in plaats van 84 (14 percelen x 2 locaties x 3 diepten). Op 7 locaties kon niet diep worden geboord. Daarnaast waren er 3 locaties waar monsters zijn genomen over het traject 5,1–5,3 m -mv omdat bemonsteren van het traject 5,3–5,5 m -mv niet

mogelijk was. Bij de analyse zijn deze drie monsters meegenomen met die van het diepste niveau.

De bemonstering is uitgevoerd in opdracht van WML en volgens de methode die wordt gebruikt in het project Duurzaam Schoon Grondwater van WML (Ros, 2014). Met een Edelmanboor is een gat geboord tot de gewenste diepte. Vervolgens is met een stalen steekbuis met een lengte van 0,2 meter een monster genomen. Daarna is verder geboord tot de volgende diepte werd bereikt en de procedure zich herhaalde. De steekbuizen zijn direct na monsternamen afgedopt en koel ($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donker bewaard tot verwerking.

De buizen zijn in het TNO-laboratorium vlak voor centrifugeren geleegd en het grondmonster is verdeeld over twee centrifugebuizen. Verdere verwerking en analyses waren conform de beschrijving hiervoor in paragraaf 4.2.1.

De analyse is uitgevoerd met een gemengd-modelanalyse (REML) met perceel en boring binnen perceel als random variabelen (Pinheiro et al., 2019).

4.2.3

Effect van een onvolledig bemonsteringstraject (e)

Alle bodemvochtanalyseresultaten in de LMM-database voor de Lössregio vanaf winter 2006/2007 tot winter 2021/2022 zijn geselecteerd. Doordat er in de Lössregio soms ondiep mergel of andere afzettingen voorkomen, is boren tot 3,0 m -mv niet altijd mogelijk. Alle metingen waarbij de einddiepte van bemonstering ondieper was dan 3,0 m -mv zijn aangeduid als monsterneming met onvolledig traject.

Er is onderzocht of de begindiepte van bemonsteren, de einddiepte van bemonsteren en/of de lengte van het bemonsteringstraject van invloed waren op de gemeten concentraties.

De analyse is uitgevoerd met een gemengd-modelanalyse (REML) met bedrijf als random variabele, waarbij ook is nagegaan of jaar (als factor) een effect had (Pinheiro et al., 2019).

4.3

Resultaten en interpretatie

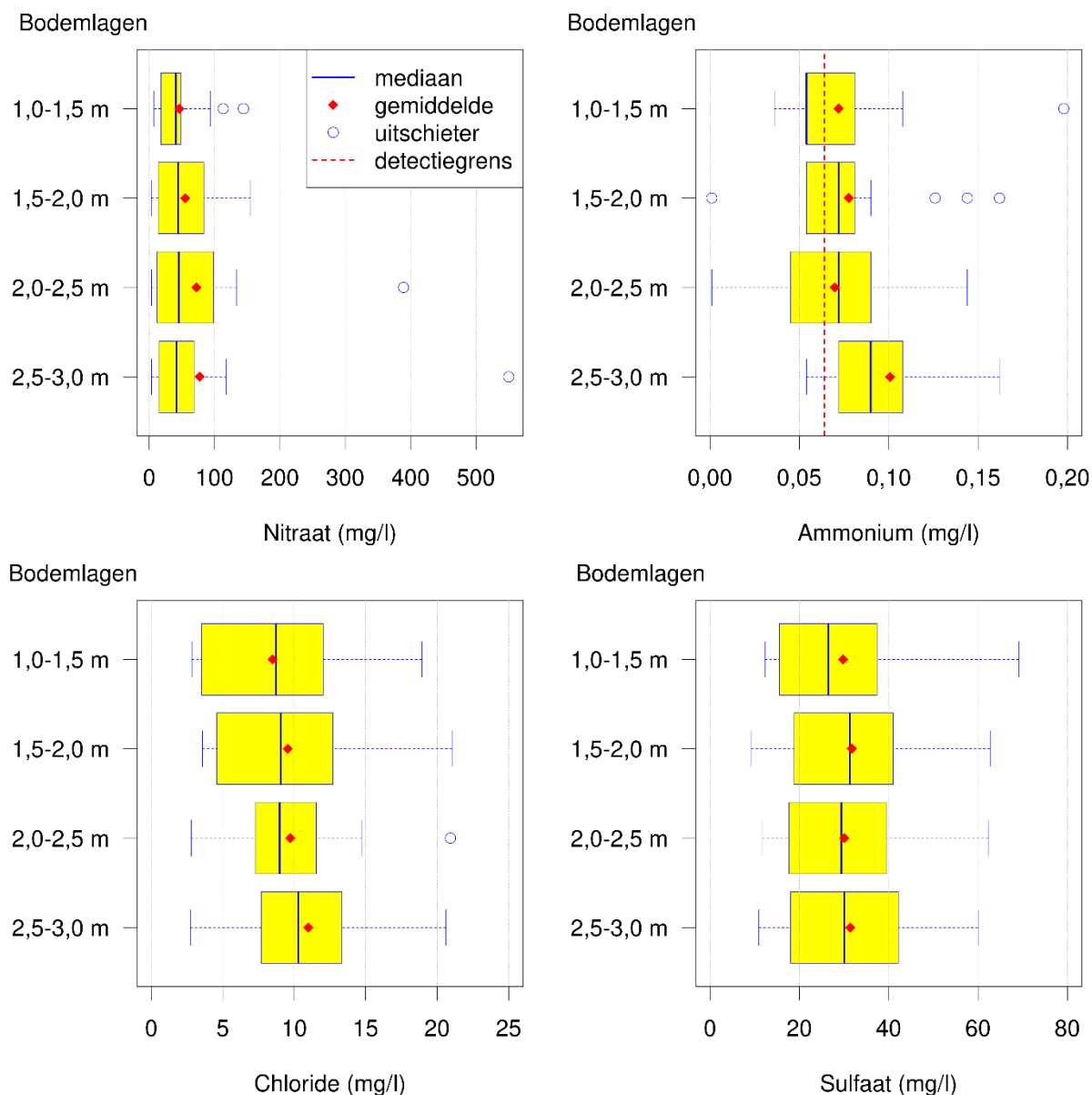
4.3.1

Diepteniveaus binnen het bemonsteringstraject (c)

De nitraat-, ammonium- en sulfaatconcentraties zijn niet significant verschillend tussen de vier bodemlagen in het traject van 1,0 tot 3,0 m -mv (Figuur 4.1 en Bijlage 4.1). Dit geldt zowel voor de gemiddelde als de mediane concentraties. De gemiddelden worden sterk beïnvloed door uitschieters.

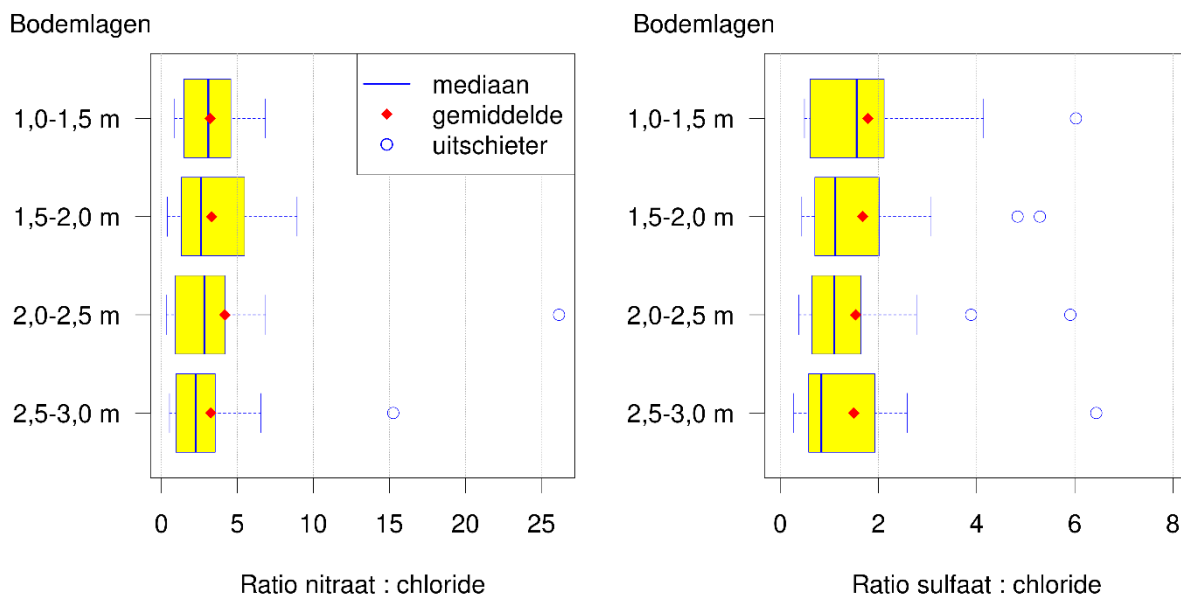
De chlorideconcentratie neemt, op basis van de modelanalyse, toe met de diepte (gemiddelde 32% per meter, $p=0,002$; mediaan 15% per meter, $p=0,002$). De chlorideconcentratie is in de onderste laag significant ($p < 0,05$) hoger dan die in de bovenste laag, maar de concentraties in de bovenste en onderste laag zijn niet significant verschillend van de concentraties in de twee tussengelegen lagen.

Figuur 4.1 Boxplots per bodemlaag tussen 1 en 3 meter diepte voor de concentratie nitraat (linksboven), ammonium (rechtsboven), chloride (linksonder) en sulfaat (rechtsonder) in bodemvocht in lössmonsters.



Chloride is een conservatieve stof. Het concentratieverloop met de diepte kan gebruikt worden als mate van indicatie. Het gemiddelde van de ratio's van nitraat en chloride ($p=0,79$) enerzijds en sulfaat en chloride ($p=0,23$) anderzijds laten geen verandering zien met de diepte en er zijn geen significante verschillen tussen de vier lagen (Figuur 4.2 en Bijlage 4.1). De afname van de mediaan van de ratio's is net niet significant ($\text{NO}_3\text{:Cl}$ $p=0,084$ en $\text{SO}_4\text{:Cl}$ $p=0,053$). De concentraties van nitraat en sulfaat veranderen dus niet met de diepte wanneer indicatie meegewogen wordt.

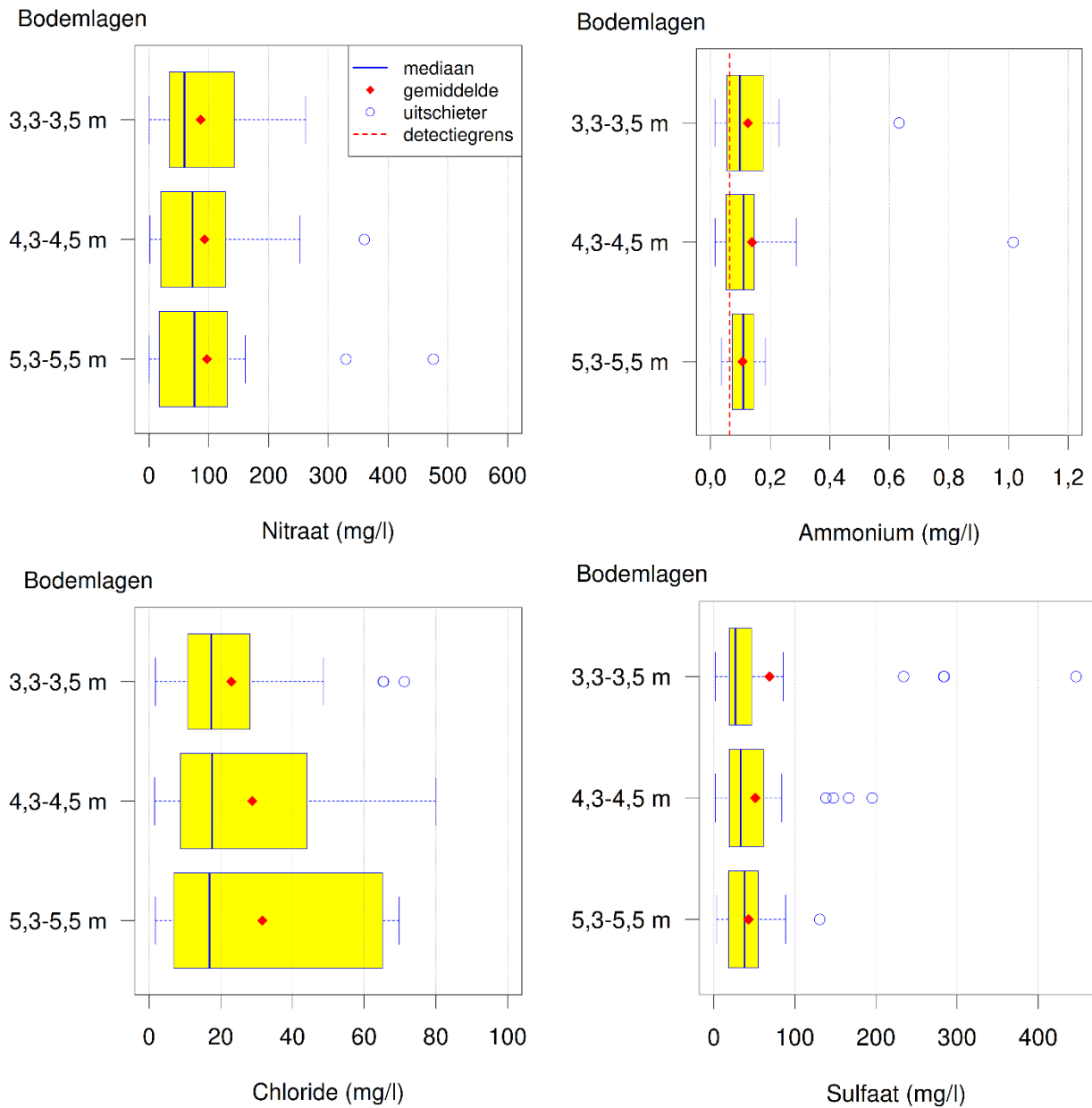
Figuur 4.2 Boxplots per bodemlaag tussen 1 en 3 meter diepte voor ratio's van nitraat en chloride (links) en sulfaat en chloride (rechts).



4.3.2 Diepteniveaus beneden het bemonsteringstraject (d)

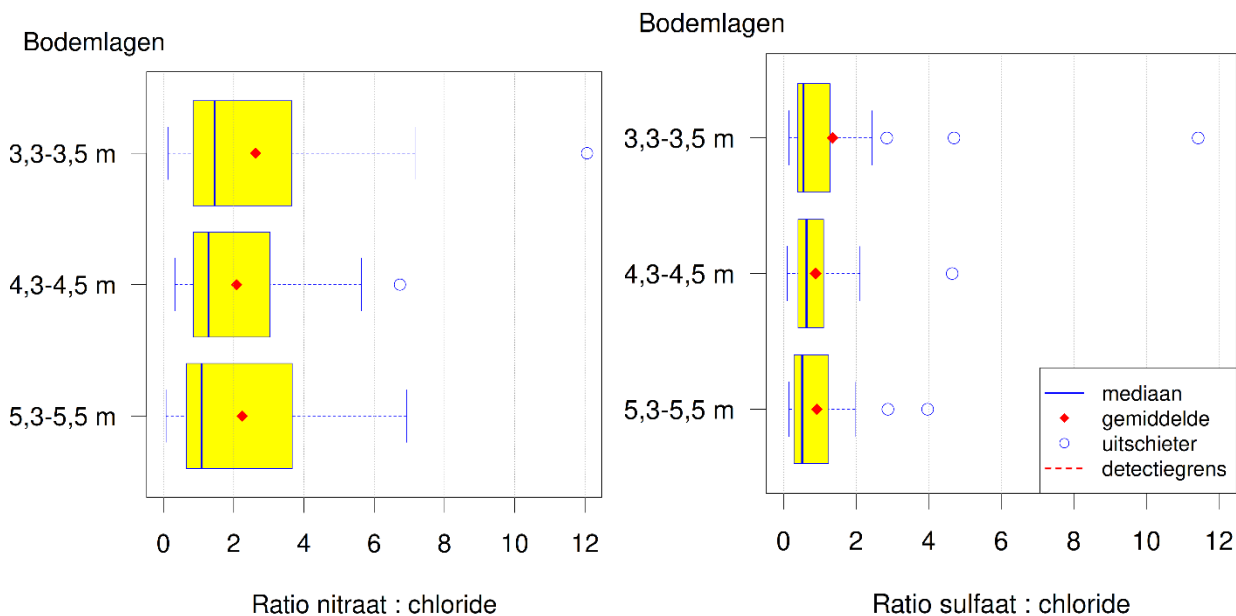
Bij de nitraat-, ammonium- en sulfaatconcentraties zijn ook beneden het standaardbemonsteringstraject (> 3,0 m -mv) geen significante verschillen tussen bodemdiepten te zien; p-waarden voor gemiddelden zijn respectievelijk 0,92, 0,69 en 0,064 en voor medianen 0,81, 0,70 en 0,83. De gemiddelde chlorideconcentratie is ondiep lager dan dieper ($p=0,04$), de medianen verschillen niet duidelijk ($p=0,20$; Tabel B4.3 in Bijlage 4). De gemiddelde waarden worden sterk beïnvloed door uitschieters (Figuur 4.3).

Figuur 4.3 Boxplots per bodemlaag tussen 3,3 en 5,5 meter diepte voor nitraat (linksboven), ammonium (rechtsboven), chloride (linksonder) en sulfaat (rechtsonder).



Ook de nitraat- en chlorideratio ($p=0,20$) en de sulfaat- en chlorideratio ($p=0,30$) laten geen significante verschillen zien tussen de bodemdiepten (Figuur 4.4 en Tabel B4.3 in Bijlage 4), noch voor de gemiddelde noch voor de mediane waarden.

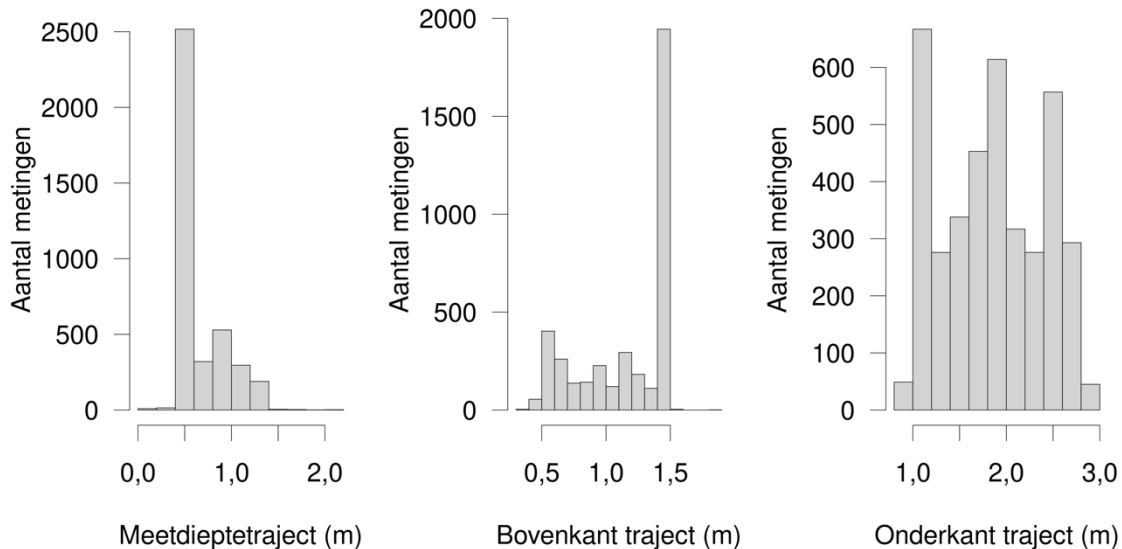
Figuur 4.4 Boxplots per bodemlaag tussen 3,3 en 5,5 meter diepte voor ratio van nitraat en chloride (links) en sulfaat en chloride (rechts).



4.3.3 Onvolledig bemonsteringstraject (e)

Van de in totaal 13.138 metingen waren er 3885 (30%) met een onvolledig traject. Het percentage meetpunten met een onvolledig traject verschilde relatief weinig tussen de jaren (25–39%). De meeste punten met een onvolledig meettraject hadden een trajectlengte van 0,5 meter (Figuur 4.5 links). In een beperkt aantal gevallen (38) is ten onrechte binnen 1,5 m -mv gestart met bemonsteren, terwijl de einddiepte minimaal 2,0 m -mv was. Indien de einddiepte meer dan 2 m -mv is, zou de bemonstering volgens protocol op 1,5 m -mv moeten starten. In een aantal gevallen (7) komt het voor dat het bemonsteringstraject zelfs groter is dan de maximaal 1,5 meter die het veldwerkprotocol voorschrijft.

Figuur 4.5 Histogram voor meetdieptetraject (links), bovenkant meettraject (midden) en onderkant meettraject (rechts) voor meetpunten met een onvolledig meettraject.



In de helft van de gevallen (circa 2000) is de begindiepte bij een onvolledig traject 1,5 m -mv (Figuur 4.5 midden). In een kwart van de metingen met een onvolledig traject is ondieper dan 1,0 m -mv gestart. Er zijn 49 metingen waarbij de onderkant van het meettraject op 1,0 m -mv ligt (Figuur 4.5 rechts).

Er is geen duidelijk verschil in de gemeten nitraat-, chloride- en sulfaatconcentratie tussen meetpunten waarbij de standaardmeetdiepte is gehanteerd (1,5–3,0 m -mv) en meetpunten waar ondieper is bemonsterd (Tabel 4.1). De ammoniumconcentratie is wel iets (19%) hoger bij de ondiepe meetpunten.

Tabel 4.1 Concentraties (mg/l) bij meetpunten met reguliere meetdiepte en meetpunten met een onvolledig meettraject (ondiep) en significantie van verschil (p-waarde).

Parameter	Regulier (mg/l)	Ondiep (mg/l)	p-waarde
Nitraat	74,4	75,3	0,7431
Ammonium	0,139	0,165	<0,0001
Chloride	20,9	20,1	0,0607
Sulfaat	37,3	38,9	0,0866

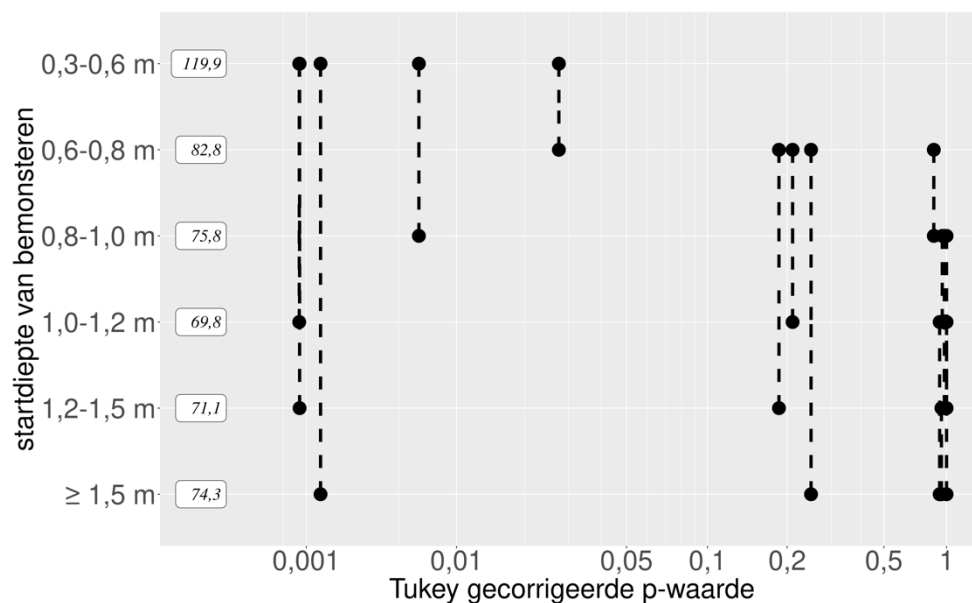
Uit regressieanalyse blijkt dat vooral de begindiepte van het bemonsteren relevant is voor de gemeten concentraties; of het reguliere traject is bemonsterd, blijkt geen significant belang te hebben. Bemonsteren vanaf 0,5 m -mv in plaats van vanaf 1,5 m -mv betekent een 14 mg/l hogere nitraatconcentratie, een 0,034 mg/l hogere ammoniumconcentratie en een 7 mg/l lagere sulfaatconcentratie (Tabel 4.2). Een meter grotere einddiepte, bijvoorbeeld 2,9 m -mv in plaats van 1,9 m -mv, betekent juist een lagere ammoniumconcentratie (0,019 mg/l) en een hogere chlorideconcentratie (0,69 mg/l).

Tabel 4.2 Regressiecoëfficiënten ($\text{mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}$) voor begin- en einddiepte van meting en significantie (p-waarde) voor de vier parameters.

		Nitraat	Ammonium	Chloride	Sulfaat
Begin diepte	coëfficiënt	-14,3	-0,03542	1,694	7,045
	p-waarde	0,0102	0,0105	0,4339	0,0225
Eind diepte	coëfficiënt	2,66	-0,01912	0,6904	-2,576
	p-waarde	0,3163	<0,0001	0,0005	0,8937

Vanaf een startdiepte groter dan 0,6 m -mv verschillen de gemiddelde nitraatconcentraties niet meer van die van monsters met een grotere startdiepte (Figuur 4.6). Monsters met een startdiepte van < 0,6 m -mv hebben een significant hogere concentratie dan monsters van andere trajecten met een grotere startdiepte.

Figuur 4.6 Significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarde) van verschillen in gemiddelde nitraatconcentratie tussen verschillende startdiepten van bemonsteren.



P-waarde < 0,05 zijn significant. De bolletjes verbonden met een verticale stippellijn geven de startdieptes aan die met elkaar vergeleken worden. Gemiddelde nitraatconcentraties (mg/l) staan als label weergegeven: 119,9 - ... -74,3.

Indien gekeken wordt naar log-getransformeerde nitraatconcentraties, dit om het effect van uitschieters te beperken, dan blijven hogere concentraties gemeten worden als de startdiepte 0,6–0,8 m -mv is (Bijlage 4, Figuur B4.2).

Er is geen effect van dieper bemonsteren op de sulfaat- en de chlorideconcentratie. Voor sulfaat geldt dit ook als we naar de log-getransformeerde concentratie kijken. Bij chloride zien we echter een toename van de log-getransformeerde concentratie bij een diepere start van bemonsteren. De concentratie bij bemonsteren in het traject 0,3–0,6 m -mv is niet significant verschillend van die in andere trajecten. De hierboven besproken resultaten van het effect van dieper bemonsteren op de sulfaat- en chlorideconcentratie staan in Bijlage 4 (Figuur B4.3–B4.6).

De ammoniumconcentraties zijn hoger bij een startdiepte in de trajecten tussen de 0,3–1,0 m -mv (Figuur B4.7 in Bijlage 4). Indien we kijken naar de log-getransformeerde concentraties, is er sprake van een afname van de concentratie naarmate dieper wordt bemonsterd (Bijlage 4, Figuur B4.8).

4.3.4

Discussie

De eenmalig uitgevoerde onderzoeken, vier bodemlagen in het traject 1,0–3,0 m -mv en drie bodemlagen in het traject 3,3–5,5 m -mv, laten geen duidelijke verschillen in nitraat-, ammonium- en sulfaatconcentratie zien met de diepte. Dit sluit deels aan bij de conclusies van Boumans et al. (2016). In tegenstelling tot de hier gerapporteerde onderzoeken rapporteren Boumans et al. (2016) wel lagere ammoniumconcentraties in de ondiepere metingen, wat onlogisch is voor aerobe bodems. Bij chloride zijn er wel verschillen gevonden in de hier gerapporteerde onderzoeken. De chlorideconcentratie neemt toe met de diepte, zowel binnen het normale meettraject tussen 1,0 en 3,0 m -mv als in de lagen op grotere diepte. Dit komt mogelijk door indikking. In een van de twee eerder gerapporteerde onderzoeken door Boumans et al. (2016, p.55-56) was er een aanwijzing voor een hogere chlorideconcentratie op grotere diepte. De verschillen daar waren echter klein, en niet altijd consequent of statistisch significant.

De analyse van de data die zijn verzameld in het LMM in de Lössregio over een periode van 15 jaar ondersteunt bovenstaande bevindingen van het ontbreken van een duidelijk verband tussen concentratie en dieptetraject. Een globale vergelijking van de LMM-gegevens laat evenmin verschillen in concentraties zien tussen metingen over het reguliere traject van 1,5–3,0 m -mv en metingen die niet tot op 3,0 m -mv zijn uitgevoerd. Dit met uitzondering van ammonium, waar een hogere concentratie wordt gevonden bij ondiepere metingen. Dit is tegengesteld aan de bevindingen van Boumans et al. (2016).

Als gekeken wordt naar het effect van een ondiepere begindiepte van bemonsteren dan 1,5 m -mv, blijkt dat bij ondieper bemonsteren gemiddeld een hogere nitraat- en ammoniumconcentratie wordt gevonden. Dit is in principe volgens verwachting voor nitraat. Voor nitraat sluit dit aan bij de bevindingen van Boumans et al. (2016), alleen waren de gevonden verschillen daar niet significant.

Het werkvoorschrift voor bemonsteren schrijft een voorkeursdiepte voor van 1,5 m -mv en een minimale begindiepte voor van 1,2 m -mv. In overleg met de veldonderzoekbegeleider of -coördinator kan een andere begindiepte worden gekozen. Bijvoorbeeld wanneer het praktisch onmogelijk blijkt om op een bepaald bedrijf geschikte monsterpunten te vinden. In uiterste gevallen wordt er ook bemonsterd vanaf 0,6 m -mv. Het traject is dan 0,6–1,10 m -mv. Ruim een derde van de metingen binnen 0,6 m -mv komt uit de winter van 2006/2007 (Bijlage 4.4). In de periode 2007–2018 varieert het aantal zeer ondiepe bemonsteringen tussen de 1 en 7 van de meer dan 600 metingen per jaar. In de periode 2018–2021 zijn er geen metingen meer gestart binnen 0,6 m -mv.

Starten met bemonsteren boven de 0,6 m -mv lijkt op basis van de vergelijking van de zes starttrajecten (Figuur 4.6) sterk af te raden

omdat nitraat- en ammoniumconcentraties dan significant hoger uitvallen. Er is echter geen aanleiding om af te zien van bemonsteren indien door omstandigheden alleen op een begindiepte van 0,6 tot 0,8 m -mv gestart kan worden.

4.4 Conclusie

Er is geen duidelijk systematisch verloop in de concentratie met de diepte beneden 1,5 m -mv. Er is wel een toename van de chlorideconcentraties met de diepte. Een mogelijke verklaring hiervoor is indikking van het bodemvocht op grotere diepte.

Als er door de omstandigheden ondieper dan 1,5 m -mv moet worden gestart met de bemonstering, leidt dat bij bemonstering in het traject tussen 0,3 en 0,6 m -mv tot een hogere meting van de nitraat- en ammoniumconcentratie dan wanneer op grotere diepte wordt gestart.

Er is geen reden om het werkvoorschrift voor bemonstering van bodemonsters voor de winning van bodemvocht te veranderen voor wat betreft de regels over de diepte van bemonsteren.

5 Verklaring van verschillen tussen schud- en centrifuge-extractie

5.1 Inleiding

5.1.1 *Aanleiding*

In de Lössregio bevindt het grondwater zich meestal op grote diepte. De bovenste meter van het grondwater is daarom niet representatief voor de concentratie van het water dat recent is uitgespoeld uit de wortelzone van landbouwgrond. In deze regio worden daarom grondmonsters genomen uit de bodemlaag net onder de wortelzone. De concentratie in het bodemvocht van deze grondmonsters wordt wel representatief geacht voor de concentratie in het uitspoelende water.

Er zijn twee verschillende methoden in gebruik om het bodemvocht uit de grondmonsters te halen: de centrifuge- en de schudmethode. Bij de centrifugemethode worden de monsters gecentrifugeerd en wordt het vocht opgevangen. Bij de schudmethode wordt er eerst water of een zoutoplossing toegevoegd aan het grondmonster en wordt via meerdere stappen de concentratie in het bodemvocht bepaald. In het meetnet DSG en in het BVM wordt de schudmethode gehanteerd; het protocol hiervan is in hoofdlijnen beschreven in Ros, 2014 en in Fraters en Boumans, 2015. In het LMM wordt het vocht geëxtraheerd door te centrifugeren. Bij centrifugeren wordt alleen het mobiele bodemvocht uit grote poriën gewonnen, terwijl schudextractie al het bodemvocht uit zowel grote als kleine poriën haalt.

Er zijn duidelijke verschillen tussen de nitraatconcentraties die zijn bepaald na extractie met de schudmethode en na extractie met de centrifugemethode (Fraters et al., 2023; Boumans et al., 2016). Zo is de nitraatconcentratie grofweg 20% tot 35% hoger bij de centrifugemethode (CDM, 2016). De oorzaak van dit verschil is waarschijnlijk het optreden van anionexclusie; die zorgt ervoor dat het mobiele water hogere concentraties anionen heeft dan het immobiele water in de kleine poriën (Fraters et al. 2023; CDM, 2016; Fraters en Boumans, 2015). Ook voor chloride wordt een vergelijkbaar verschil gevonden tussen de beide meetmethoden. Een probleem is wel dat voor sulfaat juist bij de schudmethode hogere concentraties worden gemeten dan bij de centrifugemethode. Daarnaast zou denitrificatie in principe een rol kunnen spelen, maar het is onbekend in hoeverre dit het geval is onder de wortelzone van de Limburgse lössgronden.

5.1.2 *Doel*

Het doel van dit onderzoek is om na te gaan of anionexclusie inderdaad aanwezig is in de lössgronden van Zuid-Limburg en daarmee de meest logische verklaring is voor het verschil in nitraatconcentratie tussen de schudmethode en de centrifugemethode. Aanvullende doelen zijn om a) te achterhalen of er nog denitrificatie plaatsvindt onder de wortelzone op deze lössgronden en b) te achterhalen waarom sulfaat niet hetzelfde gedrag vertoont als nitraat en chloride.

5.1.3 *Reguliere LMM-procedure*

De extractie van bodemvocht uit grondmonsters vindt standaard plaats door grondmonsters gedurende 35 minuten te centrifugeren met een relatieve centrifugaalkracht van 6597 g.

De invloed van een afwijkende centrifugeduur en relatieve centrifugaalkracht op vochtwinning en gemeten concentratie is onderzocht. Langer centrifugeren of centrifugeren op een hogere snelheid (met grotere kracht) levert meer vocht op. Toch wordt niet meer dan 40% van het aanwezige vocht gewonnen. Of er meer of minder vocht wordt gewonnen heeft geen of nauwelijks invloed op de gemeten concentratie (Fraters et al., 2017).

5.1.4 *Schudmethode*

De schudmethode bestaat uit twee parallelle stappen. Uit een veldvochtig grondmonster worden twee deelmonsters genomen. Aan het ene deelmonster wordt een bekende hoeveelheid vloeistof toegevoegd. Dit kan gedemineraliseerd water zijn (zoals bij het BVM), of een zoutoplossing (zoals bij het meetnet DSG). De verhouding tussen het grondmonster en de schudvloeistof kan variëren per methode; bij meetnet DSG is dit 1:2, bij het BVM wordt aan 50 g grond 1000 ml water toegevoegd. Daarna wordt het deelmonster enige tijd geschud, waarna grond en water worden gescheiden en de concentratie in het schudextract wordt bepaald. Het tweede deelmonster wordt gebruikt voor de bepaling van de hoeveelheid bodemvocht in het veldvochtige grondmonster door dit te drogen bij 105 °C. Op basis hiervan berekent men de mate waarin het bodemvocht is verdund door het toevoegen van de vloeistof, en met deze verdunningsfactor rekent men de concentratie in het schudextract om naar de concentratie in het bodemvocht. Hierbij wordt een chemisch evenwicht verondersteld.

5.1.5 *Fysisch-chemische achtergrond*

Mobiel water

Mobiel water is gedefinieerd als het water dat niet sterk door de bodem wordt vastgehouden en zich gemakkelijk door de bodem kan bewegen door zwaartekracht en drukgradiënten. Het bevindt zich met name in de grote bodemporiën en scheuren. Het mobiele water in de onverzadigde zone onder de wortelzone spoelt uiteindelijk uit naar het grondwater. Immobiel water wordt door (kleine) bodemdeeltjes vastgehouden door capillaire krachten en door adsorptie. Immobiel water bevindt zich met name in de kleine poriën en langs de wanden van bodemdeeltjes. Het aandeel mobiel water is groter in goed gestructureerde bodems met een grote korrelgrootte met een verwaarloosbaar kleine negatieve elektrostatische lading (grind > zand > löss > klei).

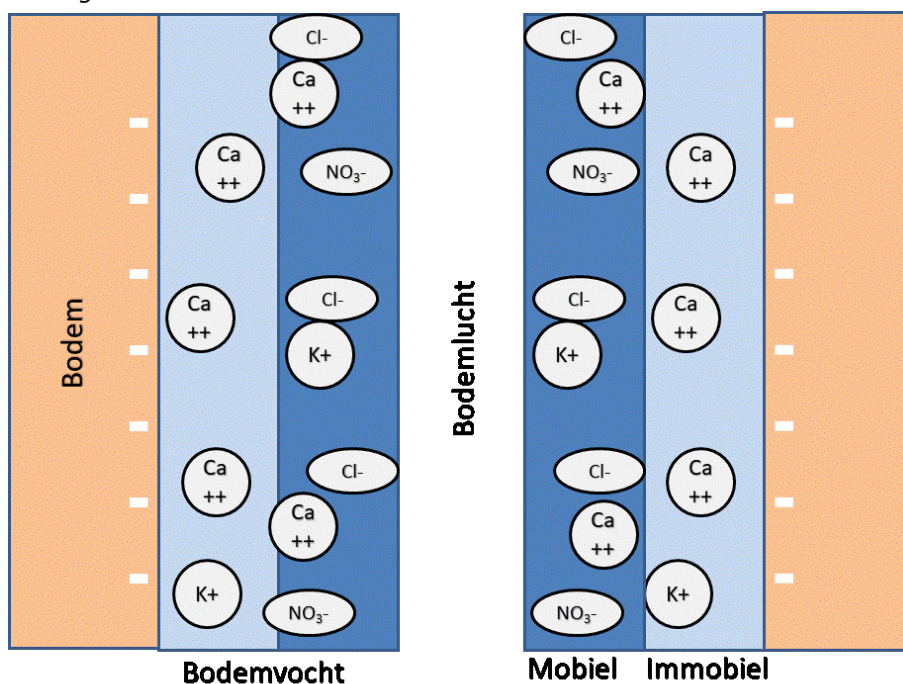
Anionexclusie in een poreus medium

Lössgronden bevatten meestal tussen de 10 tot 20% kleideeltjes (gronddeeltjes < 2 µm). Kleideeltjes zijn negatief geladen. Door de aanwezigheid van deze kleideeltjes in de wanden van de poriën in de bodem ontstaat er in het bodemvocht bij de poriewand een waterlaag waar er een overschot is aan kationen die de negatieve lading van de kleideeltjes neutraliseren. Dit is de zogeheten diffuse dubbellaag (DDL). De gemiddelde dikte van deze DDL is onder andere afhankelijk van het kleigehalte, het soort kleimineraal en de ionsterkte (het zoutgehalte)

van het poriewater. De anionen worden door de negatieve lading van de kleideeltjes afgestoten en dit wordt anionexclusie genoemd. De concentratie van anionen is nabij de poriewand lager dan in het midden van de porie (Figuur 5.1). De afstand van de poriewand richting het midden van de porie tot waar de concentratie van anionen redelijk constant begint te worden is gedefinieerd als de dikte van de DDL (Allred, 2008).

Het effect van anionexclusie is dat de anionen versneld door de poriën worden getransporteerd. Dit komt doordat de concentratie anionen in het mobiele water in het midden van de porie hoger is dan in het 'immobiele' (geadsorbeerde) water langs de wanden.

Figuur 5.1 Schematische, sterk vereenvoudigde, weergave van een bodemporie deels gevuld met bodemvocht.



De bodem bevat negatief (-) geladen kleideeltjes. In de (lichtblauwe) waterlaag dicht tegen de bodemwand zitten vooral positief geladen ionen (+, de kationen). De negatief geladen ionen (-, de anionen) bevinden zich vooral in de (donkerblauwe) waterlaag meer naar het midden van de porie. Als gevolg van de wrijvingsweerstand is de waterlaag dicht bij de poriewand 'immobiel' ten opzicht van de meer mobiele waterlaag meer naar het midden van de porie.

Bij de centrifugemethode wordt voornamelijk het bodemvocht in de mobiele fase, met een hoge anionconcentratie, geëxtraheerd. De schudmethode daarentegen mengt het bodemvocht met een extractievloeistof, waardoor de gemeten concentratie een gemiddelde is van zowel het mobiele en immobiele water.

Bij het toevoegen van een extractievloeistof, verdelen de anionen zich over het bodemvocht en de toegevoegde vloeistof. De kationen in het mobiele water kunnen uitwisselen met de kationen in de immobiele fase. Als bijvoorbeeld het inkomende water relatief veel natriumionen bevat en de immobiele fase juist calcium, zal een deel van de natriumionen

uitwisselen met die calciumionen. Hierdoor neemt dan de natriumconcentratie in de mobiele fase af en de calciumconcentratie toe. De DDL blijft bestaan, maar de dikte ervan verandert met de ionsterkte van de oplossing: bij verdunning (lagere ionsterkte) wordt de DDL dikker, bij toevoeging van zout (hogere ionsterkte) juist dunner (Allred, 2007; Grain SA, 2021; Hamidian Shoormasti en Tabatabaei-Nehzad, 2022). Het anionexclusie-effect is dus groter bij een lagere ionsterkte van de oplossing in het poreuze medium. Vooral in kleine poriën met een hoge kationenuitwisselingscapaciteit (CEC), een lage chlorideconcentratie in de oplossing of weinig bodemvocht kunnen anionen vrijwel geheel worden buitengesloten van transport (Allred, 2007).

Bij de schudmethode wordt de bodemstructuur sterk verstoord en daarmee ook de mobiliteit van het water in de kleine poriën. Ook zorgt het toevoegen van extractievloeistof bij de schudmethode voor een hoger bodemvochtgehalte. Bij dit hogere vochtgehalte in de bodem neemt de anionexclusie af (Allred, 2007), terwijl de mate van anionexclusie bij het centrifugeren relatief onveranderd blijft.

Bij de berekening van de concentratie in het bodemvocht wordt de hoeveelheid ionen in het schudextract toegerekend aan al het water in de bodem, inclusief het water dat zich in een onverstoorde bodem nog in de DDL (waaronder de kleine poriën) bevond. Dit betekent dat, wanneer in een onverstoorde lössbodem anionexclusie prominent aanwezig is (dikke DDL), er met de schudmethode een lagere anionconcentratie wordt gemeten dan met de centrifugemethode.

Eerdere berekeningen laten zien dat anionexclusie in lössgronden een meetbaar effect kan hebben op de anionconcentratie (Bijlage 5).

Denitrificatie

Om nitraat af te breken door bacteriën (denitrificatie) is de aanwezigheid nodig van een energiebron voor de bacteriën, zoals organische stof of pyriet, en een bepaalde mate van afwezigheid van zuurstof. Naast anionexclusie wordt onderzocht of denitrificatie ook een rol speelt bij de verschillen in nitraatconcentraties tussen de centrifuge- en schudextracten. In tegenstelling tot bij centrifugeren wordt bij de schudmethode ook het immobiele(re) water uit de kleine poriën meegenomen in de nitraatanalyse. 'Als denitrificatie de reden is voor de lagere nitraatgehaltes in de kleine poriën, dan betekent dit dat de diffusiesnelheid van nitraat in bodemvocht lager is dan de denitrificatiesnelheid. Het betekent ook dat de diffusiesnelheid een beperkende factor is voor de mate van denitrificatie. De diffusiesnelheid is veel kleiner dan het neerwaarts advectief transport van nitraat en daarom is de netto bijdrage van denitrificatie aan de uitspoelende nitraatvracht beperkt.' (CDM, 2016).

5.1.6 Globale opzet van het onderzoek

De aanpak van het onderzoek is drieledig. Ten eerste is nagegaan of *anionexclusie* optreedt in de Limburgse löss. Hiervoor voert men vaak een proef uit die lijkt op het vergelijken van 'schudextracten met centrifuge-extracten'. Een dergelijke vergelijking ligt echter aan de basis van de huidige vraag. Daarom is gekozen voor een aanvullende proef

met een andere opzet. Dit betreft een doorspoelproef waarbij het verloop van de anionconcentratie tijdens het doorspoelen laat zien of er sprake is van anionexclusie of niet. Als er sprake is van anionexclusie, zullen anionen sneller door het lössmonster vervoerd worden dan op basis van het porievolume verwacht mag worden. Ter controle is ook de schud- en centrifuge-extractie uitgevoerd, zodat we zeker weten dat het verschil in concentraties tussen de methoden ook bij de in dit onderzoek gebruikte grondmonsters optreedt. De schudproef is, zowel met een waterextractie als met een CaCl_2 -extractie uitgevoerd.

Ten tweede zijn we nagegaan of *de bron van het sulfaat* dat extra vrijkomt bij de schudextractie anders is dan de bron van het sulfaat bij centrifugeren. Hiervoor is (a) gebruikgemaakt van een isotoopanalyse (Tekstkader 5.1), waarbij gekeken is of de verhoudingen van de zuurstof- en de zwavelisotopen van het sulfaat in het centrifuge-extract anders is dan van het sulfaat in het schudextract en (b) een analyse uitgevoerd om het verschil te bepalen tussen de hoeveelheid zwavel in het bodemonster bij verhitting tot 650 °C (S^{2-} ook wel S-sulfide) en bij verhitting tot 1450 °C (totaal-S).

Ten derde zijn we nagegaan of *denitrificatie* kan worden aangetoond in het bodemprofiel. Ook hiervoor gebruikten we isotoopanalyses. In dit geval keken we of de verhoudingen van de zuurstof- en de stikstofisotopen van het nitraat in het bodemvocht veranderden met de diepte. Door de stabiele isotoopratio's van specifiek nitraat te meten kunnen we uitspraken doen over de mogelijke bron van nitraat en/of denitrificatie op de verschillende locaties optreedt. Daarnaast hebben we de potentiële denitrificatiecapaciteit bepaald, die duidelijk maakt of denitrificatie kan optreden.

Tekstkader 5.1 Stabiele isotopen

Een atoom van een chemisch element wordt gekenmerkt door het aantal protonen in de kern. Het aantal neutronen in de kern kan per element verschillen. *Isotopen* zijn atomen met een onderling verschillend aantal neutronen in de atoomkern. *Stabiele isotopen* veranderen niet, het aantal protonen en neutronen blijft gelijk. Dit in tegenstelling tot *instabiele isotopen* waar de atoomkern spontaan kan vervallen, waarbij radioactieve straling vrijkomt.

Isotopen verschillen onderling van elkaar in massa. Hierdoor komen ze in de natuur niet overal in gelijke verhoudingen voor. Zo hebben planten en micro-organismen een affiniteit voor lichte isotopen. Deze affiniteit leidt tot discriminatie of *fractionatie* van het lichte isotoop. Ook bij atmosferisch transport zien we fractionatie: zware isotopen (zoals $\delta^{18}\text{O}$) regenen sneller uit dan lichte isotopen (zoals $\delta^{16}\text{O}$). Dit zijn slechts enkele voorbeelden van fractionatie, maar ze laten zien dat stabiele isotoopratio's erg nuttig kunnen zijn om iets te zeggen over de bron van een bepaalde stof (*brondifferentiatie*).

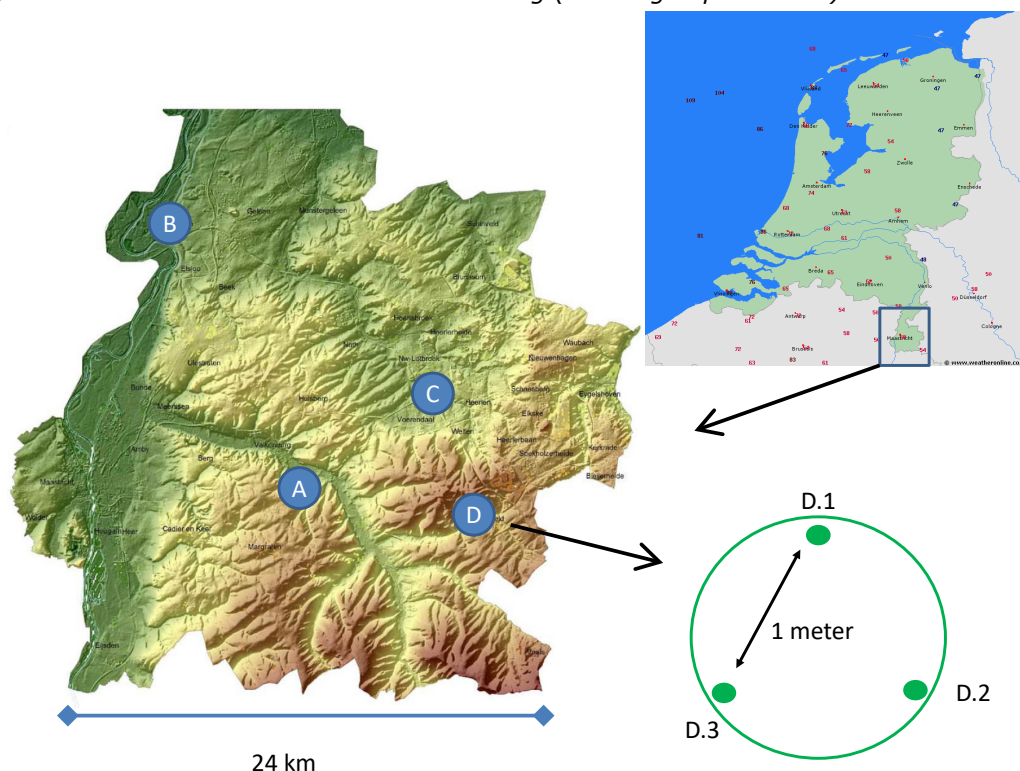
5.2 Uitvoering van het onderzoek

5.2.1 Selectie van monsterlocatie

Voor dit onderzoek zijn grondmonsters verzameld op dezelfde bedrijven als in het onderzoek, waarbij gekeken is naar het effect van

centrifugeersnelheid- en duur op de vochttopbrengst en gemeten concentraties (Fraters et al., 2017). Het betreft vier LMM-bedrijven in Zuid-Limburg. Op elk bedrijf is binnen een van de percelen een locatie gekozen (Figuur 5.2) in de buurt van de locatie waar het eerdere onderzoek in 2017 is verricht. Dit is gedaan op basis van GPS-coördinaten van de locaties die in 2017 bemonsterd zijn.

Figuur 5.2 Onderzoekslocaties en bemonstering (3 boringen per locatie).



5.2.2 *Monsternamen en monsterverwerking*

De bemonsteringen zijn uitgevoerd met telkens twee weken tussenpoos tussen de locaties. Deze tussenpoos is nodig vanwege de door het laboratorium benodigde tijd voor monstervoorbehandeling en analyse. De bemonsteringen zijn, indien het weer het toeliet, uitgevoerd aan het begin van de week (Tabel 5.1). De monsters zijn donker en koel (4 °C) opgeslagen en dezelfde dag vervoerd naar het TNO-laboratorium. TNO startte de volgende dag met extracties (schudden en centrifugeren) voor de isotoopanalyses (NO_3 en SO_4). TNO leverde de bodemvochtmonsters voor de isotoopanalyses direct door aan Deltares. Deltares zorgde voor de opwerking van de monsters, waarbij er een aparte behandeling was voor sulfaat (neerslag) en nitraat (invriezen).

Tabel 5.1 Informatie over locaties (gewas en dieptetraject van monstername), datum monstername en voorbehandeling monsters.

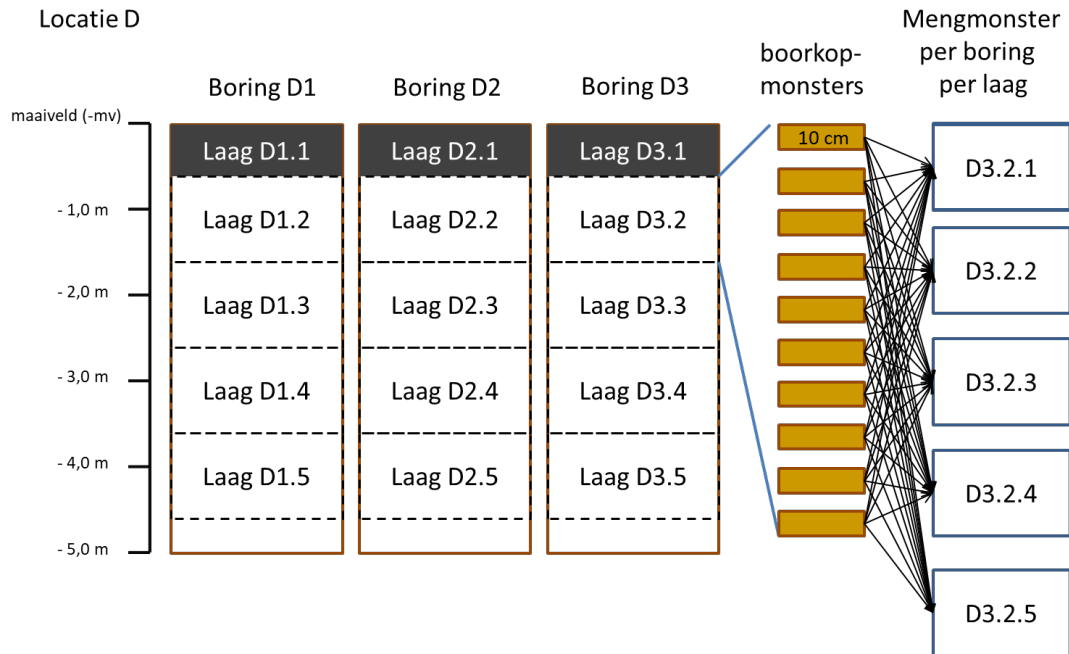
Locatie	Gewas	Dieptetraject (m -mv)	Oorzaak	Monstername	Verwerking
A	graan	0,0–4,5	Grind	01-05-2019	02-05-2019
B	graan	0,0–3,5		18-04-2019	19/20-04-2019
C	graan	0,0–4,5		19-03-2019	20-03-2019
D	gras	0,1–3,6	Mergel	01-04-2019	02-04-2019

Op elke locatie zijn drie boringen verricht. Een locatie is een denkbeeldige cirkel (Figuur 5.2) in een veld bij een bedrijf. Per locatie zijn vier tot vijf opeenvolgende bodemlagen bemonsterd. Dit betreft de bouwvoor (bovenste 0,5 m) en drie tot vier lagen daaronder van elk 1 meter lengte (Figuur 5.3). De toplaag voor akkers besloeg de eerste halve meter beneden maaiveld (m -mv). Voor grasland was de toplaag gedefinieerd als de laag tot 0,5 m onder de onderkant van de graszode. Meestal verschoof dus het dieptetraject met circa 0,1 m ten opzichte van het maaiveld. Niet op elke locatie kon tot 4,5 m -mv worden bemonsterd (Tabel 5.1). Wanneer dit het geval was, en het traject van de laatste meter te kort was om voldoende bodemmateriaal te verzamelen om alle monsters te maken, verviel de onderste laag. De lagen zijn bemonsterd door middel van drie boringen die op geringe onderlinge afstand (circa 1 m) zijn verricht.

De eerste boring is uitgevoerd met een boor met een diameter van 0,10 m. In het gat is een kraag geplaatst. Vanaf hier is verder geboord met een boor met een diameter van 0,07 m. Bij het boren is de geschoonde inhoud van elke boorkop (telkens 0,10 m diepte) apart opgeslagen in een goed afsluitbaar bakje. Na de boring tot 4,5 m -mv, zijn de tien bakjes per laag gebruikt om vijf mengmonsters aan te maken door telkens 50 g uit elk bakje toe te voegen aan elk van de vijf glazen potten (720 ml). Alleen voor de eerste laag (0–0,5 m -mv) waren er vijf bakjes waaruit telkens 100 g is toegevoegd per pot. De menging van de mengmonsters is uitgevoerd nabij de monsterlocatie in de bus.

In totaal vonden er bij de locaties A en C drie boringen plaats, dit komt neer op 75 mengmonsters per locatie (5 lagen * 3 boringen * 5 mengmonsters per laag). Voor de locaties B en D kon de diepste laag niet worden bemonsterd. Voor die locaties waren er 60 mengmonsters per locatie (4 lagen * 3 boringen * 5 mengmonsters per laag). Elk mengmonster bevatte bijna 500 g veldvochtige grond.

Figuur 5.3 Schematische opzet van de bemonstering uitgevoerd per locatie.



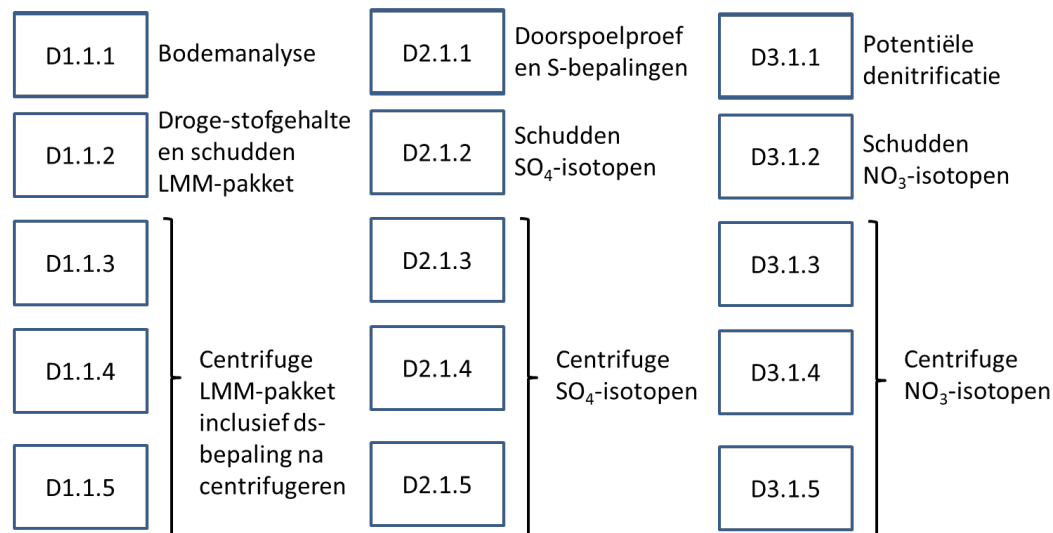
Per locatie zijn op 1 m onderlinge afstand drie boringen verricht. In elke boring zijn vijf lagen bemonsterd, waarvan één met een lengte van 0,5 m (laag 1) en vier met een lengte van 1 m (lagen 2 t/m 5). Per laag is de grond gemengd door uit elk boorkopmonster van 10 cm eenzelfde hoeveelheid grond in elk van de vijf mengmonsterpotten te brengen. Codering: locatie (letter), boringnummer, laagnummer, monsternummer.

5.2.3 Chemische analyses en bepalingen

De mengmonsters van elke laag per locatie (bijvoorbeeld D1.1.1-5, D2.1.1-5 en D3.1.1-5; Figuur 5.3) zijn als identieke mengmonsters beschouwd. Op elk van deze 15 mengmonsters zijn verschillende analyses uitgevoerd (Figuur 5.4). Deze resultaten van de chemische analyses en bepalingen zijn aan elkaar gekoppeld alsof de resultaten afkomstig zijn van één en hetzelfde monster. De bodemanalyse bestond dus uit een analyse van 18 mengmonsters afkomstig uit de verschillende lagen van locaties A-D. Bij de analyse van NO_3 -isotopen afkomstig uit centrifuge zijn 54 (18 maal 3) mengmonsters gebruikt die afkomstig zijn uit de lagen van locaties A-D.

Figuur 5.4 Behandelingsschema van de 500 grams-mengmonsters voor verschillende bepalingen per laag en locatie.

Behandelingsschema van grondmonsters per locatie en laag



Voorbeeld voor locatie D, laag 1. Codering: locatie (letter), boringnummer, laagnummer, monsternummer. Ds-bepaling staat voor droge-stofbepaling. S-bepaling is de zwavelbepaling in het monster bij verhitting.

Bodemanalyses

Het laboratorium van Eurofins-Agro te Wageningen heeft de analyses van de grondmonsters gedaan. Dit betrof de bepaling van de zuurgraad (pH-H₂O en pH-CaCl₂), het gehalte organische koolstof, anorganisch koolstof en koolzure kalk (afgeleid), de textuur, de kationen-uitwisselingscapaciteit (CEC, ook wel klei-humuscomplex genoemd) en de bezetting van CEC met Ca, Mg, K en Na.

Bodemvochtextracties en vochtgehalte

Het laboratorium van TNO te Utrecht voerde de extracties van het bodemvocht uit en deed de bepaling van het vochtgehalte. Er zijn drie soorten extracties uitgevoerd: centrifugeren, schudden met uHQ-water (gedestilleerd water) met een gewichtsverhouding van bodem tot water van 1:1, en schudden met een 0,01 N CaCl₂-oplossing in een gewichtsverhouding van 1:2. De centrifuge-extractie is uitgevoerd conform de standaardwerkwijze die wordt gebruikt bij het LMM (zie Paragraaf 5.1.3.). De schudmethode is beschreven in Paragraaf 5.1.4.

De bepaling van het vochtgehalte is uitgevoerd bij zowel de schudextractie (een van de twee deelmonsters) als de centrifuge-extractie (monster na centrifugeren). Hiervoor is het gewichtsverlies bepaald bij het drogen van het monster bij 105 °C gedurende minimaal 48 uur. Dit, om te controleren of er geen gewichtsverlies is ten opzichte van de meting na 24 uur. Het vochtgehalte wordt gebruikt om te bepalen in welke mate het bodemvocht is verdund met toegevoegde vloeistof. Hiermee kan men de concentratie in het schudextract omrekenen naar de concentratie in het bodemvocht.

Doorspoelproef

De doorspoelproef is uitgevoerd door Deltares (M. Verheul, memo, 6 april 2021) en de werkwijze en een vooronderzoek zijn vastgelegd in een protocol (M. Verheul, memo, 6 april 2019). De stappen uit het protocol zijn ook vastgelegd in Bijlage 6.

De doorspoelproef bevat twee doorstroomkolommen met lössmonsters afkomstig van dezelfde locatie en diepte (voor een uitleg over de doorstroomkolom en proefopstelling, zie Tekstkader 5.2). Dit lössmonster is gehomogeniseerd. Om de variatie in debiet bij het doorspoelen van de kolom te minimaliseren, is ervoor gekozen om bij kleiige lössmonsters tot maximaal 20% kwarts aan het monster toe te voegen. Dit zal als effect hebben dat de permeabiliteit zal toenemen en daarmee het risico op verstopping zal reduceren. Het toevoegen van kwarts aan het monster zal het anionexclusie-effect verlagen, aangezien de interactie tussen de kleideeltjes in het löss lager zal worden door de aanwezigheid van de grote zandkorrels en de verhoging van de permeabiliteit.

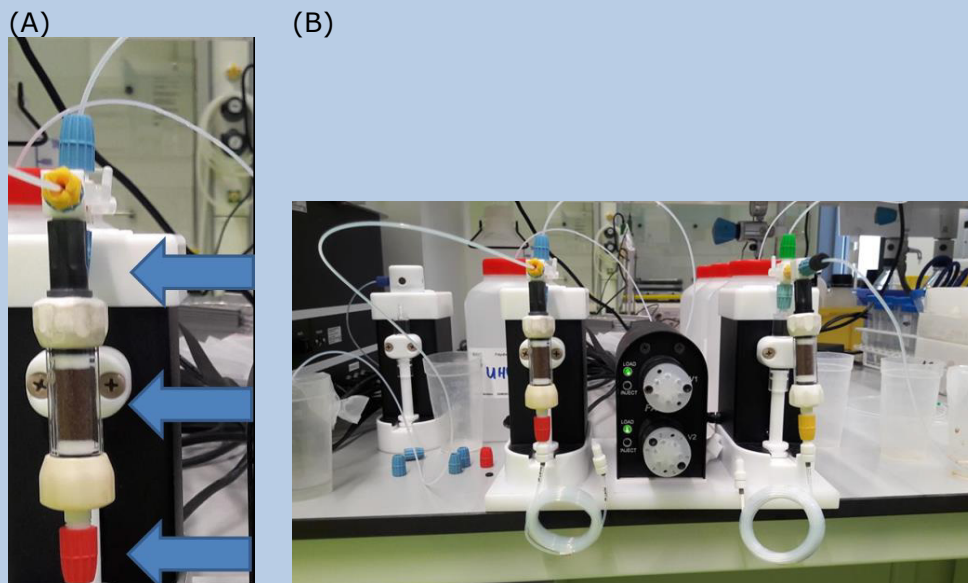
De ene doorstroomkolom wordt doorgespoeld met uHQ-water (ook wel demi-water genoemd), de andere kolom met 1 g/l Na_2CO_3 -oplossing. Beiden worden doorgespoeld met hetzelfde vaste debiet van 100 µl/min. Vervolgens wordt dit experiment herhaald met dezelfde vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3 -oplossing) waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd. Als laatste wordt dit experiment herhaald met dezelfde vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3 -oplossing) waaraan 100 ppm K_2SO_4 is toegevoegd. Alle drie de spoelbeurten duren 15 minuten. Elke 2,5 minuut wordt een 'eppie' (buisje) afgenomen met ongeveer 250 µl vloeistof. De vloeistof wordt na centrifugering geanalyseerd op onder andere sulfaat, nitraat en chloride (IC-analyse). Centrifugering van de 'eppie' is noodzakelijk omdat het eventueel co-elueren van neerslag (in de vorm van hydroxyapatiet) of kleideeltjes problemen oplevert bij de IC-analyse.

Bij de doorspoelproef hoort een aantal meethypotheses: de dikte van de DDL is afhankelijk van de ionsterkte van het poriewater. Bij een lage ionsterkte (uHQ) is de DDL dikker (sterker anionexclusie-effect) dan bij een hogere ionsterkte (Na_2CO_3). Bij een dikke DDL zou de anionconcentratie moeten gaan toenemen voordat er één porievolume is doorgespoeld. De anionconcentratie moet dus eerder toenemen bij het doorspoelen met uHQ-water dan bij het doorspoelen met Na_2CO_3 -oplossing. Dit effect moet zichtbaar zijn in zowel nitraat als sulfaat, waarbij het effect het nadrukkelijkst aanwezig moet zijn in sulfaat vanwege de hogere ladingsdichtheid daarvan.

Tekstkader 5.2 De doorstroomkolom

De doorstroomkolom heeft een diameter van 1 cm, en een lengte van 2–2,1 cm (Figuur 5.5A). Zowel boven als onder de doorstroomkolom bevindt zich een teflonfilter van circa 2 mm, met een instroom- en uitstroomopening van circa 1 mm diameter. De teflonfilter filtert eventuele mobiele (klei-)deeltjes zo goed mogelijk uit, maar zorgt ook voor een zo goed mogelijke parallelle stroming door het monster. Bij het opbouwen van de opstelling is geprobeerd om het dode volume, het volume van het monster dat niet in contact komt met de vloeistof, zo klein mogelijk te houden, ook al heeft het dode volume geen invloed op de uitkomsten. Het startpunt van de analyses begint namelijk met het eerste vocht dat door de kolom heen is gespoeld. Figuur 5.5B geeft weer hoe de opstelling bij de eerste experimenten was.

Figuur 5.5 (A) kolom, vloeistof wordt van boven geïnjecteerd, tweede pijl geeft de kolom aan met het lössmonster, derde pijl geeft de uitstroom opening weer waar monster opgevangen wordt om IC-analyses uit te voeren; (B) Overzicht spuitpompopstelling, achter de pompen staan de verschillende doorspoelvloeistoffen.



Isotoopanalyses

De isotoopanalyses zijn uitgevoerd door Hydroisotop uit Schweitenkirchen in Duitsland. Door de stabiel-isotoopratio's van specifiek nitraat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ en de $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) te meten kunnen we uitspraken doen over de mogelijke bron van nitraat en aantonen of denitrificatie op de verschillende locaties optreedt (Osaka et al., 2018; Widory, 2011). Een hoger aandeel aan zwaardere isotopen wijst op een actief denitrificatieproces, omdat denitrificerende bacteriën een hogere affiniteit hebben met lichtere isotopen.

Door middel van stabiel-isotoopmetingen van het sulfaation (zowel $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ als $\delta^{18}\text{O-SO}_4$) is getracht om aan te tonen of de sulfaatconcentratie bij de schudextracten wordt beïnvloed door een andere sulfaatbron dan bij de centrifuge-extracten. Door zowel de sulfaatconcentratie als de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ - als de $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ -isotoopratio te meten, is het mogelijk om sulfaatbronnen en reductie- en oxidatieprocessen inzichtelijk te maken

(Porowski, 2019; Vitòria et al., 2004; Eckardt, 2001). Bij sulfaatreductie naar sulfide neemt het aandeel zwaardere isotopen in de nog resterende sulfaat toe. Evaporieten (gesteente dat is ontstaan door indamping) hebben vaak een hoger aandeel zware stabiele isotopen dan gemiddeld, waar lichtere isotopen in sulfaat kunnen wijzen op atmosferische depositie als bron. Stabiël-isotoopratio's variëren ook in (kunst)mest afhankelijk van de herkomst.

Door de stabiël-isotoopratio's te vergelijken met de 'bulk' $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopratio en zwavelconcentratie in het bodemonster, kan worden achterhaald of de 'extra' zwavel in het geëxtraheerde bodemvocht afkomstig is uit sulfiden en/of uit organisch materiaal. De isotoopratio voor S afkomstig uit organisch materiaal is bepaald door $\delta^{34}\text{S}$ te meten na verhitting bij 600 °C en de ratio voor S afkomstig uit sulfaten door het $\delta^{34}\text{S}$ -isotoop te meten na verhitting bij 1000 °C. De $\delta^{18}\text{O}$ - SO_4 isotoopratio is in dit geval niet relevant, omdat de brondifferentiatie op basis van de $\delta^{34}\text{S}$ -signatuur kan worden uitgevoerd. Wanneer de $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopratio in het geëxtraheerde bodemvocht bij de schudmethode overeenkomt met de $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopratio in de 'bulk', is dat een sterke aanwijzing dat het sulfaat na het schudden vrijkomt uit het bodemaggregaat.

Bepaling potentiële denitrificatie

Wageningen Environmental Research heeft de potentiële denitrificatie in 18 monsters van lössgronden bepaald (Velthof & Hummelink, 2019).

De monsters zijn één week bij kamertemperatuur weggezet om de biologische activiteit te stimuleren. Daarna is er nitraat toegediend, zodat een nitraatconcentratie werd verkregen van 100 mg N per kg droge grond. De monsters van 250 g droge grond zijn in 1 liter flessen geïncubeerd.

De ruimte met lucht boven in de flessen is met stikstofgas doorgespoeld (anaerobe incubatie) en per fles is 40 ml acetyleen toegevoegd. Acetyleen remt de omzetting van N_2O naar N_2 , zodat de toename in N_2O -concentratie in de luchtbel een maat is voor denitrificatie-activiteit. De grondmonsters zijn bij 20 °C geïncubeerd. De N_2O -concentratie in de luchtbel werd na één en twee dagen gemeten met een foto-akoestische gasmonitor. De N_2O -flux is bepaald voor dag één en dag twee en de potentiële denitrificatiesnelheid is bepaald als de hoogste N_2O -flux van de twee dagen.

Datacontrole en verwerking

Op basis van de datacontrole zijn twee uitschieters in de metingen van de concentratie in het bodemvocht verwijderd voor afgaande aan de analyse van de gegevens. Deze uitschieters zijn wel weergegeven in Bijlage 7.2

Statistische analyses

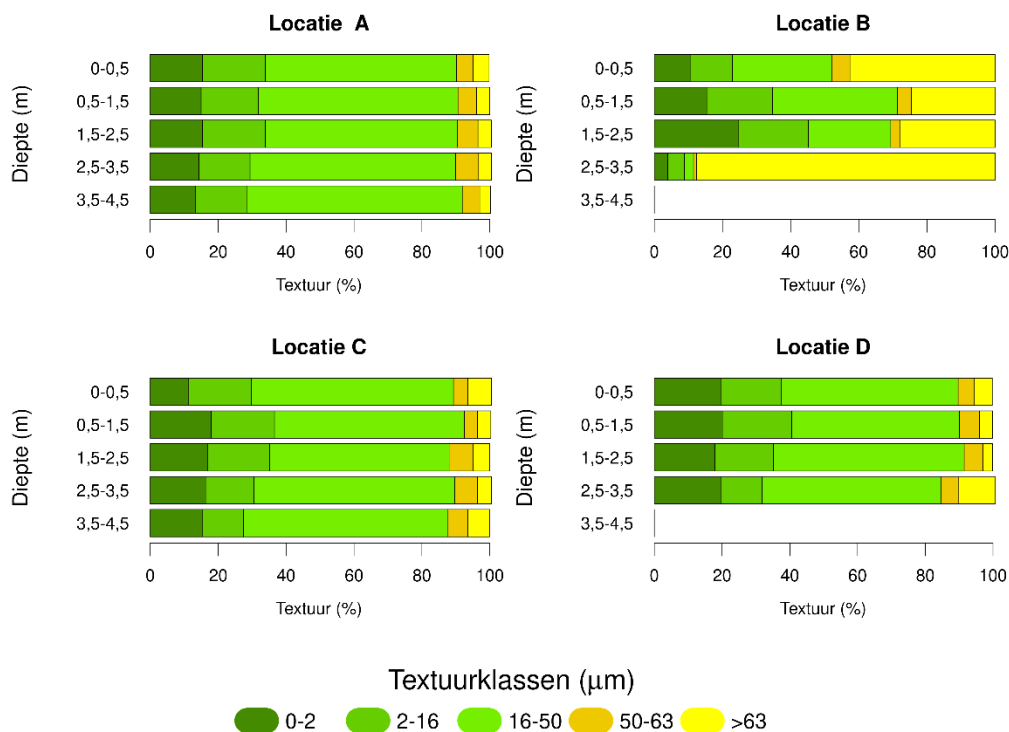
De data zijn statistisch geanalyseerd met R (R Core Team, 2019). Lineaire gemengde regressieanalyses zijn met een REML-analyse uit het R-package *nlme* uitgevoerd (Pinheiro et al., 2019)

5.3 Resultaten en interpretatie

5.3.1 Beschrijving van de bodem

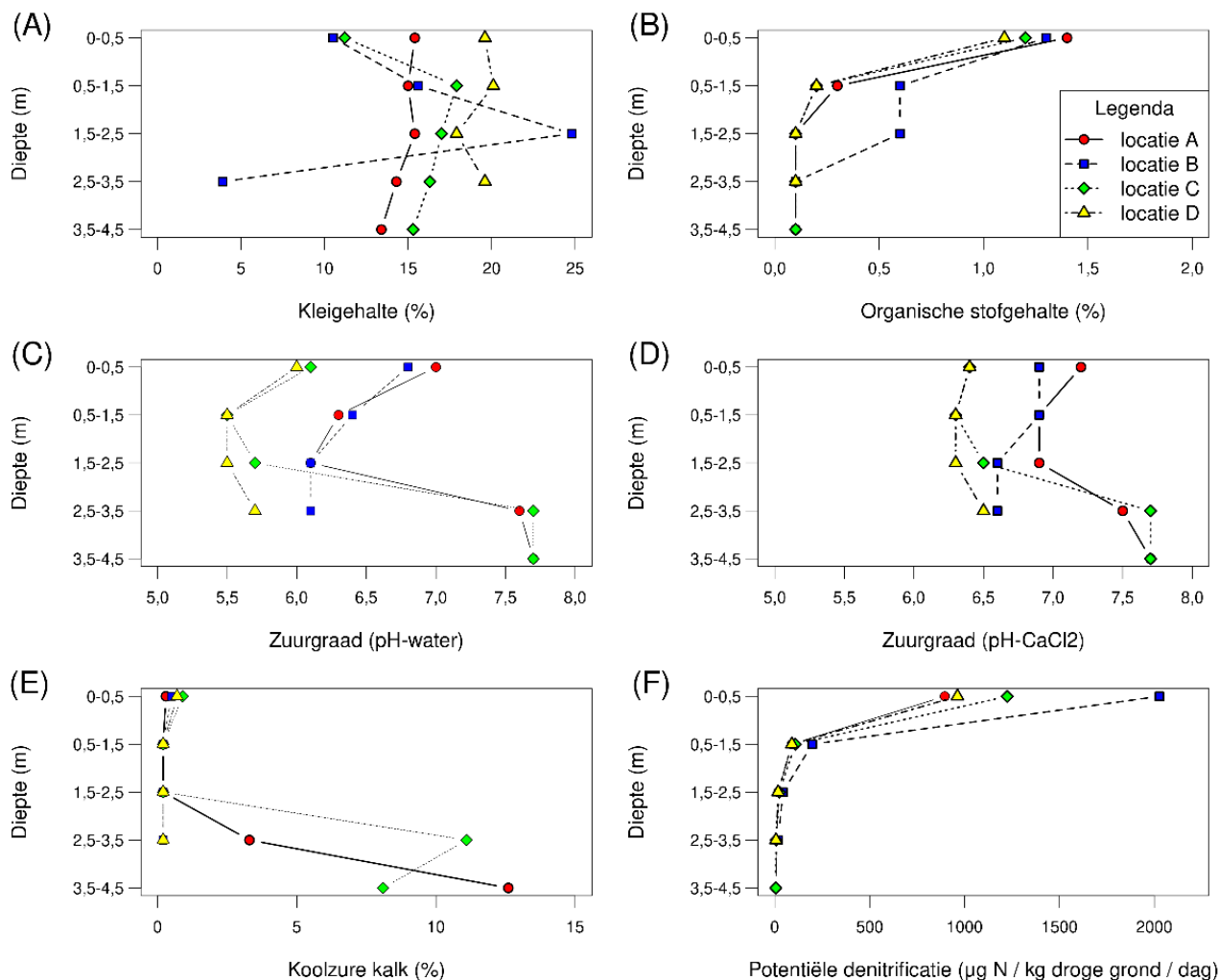
Op de locaties A, C en D varieert de textuur weinig met de diepte en zijn alle monsters siltige leem. Alleen het diepste monster van locatie D (2,5–3,5 m -mv) is zandige leem (Figuur 5.6). Op locatie B zijn de monsters van de lagen tussen maaiveld en 3,5 m -mv zandige leem, maar met een sterk met de diepte variërend kleigehalte (Figuur 5.7A). Het onderste monster is zwak lemig, matig grof zand.

Figuur 5.6 Textuurverdeling voor de bodemlagen tussen maaiveld en 4,5 m -mv voor de vier onderzoeklocaties.



Het organische stofgehalte varieert tussen de 1 en 1,5% in de toplaag van de vier locaties en neemt op alle locatie af met de diepte (Figuur 5.7B). De zuurgraad is lager op locaties C en D (pH-water 5,5–6,0) dan op locaties A en B (pH-water 6,0–7,0) (Figuur 5.7C en D). Alleen in de lagen dieper dan 2,5 m -mv zien we hoge pH-waarden op locaties A en C (pH-water >7,5). Dit komt door de aanwezigheid van koolzure kalk (CaCO_3) in deze lagen (Figuur 5.7E). De kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) laat een vergelijkbaar beeld zien als het kleigehalte (Bijlage 7.1, Figuur B7.1A). De CEC is voor meer dan 90% bezet met de kationen calcium, magnesium, kalium en natrium (Figuur B7.1B). Hierbij is calcium veruit het meest dominante kation (70–94%; Figuur B7.1C) terwijl magnesium, kalium en natrium respectievelijk 3–19%, 1–5% en 0,1–2% van de CEC bezetten (Figuur B7.1D, E, F). De grotere bijdragen van magnesium, kalium en natrium aan de bezetting van de CEC geldt voor de ondiepe bodemlagen.

Figuur 5.7 Bodemkarakteristieken voor de bodemlagen tussen maaiveld en 4,5 m -mv voor de vier onderzoekslocaties.

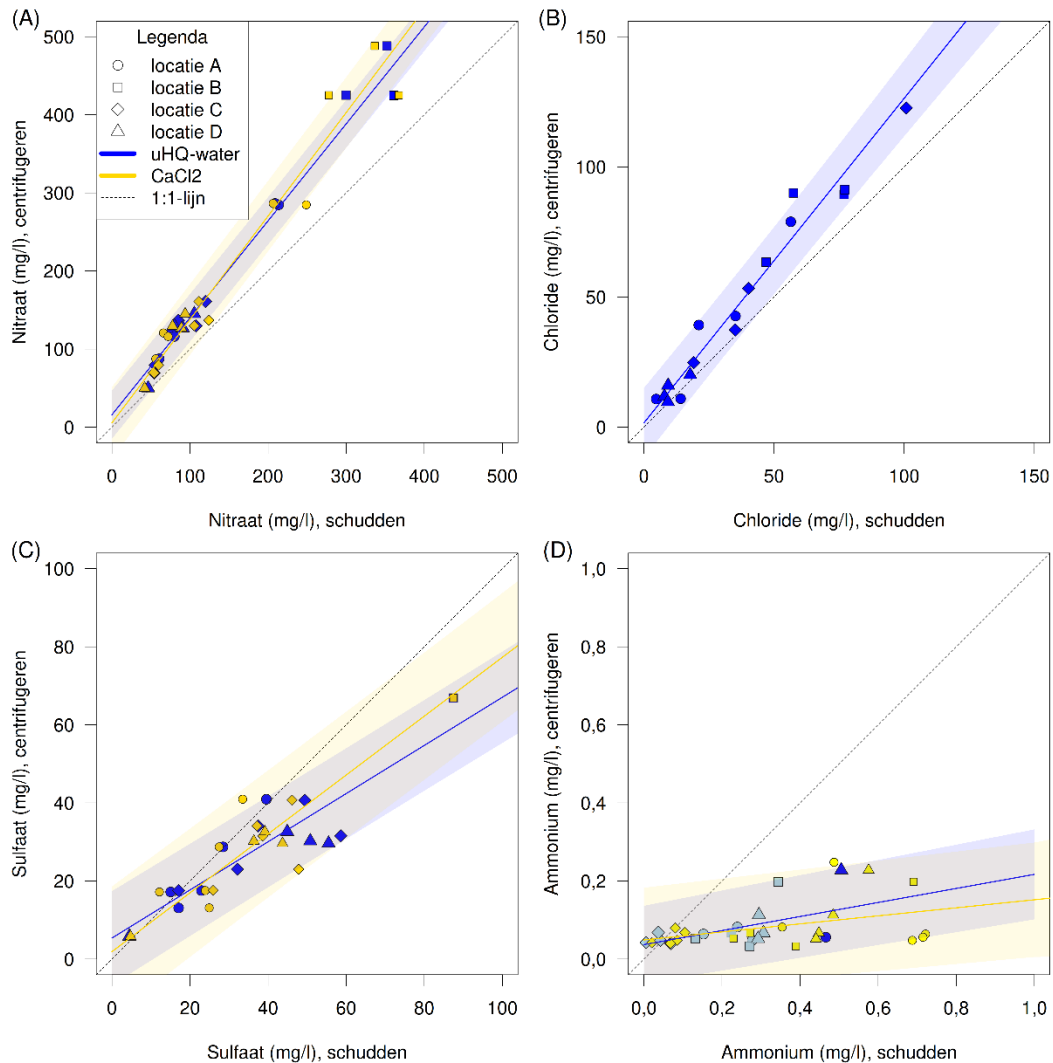


5.3.2

Vergelijking centrifuge- en schudextracties

Net als in voorafgaande onderzoeken zijn in het schudextract de nitraat- en chlorideconcentratie lager en zijn de sulfaat- en ammoniumconcentratie hoger dan in het centrifuge-extract (Figuur 5.8). Voor de CaCl₂-extractie geldt uiteraard dat de chlorideconcentratie veel hoger is (niet weergegeven). Deze verschillen zijn consistent over het gehele dieptetraject (Bijlage 7.2).

Figuur 5.8 Vergelijking van de resultaten van de twee schudextracties (uHQ-water en 0,01 M CaCl₂) met die van de centrifuge-extractie voor nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ammonium (D). De donkerblauwe en gele lijn geven de regressielijn weer voor de gemiddelde waarde van de CEC. De lichter gekleurde balk is het 95% betrouwbaarheidsinterval.



Voor chloride zijn de resultaten van de schudextractie met CaCl₂ niet bruikbaar voor de vergelijking. Bij ammonium zijn slechts 3 waarden, bij uHQ-water, groter dan de detectiegrens (donker blauw), twee van deze punten vallen over elkaar.

Er is getracht de gemeten concentraties in centrifuge-extracten te voorspellen met behulp van de concentraties in schudextracten. Dit is gedaan met een lineaire gemengde modelvergelijking. De nitraat- en chlorideconcentratie in het centrifuge-extract kan geschat worden op basis van die in het schudextract. Hierbij is ook de CEC een significant verklarende variabele. Hoe groter de CEC, hoe hoger de geschatte concentratie in het centrifuge-extract (Tabel 5.2). De locatie van monstername is in dit model een variabele die het 'random effect' beschrijft. Ook de sulfaatconcentratie in het centrifuge-extract kan geschat worden op basis van die in het schudextract. De CEC levert nu geen significante bijdrage aan de verklaring.

Het feit dat bij een toename van de CEC zowel de nitraat- als de chlorideconcentratie in het centrifuge-extract hoger is dan wanneer geschat op basis van de concentratie in het schudextract lijkt een aanwijzing dat anionexclusie een rol speelt. Immers bij een grotere waarde van de CEC verwachten we dat de DDL groter is, en de anionexclusie prominenter. De CEC is negatief gecorreleerd ($p < 0,05$) aan zowel de relatieve vochttopbrengst als de verdunningsfactor. De relatieve vochttopbrengst is het percentage bodemvocht dat is geëxtraheerd met centrifugeren (met name mobiel water). De verdunningsfactor is de verhouding van het vochtgehalte voor en na het toevoegen van de extractievloeistof. Als we echter de relatieve verschillen tussen centrifuge- en schudextractie proberen te verklaren met de CEC en de relatieve vochttopbrengst, is de coëfficiënt voor de relatieve vochttopbrengst niet-significant en presteert² het regressiemodel iets minder goed. Ook bij het toepassen van de verdunningsfactor uit de schudmethode (als verklarende variabele in het regressiemodel) presteert het model hier niet beter van. Dit geldt zowel voor de vergelijking van de concentratie in het centrifuge-extract met die in het uHQ-schudextract als met die in het CaCl_2 -schudextract. Het aandeel mobiel water (de vochttopbrengst bij centrifugeren) en de verdunningsfactor spelen dus geen significante rol bij het voorspellen van anionconcentraties in centrifuge-extract.

Tabel 5.2 Verklarende variabelen per modelvergelijking ($\sim$) voor schatting van de concentratie in het centrifuge-extract op basis van de concentratie in het schudextract; schatting en p-waarde.

Stof	Vergelijking	Intercept		Schudconcentratie		CEC	p
		$\hat{X}_{int}$	p	$\hat{X}_{conc}$	$p^{(2)}$	$\hat{X}_{cec}$	
Nitraat	Centrifuge $\sim$ uHQ + CEC	-40,9	0,028	1,24	<0,0001	0,497	0,031
Nitraat	Centrifuge $\sim$ CaCl_2 + CEC	-83,0	0,055	1,32	<0,0001	0,775	0,023
Chloride	Centrifuge $\sim$ uHQ + CEC	-14,6	0,075	1,25	0,0012	0,142	0,031
Sulfaat	Centrifuge $\sim$ uHQ + CEC	14,3	0,037	0,617	<0,0001	-0,0784	0,15
Sulfaat	Centrifuge $\sim$ CaCl_2 + CEC	6,85	0,44	0,754	<0,0001	-0,0435	0,55

⁽²⁾ p-waarde voor afwijking van een regressiecoëfficiënt van 1.

Opvallend in figuur 5.8 is dat het verschil in nitraatconcentratie tussen de schudmethode en centrifugemethode groter is dan dat tussen de schudextracten (uHQ-water en CaCl_2) onderling. Indien er sprake is van anionexclusie in de lössgronden, kunnen we hier voorzichtig uit concluderen dat het verhogen van de ionsterkte van de bulkoplossing een minder groot effect heeft op de nitraatconcentratie in het schudextract dan het schudden en verdunnen van het bodemmonster. Een hogere ionsterkte leidt tot een kleinere DDL en een nitraatconcentratie die beter verspreid is door het bodemvocht: de nitraatconcentratie in het mobiele water lijkt meer op de concentratie in de bulkoplossing. Het toevoegen van extractievloeistof zorgt ervoor dat

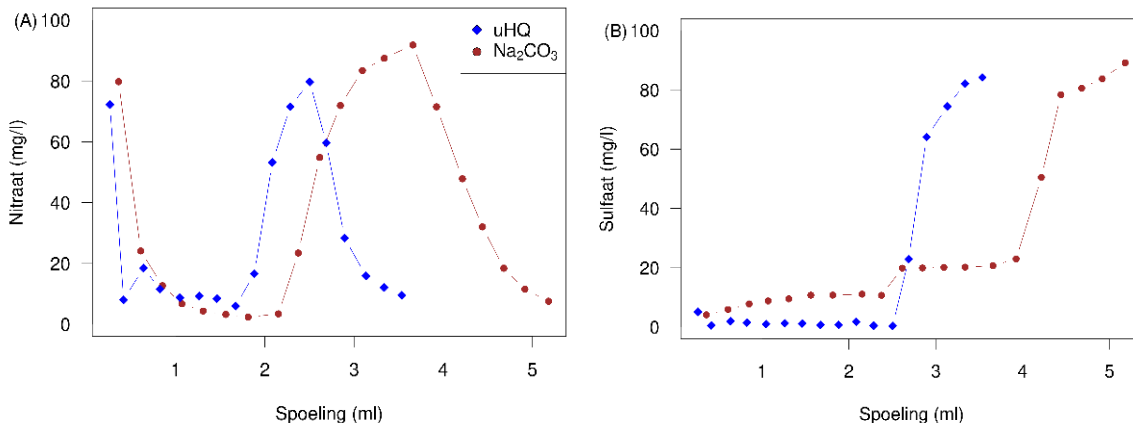
² De modelprestatie wordt uitgedrukt in AIC (Akaike Information Criterion), BIC (Bayesian Information Criterion) en Log-likelihood. Een eenvoudiger model heeft bij een gelijke modelprestatie de voorkeur.

de bodem meer verzadigd raakt, er zit meer water verder van de bodemwand (in de grotere poriën) en het mobiele water maakt een groter deel uit van de totale bulkoplossing. Het schudden van de bodem zorgt ervoor dat de bodemstructuur minder of niet meer in tact is. Hierdoor neemt het totale aan de oplossing blootgestelde bodemoppervlak toe, bodemdeeltjes verspreiden zich, waardoor de DDL minder effectief wordt, voorheen uitgesloten (immobiel) water mengt vrij met de rest van de oplossing. Met andere woorden: het onderscheid tussen water in de DDL en mobiel water wordt kleiner; de nitraatconcentraties in het mobiele water benaderen de concentraties in de bulkoplossing meer.

5.3.3 Doorspoelproef

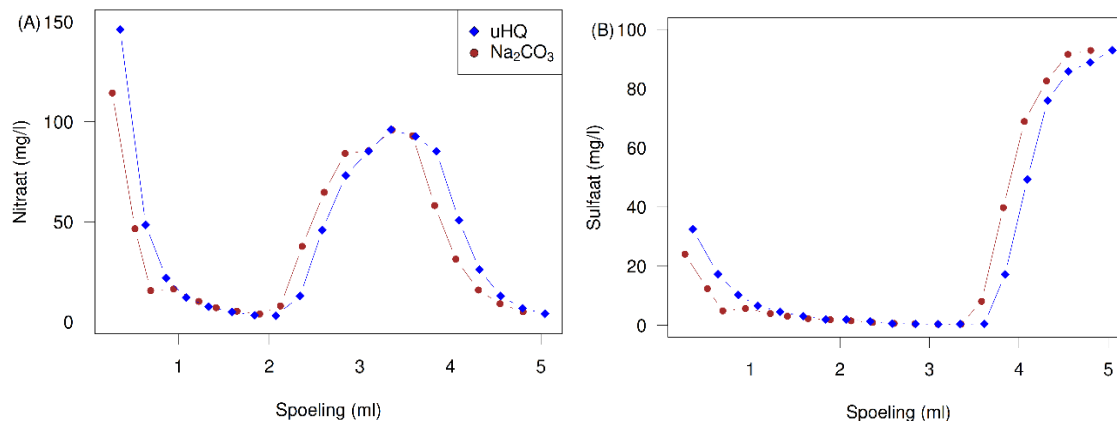
Bij slechts 9 van de in totaal 18 monsters leverde de doorspoelproef de verwachte aanwijzing voor anionexclusie. Dat wil zeggen dat het spoelen met nitraat of met sulfaat verrijkt uHQ-water een eerdere piek oplevert in het uitspoelende water, dan bij het spoelen met nitraat of met sulfaat verrijkte Na_2CO_3 -oplossing (Tabel 5.3). Een voorbeeld waarbij de nitraat- en sulfaatpieken duidelijk eerder optreden bij het water dan bij de Na_2CO_3 -oplossing is te zien bij locatie D (Figuur 5.9). Het volledige overzicht is opgenomen in Bijlage 7.3.

Figuur 5.9 Er is een aanwijzing voor anionexclusie op locatie D, diepte 0–0,5 m -mv. Verloop van de concentraties van nitraat (A), en sulfaat (B) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



Een voorbeeld waarbij er in de nitraat- en sulfaatpiek uit de doorspoelproef geen zichtbaar verschil is tussen het uHQ-water en de zoutoplossing is te zien bij locatie A (Figuur 5.10). De doorbraak van de Na_2CO_3 -oplossing is hier zelfs iets eerder dan de uHQ-wateroplossing.

Figuur 5.10 Er is geen anionexclusie zichtbaar op bedrijf A, op diepte 0,5–1,5 m -mv. Verloop van de concentraties van nitraat (A) en sulfaat (B) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na₂CO₃), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO₃ is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K₂SO₄ is toegevoegd.



Dat de doorspoelproef nog niet probleemloos is, bleek doordat ook bij de referentieproef, waarbij de kolom met kwartzand was gevuld in plaats van met löss, de curves voor water en zoutoplossing niet volledig samenvielen (Bijlage 7.3, Figuur B7.23). De curves zouden theoretisch samen moeten vallen, omdat kwartzand niet geladen is en dus anionexclusie niet voor zou moeten komen.

Er lijkt geen verband te zijn tussen de doorbraaktijd van nitraat en/of sulfaat in de kolom enerzijds en het relatieve verschil tussen de nitraatconcentratie in het centrifuge- en het schudextract anderzijds (Tabel 5.3). Dit is wel te verwachten als anionexclusie de oorzaak is van verschillen in gemeten concentraties tussen de twee proeven. Dit, omdat een verschil in doorbraaktijd tussen uitspoelingswater met een lage ionsterkte (uHQ) en met een hoge ionsterkte (Na₂CO₃) duidt op anionexclusie: anionen reizen door anionexclusie sneller door de poriën bij een lage ionsterkte van de bulkoplossing. De beoordeling van het verschil in reactietijd van de doorbraak van nitraat en sulfaat bij het doorspoelen met uHQ-water en zoutoplossing correleert niet met het verschil in concentraties uit de schud- en centrifugemethode.

Tabel 5.3 Overzicht van beoordeling van het verschil in reactietijd⁽¹⁾ van de doorbraak van nitraat en sulfaat tussen doorspoelen met uHQ-water en een Na₂CO₃-oplossing en het relatieve verschil (%) in nitraatconcentratie tussen de centrifuge- en schudextractie.

Locatie	Info ⁽¹⁾	Diepte (m)				
		0-0,5	0,5-1,5	1,5-2,5	2,5-3,5	3,5-4,5
A	NO ₃	++	-	~	~	++
	rv.CS	37	31	25	27	31
	SO ₄	+	-	~	~	++
B	NO ₃	+	++	~	~	
	rv.CS	19	28	29	15	n.v.t.
	SO ₄	++	++	~	+	
C	NO ₃	~	+	+	~	~
	rv.CS	17	26	38	30	22
	SO ₄	~	+	+	~	-
D	NO ₃	++	+	~	+	
	SO ₄	++	+	~	+	n.v.t.
	rv.CS	7	27	38	28	

rv.CS = het relatieve verschil tussen de nitraatconcentratie in het centrifuge- en in het schudextract is berekend als: $(c\text{NO}_3^{\text{centrifuge}} - c\text{NO}_3^{\text{schud}}) / c\text{NO}_3^{\text{centrifug}} \times 100$ (%)

⁽¹⁾ Verschillen in doorbraak voor nitraat en sulfaat zijn aangeduid met - als doorbraak bij de Na₂CO₃-oplossing iets eerder is, met een + als deze bij uHQ-water iets eerder is en ++ als deze duidelijk eerder is en met een ~ als de verschillen verwaarloosbaar zijn.

Er zijn een aantal mogelijke verklaringen voor het ontbreken van een duidelijk contrast in de doorbraakcurven tussen water en zoutoplossing:

- de gebruikte natriumcarbonaatconcentratie heeft niet geleid tot voldoende contrast in de dikte van de DDL;
- het doorspoelen van de lössgronden heeft geleid tot onvoorziene oplossings- en/of neerslagreacties;
- het toevoegen van kwarts aan kleiige monsters verlaagt het anionexclusie-effect, omdat kwarts een relatief lage CEC heeft (Allred et al., 2015);
- de grondmonsters zijn in beide doorstroomkolommen niet genoeg gehomogeniseerd in de voorbereiding (Bijlage 6).

Het doorspoelen met de Na₂CO₃-oplossing leidt tot (zeer) hoge concentraties van H₂CO₃ en/of HCO₃⁻, zoals blijkt uit de niet sluitende ionenbalans (Bijlage 7.3).

De ionsterkte van de zoutoplossing in de bodem heeft een belangrijke invloed op de mate van anionexclusie (Allred, 2007). De ionsterkte is een product van de concentratie van het ion en het kwadraat van de valentie (lading) van het ion. Allred (2008) toont aan dat multivalente kationen (zoals Al³⁺, Fe³⁺ en, in mindere mate, Ca²⁺) bij gelijke concentratie zorgen voor een grotere reductie van het anionexclusie-effect in vergelijking met monovalente kationen (zoals Na⁺ en K⁺). In dit onderzoek zou het gebruik van een zoutoplossing met multivalente kationen in plaats van natrium daarom tot een groter contrast in de dikte van de DDL kunnen leiden in vergelijking met het uHQ-water.

Bij vooraf uitgevoerde experimenten bleek dat doorspoelen met pyrofosfaten (H₂PO₄⁻) leidde tot vorming van neerslag. Chemische evenwichtsberekeningen met het programma PHREEQC wezen uit dat dit

waarschijnlijk hydroxyapatiet ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) was. Om die reden is juist gekozen om door te spoelen met een natriumcarbonaatoplossing. Naast dat het co-elueren van neerslag problemen vormt voor de IC-analyse van de anionen in het laboratorium, kan het vormen van neerslag ook impact hebben op het aantal positief geladen kationenuitwisselingsplaatsen (de CEC). Hiermee kan een neerslagreactie de mobiliteit van het nitraat beïnvloeden door het anion exclusie-effect te onderdrukken. Allred (2008) observeert de invloed van een neerslagreactie als gevolg van het toedienen van een zoutoplossing in doorstroomexperimenten met name bij trivalente kationen (Al^{3+} en Fe^{3+}), die sneller neerslaan als $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ of $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$.

De diepere bodemlagen van locaties A en C hebben een pH hoger dan 7. De kans is daarom aanwezig dat neerslagreacties zijn opgetreden in de experimenten met de monsters uit deze lagen.

Indien de doorstroomkolommen niet goed gehomogeniseerd zijn in de voorbereiding, kan de samenstelling, en daarmee de CEC, tussen beide kolommen verschillen, en daarmee ook het anionexclusie-effect tussen beide kolommen. Daarnaast kunnen door anionexclusie de kleine poriën een heel lage concentratie van anionen hebben en ook buitengesloten worden van transport. Dit speelt met name bij monsters met een hoge CEC en/of een lage chlorideconcentratie in oplossing en/of een laag bodemvochtgehalte (Allred, 2007). Verschillende andere anionexclusieonderzoeken, die zijn uitgevoerd op leemgronden (Allred, 2007; Allred, 2008; Allred et al., 2015), hanteren dan ook een andere voorbereiding. Als eerste stap wordt het monster doorgespoeld met CaCl_2 -oplossing om alle plekken waar kationenuitwisseling kan plaatsvinden met calcium te verzadigen en om het in het monster aanwezige nitraat weg te spoelen. Als tweede stap wordt al het overbodige zout meerdere malen weggespoeld met gedistilleerd water. Ten slotte wordt de bodem gedroogd en vermalen, om dit vervolgens door een 1 millimeter zeef te halen. Indien dit onderzoek in de toekomst herhaald wordt is het aan te bevelen om een vergelijkbare methodiek te hanteren als in de eerdergenoemde studies is gebruikt.

5.3.4

Isotoopanalyses

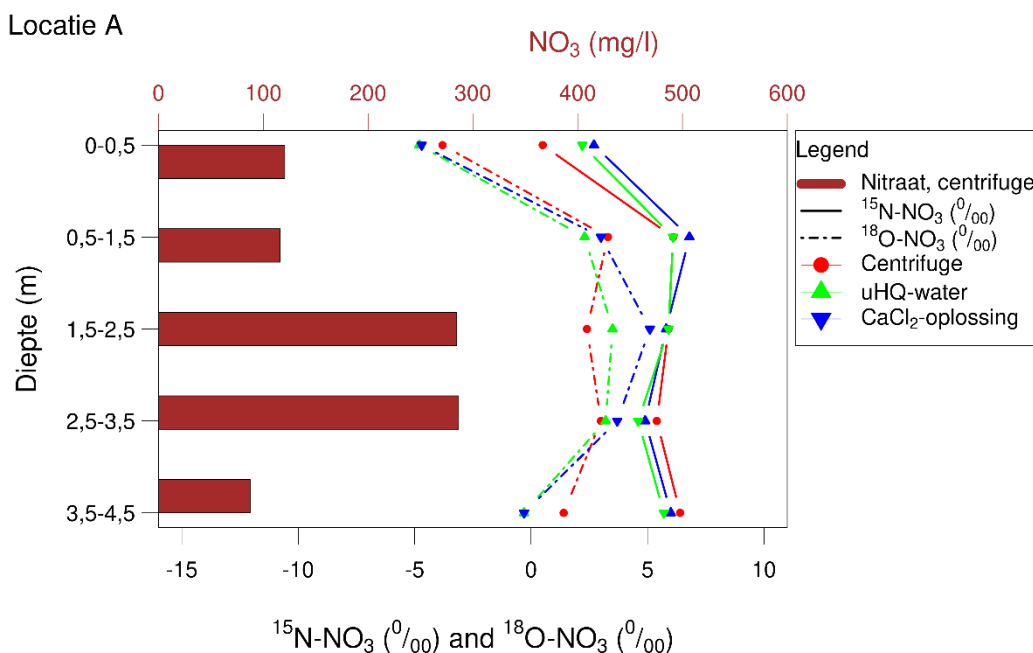
Nitraat isotopen

Denitrificerende bacteriën hebben over het algemeen een voorkeur voor lichte isotopen ($\delta^{14}\text{N}$ en $\delta^{16}\text{O}$) boven zware isotopen ($\delta^{15}\text{N}$ en $\delta^{18}\text{O}$). Nitraatverrijking met zware isotopen is dan ook een aanwijzing voor actieve denitrificatie in de bodem. De isotoopsignatuur geeft de verhouding (ratio) weer van stabiele zware en lichte isotopen. Een positieve ratio geeft aan dat er meer zware isotopen voorkomen dan je op basis van natuurlijke achtergrondconcentraties mag verwachten. Op de locaties A, C en D treedt er alleen actieve denitrificatie op in de eerste 1,5 m (Figuur 5.11 en Bijlage 7.4). De isotoopsignalen van de diepere lagen laten alleen op locatie B een verdere aanrijking van de zwaardere isotopen zien met de diepte (Figuur 5.12), wat een aanwijzing is voor een actief denitrificatieproces.

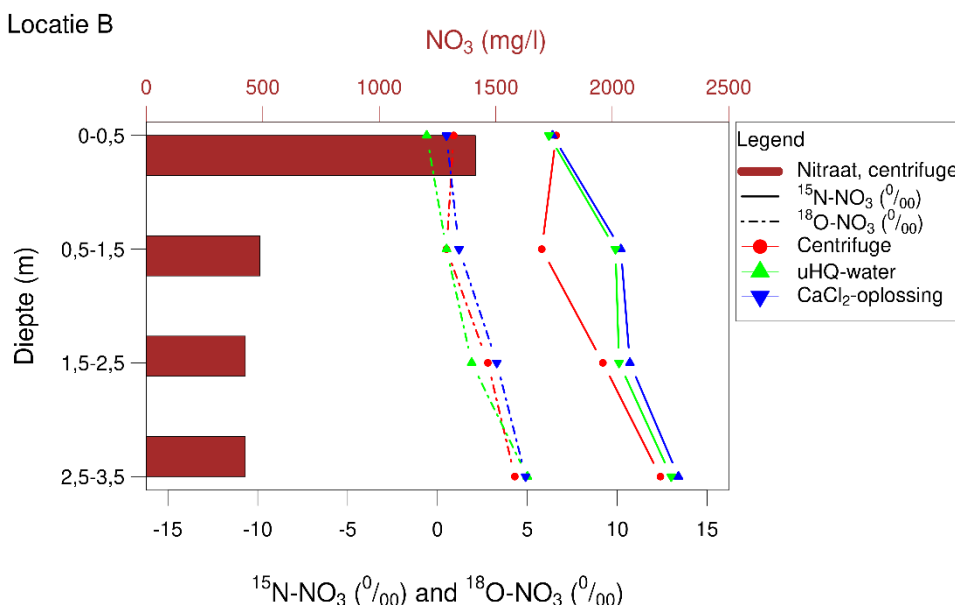
Het Duitse laboratorium, dat de isotoopanalyses uitvoerde, gaf als punt van zorg aan dat de nitraatconcentraties in de ontvangen monsters sterk afweken van de analyseresultaten van TNO. Een potentiële

verklaring hiervoor is dat de opgestuurde mengmonsters niet identiek zijn aan de door TNO geanalyseerde mengmonsters. Zoals beschreven, zijn de mengmonsters van één diepte op een locatie niet helemaal identiek hoewel dat in dit onderzoek wel de aanname is. Het is echter vreemd dat deze variatie niet zichtbaar was bij de verschillende resultaten van TNO. Een alternatieve verklaring is dat monsters tijdens het transport naar het Duitse laboratorium zijn gemodificeerd, ondanks de toevoeging van chloroform ter stabilisatie van de monsters.

Figuur 5.11 Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagram). Verloop van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract, het water-schudextract en in het CaCl₂-schudextract met de diepte (lijnen en punten). Resultaten van locatie A.



Figuur 5.12 Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagram). Verloop van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract, het water-schudextract en in het CaCl₂-schudextract met de diepte (lijnen en punten). Resultaten van locatie B.



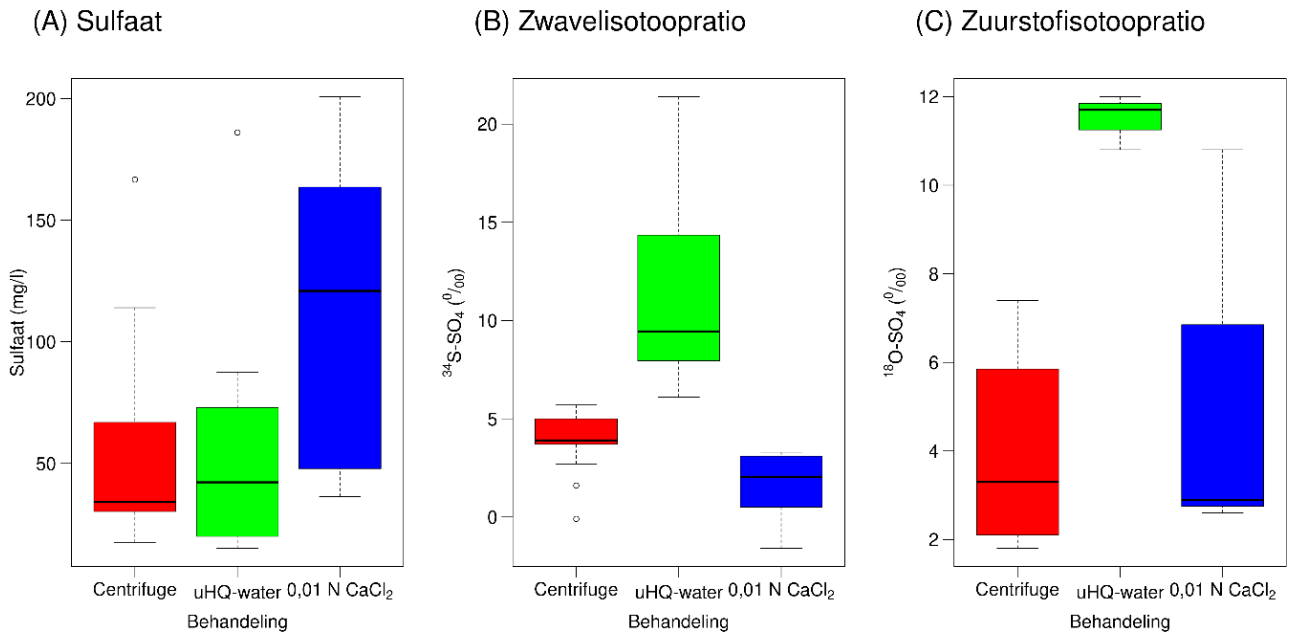
Sulfaat isotopen

Door problemen bij het analyserende laboratorium zijn de resultaten van de isotoopanalyses voor $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ en $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ dermate beperkt en gefragmenteerd dat het niet mogelijk is om deze resultaten goed te interpreteren. Voor $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ waren er 27 zwavel-isotoopratio's beschikbaar voor de 54 monsters, en voor $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ 17 zuurstof-isotoopratio's. Het aantal paren, complete resultaten voor minimaal twee van de drie extractiemethoden (centrifugemethode, schudmethode met uHQ-water en CaCl₂-oplossing) per diepte en locatie, was nog kleiner. Per locatie waren er maar 0–6 paren voor gepaarde vergelijking. De metingen aan 'extra' zwavel uit sulfiden en/of organisch materiaal (bulk $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopmeting bij 600 °C) en uit zwavel inclusief sulfaten (bulk $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopmeting bij 1000 °C) bleek niet mogelijk doordat de gehalten in de monsters te laag (< 0,05%) waren om via deze methode te analyseren.

In het beperkte aantal monsters waarvoor zwavel-isotoopratio's beschikbaar zijn laten de sulfaatconcentraties geen duidelijk verschil zien tussen die in het centrifuge-extract en die in het extract van schudden met uHQ-water (Figuur 5.13A en Figuur 5.14A). De verschillen tussen het centrifuge-extract en de extractie met de CaCl₂-oplossing zijn wel significant voor zowel $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ als $\delta^{18}\text{O-SO}_4$.

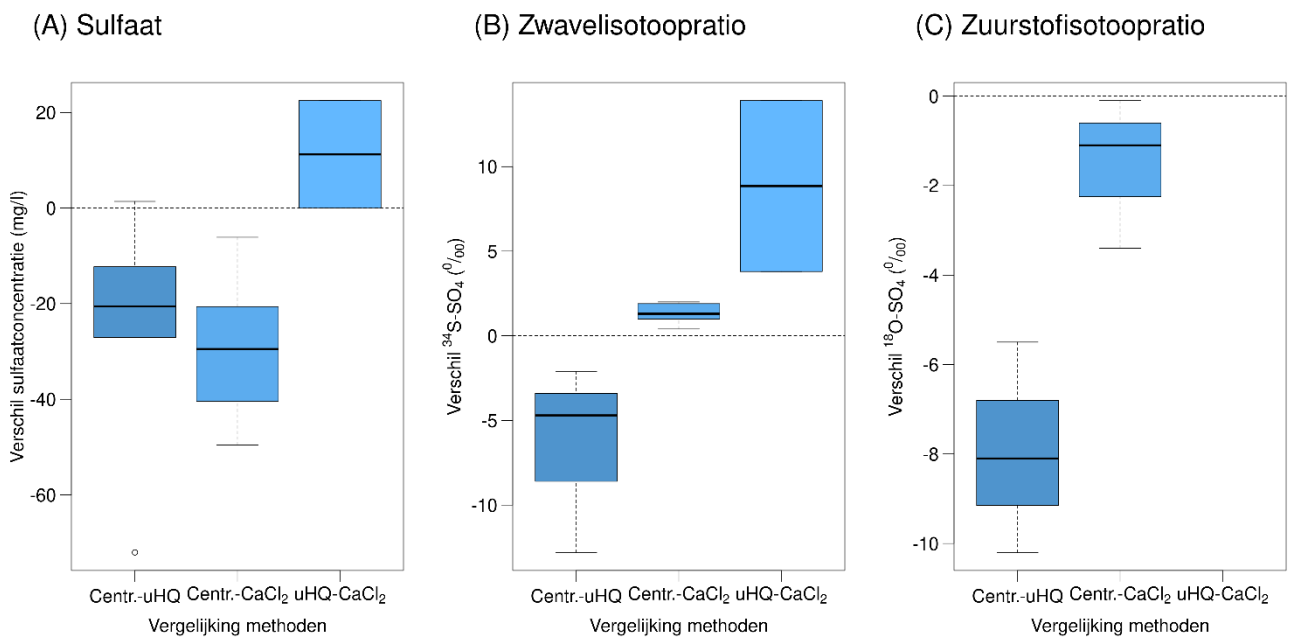
De zwavel- en zuurstof-isotoopratio's laten juist bij het uHQ-waterextract een groter verschil met het centrifuge-extract zien dan het CaCl₂-extract (Figuur 7.12B en C en Figuur 7.13B en C).

Figuur 5.13 Zwavelconcentraties (A) en isotoopratio's (B = $\delta^{34}\text{S}$, C = $\delta^{18}\text{O}$) per behandeling.



Alleen waarnemingen waarvan zowel zwavelconcentraties als $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopratio's beschikbaar zijn, zijn meegenomen.

Figuur 5.14 Verschillen in zwavelconcentratie (A) en isotoopratio (B = $\delta^{34}\text{S}$, C = $\delta^{18}\text{O}$) tussen behandelingen bij paarsgewijze vergelijking.



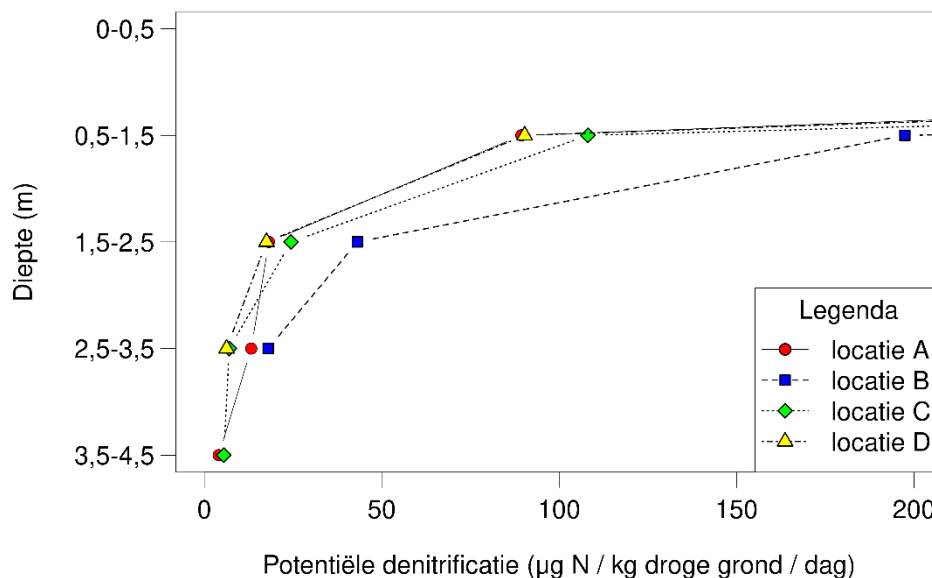
Centr. = centrifuge-extract, uHQ = uHQ-water schudextract, CaCl₂ = 0,01 N CaCl₂-oplossing schudextract. Alleen waarnemingen waarvan zowel zwavelconcentraties als $\delta^{34}\text{S}$ -isotoopratio's beschikbaar zijn, zijn meegenomen.

5.3.5 *Potentiële denitrificatie*

De potentiële denitrificatie neemt sterk af met de diepte (Figuur 5.7F en Figuur 5.15) en volgt min of meer het verloop van de afname van het organische stofgehalte met de diepte (Figuur 5.7B). De potentiële denitrificatie in de onderste bodemlagen is gering, maar er is wel sprake van biologische activiteit, aangezien er N_2O -productie gedetecteerd werd. Of zo'n geringe potentiële denitrificatie in het veld een effect heeft op de nitraatconcentratie in uitspoelend water is afhankelijk van de verblijftijd van nitraat en het zuurstofgehalte in de bodem (Velthof en Hummelink, 2019).

Bij Locatie B gaf de nitraat-isotoopsignatuur een aanwijzing dat er sprake kan zijn van een actief denitrificatieproces (Figuur 5.12). Dit is ook de locatie met de hoogste waarden voor potentiële denitrificatie in de ondergrond (Figuur 5.15). De locatie heeft een wat hoger organisch stofgehalte in de ondergrond (Figuur 7.7B), is de enige locatie met zandige leem en heeft in de onderste laag tussen 2,5 en 3,5 m diepte leemig zand (Figuur 5.6). Locatie B heeft mogelijk een minder goed waterdoorlatende laag tussen 1,5 en 2,5 m diepte vanwege het hoge kleigehalte (Figuur 5.7A). Het hoge gehalte aan organische stof op deze locatie betekent dat denitrificerende bacteriën een koolstofbron hebben en dat de mindere doorlaatbaarheid leidt tot een langere verblijftijd van nitraat en tot een zuurstofarmer milieu.

Figuur 5.15 Verloop van de potentiële denitrificatie met de diepte voor de vier locaties. Ingezoomd op de metingen met lage potentiële denitrificatie in de ondergrond. Zie Figuur 5.7F voor alle waarnemingen.



5.3.6 *Interpretatie van de metingen*

Dit onderzoek wijst, net als voorgaande onderzoeken, uit dat de nitraat- en chlorideconcentratie hoger zijn in het centrifuge-extract dan in de schudextracten. De sulfaatconcentratie is daarentegen lager in het centrifuge-extract. Ook dit is in overeenstemming met eerdere onderzoeken.

Een aanwijzing dat anionexclusie een verklaring kan zijn voor het verschil in nitraat- en chlorideconcentraties is het feit dat, naarmate de CEC van een monster groter is, het verschil in concentratie tussen de centrifuge- en schudmethodieken groter wordt.

De resultaten van de doorspoelproef leverden echter geen consistente resultaten op. Dit is mogelijk het gevolg van versturende chemische reacties in de grondmonsters bij het gebruik van de natriumcarbonaatoplossing als spoelmiddel. Ook het toevoegen van kwarts aan kleiige monsters kan het anionexclusie-effect verlaagd hebben. Hierdoor is het niet mogelijk om met deze resultaten uitsluitel te geven over het al dan niet belangrijk zijn van anionexclusie.

De resultaten van de isotoopanalyses voor nitraat lieten zien dat denitrificatie optreedt in de bovenste anderhalve meter. In de diepere ondergrond lijkt denitrificatie te kunnen optreden indien er voldoende organische stof is en er een voor het watertransport storende laag aanwezig is. Is dat niet het geval, dan zal denitrificatie waarschijnlijk een beperkte rol spelen.

Er was maar een beperkt aantal resultaten van de isotoopanalyses voor sulfaat. Deze resultaten geven geen consistent beeld. Een stellig antwoord op de vraag waarom sulfaat ander gedrag vertoont dan nitraat en chloride is daarom niet te geven. Uit literatuuronderzoek blijkt dat de aanwezigheid van ingesloten, oplosbare sulfaat-zouten een verklaring kunnen zijn voor dit verschil (Fraters et al., 2023). Droge depositie in sommige gebieden kan leiden tot de vorming van sulfaatmineralen in de ondergrond (Heinrichs et al., 1996). Een hoger sulfaatgehalte in de bodem leidde in het onderzoek van Heinrichs et al. (1996) wel tot hogere concentraties in het bodemvocht, dat werd gewonnen met een methode die – net als bij de schudmethode – het grondmonster sterk verstoort. Die verhoogde concentraties werden echter niet gemeten in het bodemvocht dat werd gewonnen met poreuze cups, waarbij de bodem veel minder wordt verstoord, net als bij centrifugeren. Long et al. (2021) lieten aan de hand van de massabalans van sulfaat-isotopen in regenwater, bodemvocht en grondwater zien dat de sulfaatconcentraties in schudextracties in lössgrond niet representatief zijn voor de actuele concentraties in het mobiele bodemvocht. Dit kwam door de aanwezigheid van calciumsulfaat in afgesloten poriën of in met slecht oplosbaar calciumcarbonaat afgedekte poriën. Dit calciumsulfaat komt tijdens de schudextractie in contact met water en lost daarbij grotendeels op.

5.4 Conclusie

De resultaten van de uitgevoerde proeven geven geen, op eerdere proeven aanvullend, uitsluitel over het optreden van anionexclusie in lössgronden. Uit de resultaten blijkt dat de nitraat- en chlorideconcentraties consequent hoger zijn in het centrifuge-extract dan in het schudextract. Dit verschil neemt toe met een stijgende CEC, wat een duidelijke (maar geen nieuwe) aanwijzing is voor het optreden van anionexclusie: bij een hogere CEC is de diffuse dubbellaag dikker, waardoor anionen sterker uit de kleine poriën worden geweerd. Het aandeel mobiel water, uitgedrukt als de vochttopbrengst bij

centrifugerende, bleek echter geen significante rol te spelen in het voorspellen van de anionconcentraties, wat suggereert dat vooral de CEC bepalend is voor het verschil in extractiemethoden.

De verkregen resultaten van de doorspoelexperimenten, die specifiek waren opgezet om anionexclusie direct aan te tonen, leverden geen eenduidige resultaten op. De resultaten zijn complex om te interpreteren, arbeidsintensief om te verkrijgen en het afwijkende gedrag van de gemeten kationen suggereren beïnvloeding door meerdere processen. Het ligt niet voor de hand om deze experimenten op dezelfde wijze voor dit doeleinde te continueren.

Het valt niet volledig uit te sluiten dat er denitrificatie optreedt in de bodemlagen onder de wortelzone bij lössgronden in Zuid-Limburg. De kans hierop is aanwezig als er in die diepere bodemlagen organische stof voorkomt en er een slecht(er) doorlatende laag aanwezig is, die leidt tot tijdelijke waterverzadiging van de laag erboven.

Uit de proeven blijkt niet duidelijk waarom sulfaat bij de (schud)extractie van bodemvocht ander gedrag vertoont dan nitraat en chloride. Dit kwam mede door het beperkte aantal betrouwbare isotoopmetingen. Literatuur wijst erop dat ingesloten, slecht oplosbare sulfaat-zouten bij schudextractie extra vrijkomen, wat kan verklaren waarom sulfaatconcentraties in schudextracten hoger zijn dan in centrifuge-extracten.

6 Nitraatconcentratie in bodemvocht en grondwater

6.1 Inleiding

6.1.1 *Aanleiding*

Voor grondwater en oppervlaktewateren gelden waterkwaliteitsnormen. In de Lössregio, in Zuid-Limburg, meten het RIVM, de provincie Limburg en de Waterleidingmaatschappij Limburg de concentratie van stoffen in het bodemvocht. Het grondwater zit te diep om eenvoudig en snel te bemonsteren. Bovendien is door de diepte van het grondwater een relatie tussen wat er bovengronds is gebeurd en de kwaliteit van het grondwater lastig te leggen.

Bodemvocht is het water in de onverzadigde deel van de bodem. Formeel gelden de waterkwaliteitsnormen daarom niet voor bodemvocht. Dit heeft vaker de vraag opgeroepen of de concentraties in het bodemvocht wel gebruikt mogen worden om te toetsen aan de kwaliteitsnormen voor het grondwater (zie bijvoorbeeld CDM, 2016). Dit speelt op het moment dat de toetsing wordt gebruikt om maatregelen op af te stemmen. Deze vraag is echter niet relevant als het gaat om het vaststellen of de maatregelen die genomen worden een effect hebben op de vermindering van de uitspoeling. Dat stoffen als nitraat wel degelijk terechtkomen in grond- en oppervlaktewater blijkt uit resultaten van metingen aan grondwater en water dat ontspringt uit bronnen (Fraters, 2018; Broers et al., 2024)

In 2014 bleek dat er in de beginjaren van het LMM in de Lössregio op een aantal plekken waar binnen vijf meter grondwater voorkwam zowel grondwater- als bodemvochtmonsters waren genomen. Dit geeft de mogelijkheid om na te gaan of er grote verschillen zijn tussen de nitraatconcentratie in het bodemvocht en die in de bovenste meter van het grondwater.

6.1.2 *Doel*

Het doel van dit onderzoek is om na te gaan of er op basis van de nitraatmetingen in zowel grondwater als bodemvocht op dezelfde locatie iets kan worden geconcludeerd over de relatie tussen de nitraatconcentratie in grondwater en bodemvocht.

6.1.3 *Reguliere LMM-procedure*

De reguliere LMM-procedure voor de Lössregio schrijft voor om grondmonsters te nemen vanaf 1,5 tot 3,0 meter beneden maaiveld (m -mv) voor de analyse van het bodemvocht. Alleen als grondwater binnen 1,7 m -mv voorkomt, wordt de bovenste meter van het grondwater bemonsterd. Het nemen van grondmonsters is dan niet meer noodzakelijk. De minimale startdiepte van bemonstering is 1,2 m -mv en de bodem moest over minstens een lengte van 0,5 meter worden bemonsterd; dus in dat geval van 1,2–1,7 m -mv. In bijzondere gevallen mag na overleg ook het traject 0,8–1,3 m -mv worden bemonsterd.

Hoewel grondwater tot circa 5 m -mv kan worden bemonsterd, is ervoor gekozen om dit niet te doen. Dit zorgt, voor zover mogelijk, voor een uniforme bemonsteringsmethode binnen de Lössregio.

6.1.4 *Fysisch-chemische achtergronden*

Nitraat kan worden afgebroken in de bodem op het moment dat zuurstof ontbreekt. Dit komt bijvoorbeeld voor als het grondwater aanwezig is in organische-stofrijkere lagen van de bodem. In lössgronden neemt het organische stofgehalte snel af met de diepte, en op een diepte beneden 2,5 m -mv is dit gehalte meestal zeer laag (Figuur 5.7B). In de laag tussen 1,5 en 2,5 m -mv kan er soms zowel organische stof aanwezig zijn als slechter doorlatende lagen met een aanrijking van klei aanwezig zijn (Figuur 5.7A). Gronden met van nature hogere grondwaterstanden kunnen voorkomen in de beekdalen. Onder dergelijke omstandigheden zou de nitraatconcentratie in de bovenste meter van het grondwater, dat binnen 2,5 m -mv voorkomt, lager kunnen zijn dan de nitraatconcentratie in het bodemvocht van de bovenliggende bodemlaag.

6.1.5 *Globale opzet van het onderzoek*

In dit onderzoek zijn metingen gebruikt van bodemvocht en van de bovenste meter van het grondwater afkomstig, afkomstig uit monsters die op precies dezelfde meetlocatie en dag zijn genomen. Deze dubbele bemonstering was niet gepland en betrof een verkeerde interpretatie van het meetprotocol. Deze bemonsteringen vonden plaats in de jaren 2002 tot en met 2007.

6.2 **Uitvoering van het onderzoek**

6.2.1 *Selectie van bedrijven*

Er heeft geen selectie van bedrijven of van monsterpunten binnen een bedrijf plaatsgevonden. De selectie van monsterpunten waar, op een of meerdere plekken, dubbel is bemonsterd was toevallig en hing samen met de monsternemer(s) die het bemonsteringsprotocol verkeerd hebben geïnterpreteerd. In één geval ging het om water dat tijdens de grondbemonstering in het boorgat omhoog kwam.

In totaal zijn er zeven bedrijven waar in het najaar van 2002, 2003, 2004 of 2007 één of meerdere keren dubbel is bemonsterd. Er zijn 22 paren voor nitraat in grondwater en bodemvocht. Voor elk jaar zijn er vijf paren beschikbaar, behalve voor 2003, waarvoor er zeven paren zijn.

De 22 paren zijn afkomstig van 19 verschillende meetlocaties. Op een locatie is in twee verschillende jaren een dubbele bemonstering uitgevoerd en op een andere locatie in drie verschillende jaren. Beide locaties liggen binnen het bedrijf waar 10 van de 22 paren van afkomstig zijn.

6.2.2 *Monsternamen en monsterverwerking*

Zowel de grond- als grondwatermonsters zijn volgens de standaardmethode verzameld en verwerkt. Er was wel sprake van een afwijkend bemonsteringstraject voor de bodemvochtmonsters. Er is geen informatie over het bemonsteringstraject van de bodembemonstering

beschikbaar. Wel zijn de grondwaterstanden vastgelegd. Hieruit blijkt dat grondmonsters ondieper dan 1,7 meter zijn genomen, en in sommige gevallen zelfs ondieper dan 1,3 meter.

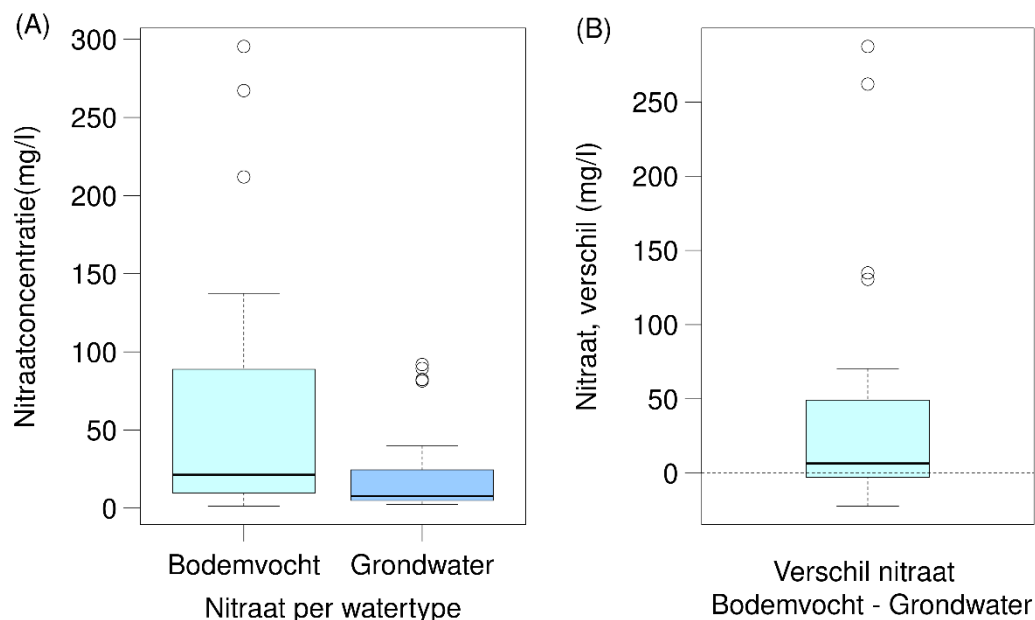
6.2.3 Datacontrole en verwerking

De data zijn statistisch geanalyseerd met R (R Core Team, 2019). Lineaire gemengde regressieanalyses zijn met een REML-analyse uit het R-package *nmle* (Pinheiro et al., 2019) uitgevoerd om de nitraatconcentratie te verklaren aan de hand van het watertype (grondwater of bodemvocht en de diepte). Daarnaast is een Wilcoxon-toets uitgevoerd. Bij de Wilcoxon-toets was de nulhypothese dat de nitraatconcentraties gelijk zijn en de alternatieve hypothese dat de nitraatconcentraties in het bodemvocht hoger zijn dan in het grondwater. Een t-toets was niet verantwoord omdat zowel de nitraatconcentraties als de verschillen in nitraatconcentraties niet normaal verdeeld bleken te zijn op basis van de Shapiro-test en de QQ- en dichtheidsplots.

6.3 Resultaten en interpretatie

De nitraatconcentraties in het bodemvocht zijn hoger dan in het grondwater (Figuur 6.1) met een gemiddeld verschil van 44 mg/l en een mediaan verschil van 6,6 mg/l. Die laatste is net significant ($p=0,032$).

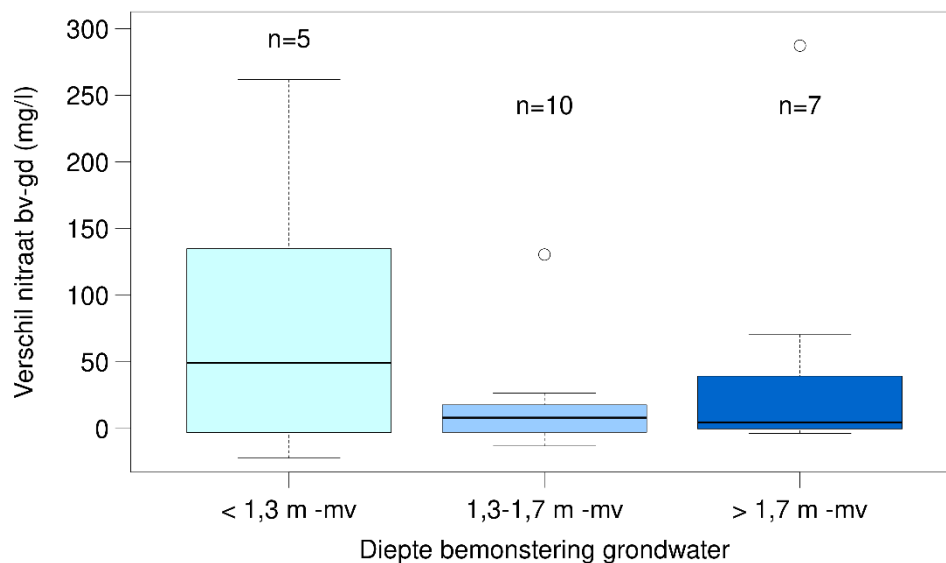
Figuur 6.1 Boxplots voor nitraatconcentraties in bodemvocht en grondwater (A) en de verschillen ($NO_{3\text{bodemvocht}} - NO_{3\text{grondwater}}$) in concentratie tussen beide op de 22 locaties (B).



Het verschil in de nitraatconcentratie tussen bodemvocht en grondwater is groter als het grondwater voorkomt binnen 1,3 m -mv dan als de grondwaterspiegel dieper zit (Figuur 6.2). Door de grote variatie en het beperkte aantal metingen per laag is dit verschil niet significant. Het is wel een indicatie dat bij grondwaterstanden ondieper dan 1,3 m -mv bij voorkeur grondwater en niet bodemvocht bemonsterd wordt. Het nemen

van grondmonsters ondieper dan 1,3 meter is geen probleem als de startdiepte van de grondbemonstering dieper is dan 0,6 meter en er geen grondwater ondieper dan 1,3 meter aanwezig is, zoals we gezien hebben in hoofdstuk 4.

Figuur 6.2 Boxplot voor verschillen in nitraatconcentraties tussen bodemvocht en grondwater op de 22 locaties, per diepteniveau waarop het grondwater werd aangetroffen.



De gemeten nitraatconcentraties zijn getracht te voorspellen met behulp van een aantal verklarende variabelen: jaartal, watertype (grondwater of bodemvocht), bedrijfstype en diepte (respectievelijk <1,3 m -mv, tussen 1,3 en 1,7 m -mv en >1,7 m -mv). Dit is gedaan met een lineaire gemengde modelvergelijking. Zowel de complexere als eenvoudigere modellen (minder variabelen) kennen geen significante verklarende variabelen.

6.4 Conclusie

Dit onderzoek geeft aanleiding om het nemen van grondmonsters voor de bodemvochtanalyse af te raden als het grondwaterpeil binnen 1,3 m -mv voorkomt. Dit, omdat de concentratie in het bodemvocht binnen 1,3 m -mv significant hoger is dan in de bovenste laag grondwater (1,3–1,8 m -mv). Het is dan beter om de bovenste meter van het grondwater te bemonsteren.

7 Effect van droogte op de bemonsterbaarheid van bodemvocht

7.1 Inleiding

7.1.1 *Aanleiding*

De zomer van 2018 werd gekenmerkt door extreme droogte. Daarom is besloten een vooronderzoek uit te voeren om te controleren of er wel voldoende bodemvocht in de Lössregio aanwezig zou zijn voor de analyses als grondmonsters op de gebruikelijke wijze werden verzameld.

In de zomer van 2018 zijn bodemvochtmonsters genomen op een aantal bedrijven in de Zandregio. De eerste resultaten wezen erop dat er in de monsters afkomstig van de reguliere diepte (1,5–3,0 meter), en zelfs in ondieper gestoken monsters, in de meeste gevallen voldoende vocht aanwezig was voor het uitvoeren van de gewenste analyses. We gingen ervan uit dat dit, net als in de Zandregio, ook voor de Lössregio het geval zou zijn bij monsters die waren gestoken op de locaties waar in voorafgaande jaren voldoende vocht was en waarbij het gehele traject van 1,5–3,0 meter kon worden bemonsterd.

7.1.2 *Doel*

Het doel van het onderzoek was om na te gaan of er meer monstermateriaal moest worden verzameld om over voldoende vocht te kunnen beschikken voor de chemische analyses.

7.1.3 *Reguliere LMM-procedure*

Bij de reguliere bemonstering wordt bij elk van de 16 meetpunten 0,5 kg grond verzameld voor de analyse op nitraat, chloride, sulfaat en ammonium in het bodemvocht. Per bedrijf worden twee mengmonsters aangemaakt. Elk mengmonster bestaat uit 1,5 kg grond afkomstig uit 8 meetpunten. Hieruit wordt het bodemvocht gewonnen voor het uitvoeren van het volledige LMM-analysepakket.

De vochtopbrengst met centrifugeren en vochtgehalten zijn sinds 2015 bepaald in de mengmonsters. Deze gegevens zijn vooral verzameld om te kijken wat de invloed is van deze parameters op de gemeten nitraatconcentratie.

7.1.4 *Fysisch-chemische achtergronden*

Lössgronden hebben een betere vochtnalevering aan het gewas dan zandgronden, met als gevolg dat lössgronden potentieel een drogere ondergrond (onder de wortels) kunnen hebben dan zandgronden. Bij de lössgronden kan vaker dan bij zandgronden niet het gehele traject bemonsterd worden. Daardoor moeten we soms ook ondieper dan 1,5 meter bemonsteren om voldoende monster te verkrijgen. In die gevallen is er een grotere kans dat er te weinig vocht in het grondmonster zit om alle analyses te kunnen uitvoeren. Om die reden is dit onderzoek gericht op de locaties die we als kwetsbaar beschouwden, namelijk daar waar in het voorafgaande jaar alleen de nitraatanalyse kon worden gedaan en daar waar ondiep moest worden bemonsterd.

vanwege lokale omstandigheden, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van harde kalk of grindige ondergrond.

7.1.5 *Globale opzet van het onderzoek*

Het onderzoek bestond uit twee delen. Een vooronderzoek om na te gaan of een extra bemonsteringsinspanning nodig was. En een vervolgonderzoek waarin geanalyseerd werd of de extra bemonsteringsinspanning invloed had op het ontbreken van analyseresultaten.

De keuze van de meetpunten in het vooronderzoek was erop gericht om kritische meetpunten te selecteren. De geselecteerde bedrijven hadden in 2017 meetpunten waar voldoende vocht was voor de nitraatanalyse, maar waar onvoldoende vocht was voor de ammoniumanalyse. Per meetpunt is een monster samengesteld. De monsters zijn in het TNO-laboratorium verwerkt en bij voldoende vocht geanalyseerd. Aanvullend zijn het vochtgehalte en de vochtopbrengst bepaald.

Het vervolgonderzoek omvatte alle bedrijven in de Lössregio die in de periode 2018–2021 zijn bemonsterd. Voor elk bedrijf is bijgehouden welke hoeveelheid grond is aangeleverd, hoeveel is gebruikt voor het winnen van het bodemvocht en of dit voldoende was voor het uitvoeren van alle analyses. Er is een vergelijking gemaakt met de mate waarin in verschillende jaren analyseresultaten ontbraken en of er een relatie was met de vochtgehalten en de opbrengstpercentages.

7.2 **Uitvoering van het onderzoek**

7.2.1 *Selectie van bedrijven*

Voor het vooronderzoek zijn op zes bedrijven (drie melkvee-, één akkerbouw-, één hokdier- en één overig dierbedrijf) elk twee punten bemonsterd. Voor de selectie was een overzicht gemaakt van bedrijven waar in 2017 meetpunten aanwezig waren die op individueel niveau onvoldoende vocht hadden om een nitraat- en/of ammoniumanalyse te kunnen uitvoeren. Het vermoeden is dat als de meetpunten op de bedrijven voldoende vocht hebben, er ook bij de andere bedrijven geen problemen optreden. Uit een analyse bleek dat vochttekorten vaak optraden bij meetpunten waar ondieper dan 1,5 m -mv moet worden gestart en/of niet de volledige bemonsteringslengte van 1,5 m kan worden gerealiseerd. Vochtgebrek komt echter ook voor bij punten waar wel op de standaarddiepte kan worden gestart en over de volledige lengte kan worden bemonsterd. De geselecteerde punten hadden in 2017 een startdiepte tussen de 0,6 en 0,8 meter, met één uitzondering waar de startdiepte 1,5 meter was. In alle gevallen was de bemonsteringslengte 0,5 meter.

In het vervolgonderzoek deden alle, circa 50, bedrijven mee die deelnamen aan het meetprogramma in de Lössregio in de periode 2018–2021.

7.2.2 *Monsternamen en monsterverwerking*

De bemonstering van de punten in zowel het vooronderzoek als het vervolgonderzoek, is op de gebruikelijk LMM-werkwijze voor bodemvocht uitgevoerd. Bij het vooronderzoek is, net als in het

voorafgaande jaar, bij de gekozen punten afgeweken van de voorgeschreven minimale startdiepte van 1,2 meter. Tevens is in het vooronderzoek per punt alleen een individueel monster samengesteld, dus geen mengmonster. In het vervolgonderzoek is in 2018 bij de 32 bedrijven waar normaal overal het gewenste traject kon worden bemonsterd (1,5–3,0 m diepte) de normale hoeveelheid monster verzameld. Bij de overige 19 bedrijven is de dubbele hoeveelheid monster genomen voor zowel de individuele monsters als de mengmonsters. In de jaren daarna is het aantal bedrijven met dubbele bemonstering iets aangepast op basis van de resultaten in 2018.

De monsters zijn gecentrifugeerd conform de standaardprocedure. In het vooronderzoek is, in tegenstelling tot wat gebruikelijk is voor individuele monsters, ook het vochtgehalte en de vochttopbrengst bepaald. In beide onderzoeken zijn de standaardanalyses voor individuele bodemvochtmonsters (NO_3 , Cl, SO_4 , en NH_4) uitgevoerd. In het vervolgonderzoek is het bodemvocht uit de mengmonsters geanalyseerd op het volledige LMM-pakket. Bij monsters waar de eerste centrifugeserie niet voldoende vochttopbrengst levert, kan, dankzij de dubbele hoeveelheid monster, een tweede serie gedraaid worden om toch aan voldoende vocht voor een analyse te komen.

7.2.3 Datacontrole en verwerking

De meeste informatie in het vooronderzoek betrof administratieve vastlegging van welke analyses konden worden uitgevoerd. Voor het vervolgonderzoek is de administratieve vastlegging vergeleken met de aanwezigheid van de resultaten in de database.

7.3 Resultaten en interpretatie

7.3.1 Vooronderzoek

Bij acht van de twaalf monsters was er onvoldoende vocht voor de analyse op de ion-chromatograaf (IC) van de componenten NO_3 , Cl en SO_4 (Tabel 7.1). Indien er minder dan 5 ml bodemvocht in de injectiespuit zat was er onvoldoende vocht. Dit was het absolute minimum. Voor NH_4 was er voor twee locaties voldoende vocht, maar pas na vijf maal verdunnen. Voor een NH_4 -meting in onverdund vocht was er bij geen van de twaalf monsters voldoende.

Tabel 7.1 Overzicht van bemonsteringspuntinformatie en de aanwezigheid van voldoende vocht voor de IC-analyse (NO_3 , Cl, SO_4) en de NH_4 -analyse.

Bedrijf	Punt	Startdiepte (m)	Lengte (m)	IC	NH_4 #
A	1	0,6	0,5	Nee	Nee
	2	0,8	0,5	Nee	Nee
B	3	0,6	0,5	Nee	Nee
	4	0,6	0,5	Nee	Nee
C	5	0,8	0,5	Nee	Nee
	6	0,9	0,5	Ja	Ja (5x)
D	7	0,7	0,5	Nee	Nee
	8	0,7	0,5	Ja	Ja (5x)
E	9	1,5	0,5	Ja	Nee
	10	0,6	0,5	Nee	Nee
F	11	0,6	0,5	Nee	Nee
	12	0,6	0,5	Ja	Nee

Indien verdunning nodig was, is dit vermeld met het aantal verdunningen tussen ()

De resultaten van het vooronderzoek wijzen op een verminderde aanwezigheid en/of beschikbaarheid van het bodemvocht in de grondmonsters. Om die reden is besloten om op alle bedrijven waar niet overal het gewenste dieptetraject kon worden bemonsterd, de dubbele hoeveelheid grond te bemonsteren.

7.3.2 Vervolgonderzoek

Bij bijna de helft van de dubbel bemonsterde bedrijven in 2018 is slechts één bemonsteringsserie gebruikt voor de analyse van de mengmonsters (Tabel 7.2). De tweede serie (duplo) voor de individuele monsters is bij ruim twee derde van de bedrijven gebruikt. Het niet gebruiken van de tweede serie had twee mogelijke redenen. Als uit de eerste serie al voldoende vocht werd gewonnen om onverdund of verdund te kunnen meten, was de tweede serie niet nodig. De tweede oorzaak was dat soms uit de eerste serie minder dan de helft van het benodigde vocht werd gewonnen. Dit speelde alleen bij individuele monsters. In die gevallen werd afgezien van het inzetten van de tweede serie. Hierbij werd aangenomen dat de tweede serie evenveel vocht bevatte als de eerste serie. Dit, om tijd te besparen en te voorkomen dat monsters te lang bleven staan.

Tabel 7.2 Aantal bedrijven in de Lössregio in 2018 waarbij één of twee series monsters zijn verwerkt, met aangegeven percentage van de monsters met resultaten van onverdunde metingen, verdunde metingen en monsters zonder resultaten of niet de volledige serie.

	Extra monsters		Geen extra monsters	
	Individueel	Meng	Individueel	Meng
<i>Aantal series</i>				
Alleen serie A	6	9	32	32
Serie A en B	13	10	n.v.t.	n.v.t.
<i>Onverdunde metingen</i>				
Alle metingen	1	8	11	29
≥ 50%	12	10	21	2
< 50%	6	1	0	1
<i>Verdunde metingen</i>				
≥25% en ≤50%	8	5	0	2
≥12,5% en <25%	5	0	6	0
<12,5%	6	14 [#]	26	30 [#]
<i>Geen / deels resultaat</i>				
≥50%	1	5	0	1 ^{\$}
≥25% en <50%	7	0	1	0
≥12,5% en <25%	4	0	3	0
<12,5%	7	14 [#]	28	31 [#]

Per bedrijf worden 16 individuele en twee mengmonsters geanalyseerd. Het aantal bemonsterde bedrijven in 2018 bedraagt 51.

[#] Betreft bijna alleen bedrijven waar alle resultaten beschikbaar zijn op basis van onverdunde metingen.

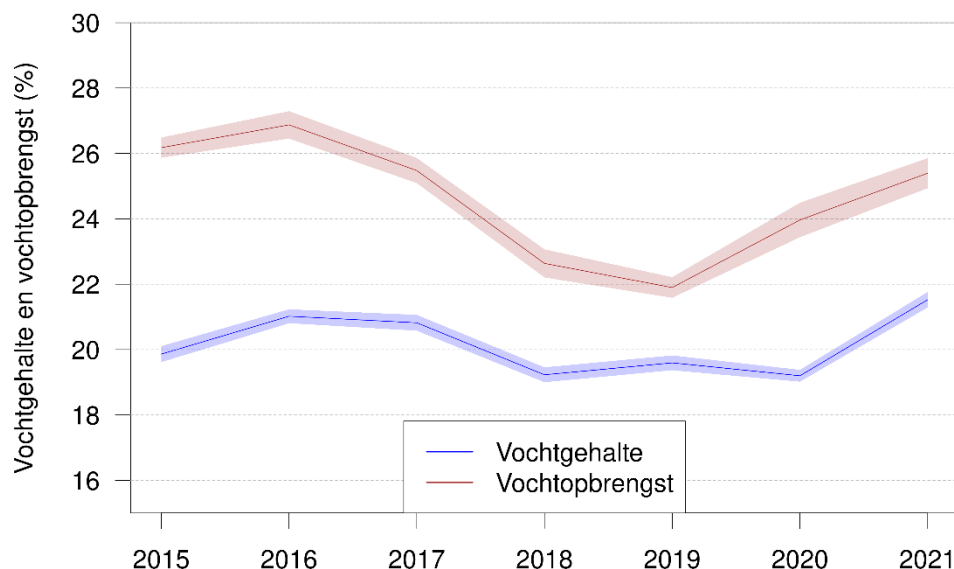
^{\$} Bedrijf met voor beide mengmonsters onvolledige serie.

Bij de bedrijven zonder extra dubbele bemonstering was er slechts één bedrijf waar niet het volledige pakket in de mengmonsters kon worden geanalyseerd.

7.3.3 Vergelijking met andere jaren

Het vochtgehalte in de monsters uit 2018 is lager dan in de voorafgaande jaren (Figuur 7.1). Het effect van de droogte is echter groter op de winbaarheid van het bodemvocht, de vochttopbrengst (Figuur 7.1). In 2018 bevatten de grondmonsters dus minder vocht, en nam het aandeel van dat vocht dat er met centrifugeren uit kon worden gewonnen af. Dit is logisch aangezien, naarmate de grond verder uitdroogt, het resterende water in steeds kleinere poriën zit, die het water beter vasthouden dan de grotere poriën. Dit beter vasthouden van water in kleinere poriën noemen we de capillaire werking. Het feit dat de winbaarheid sneller toeneemt dan het vochtgehalte (in 2020 en 2021, Figuur 7.1), zou dan betekenen dat eerst de grotere poriën worden gevuld.

Figuur 7.1 Ontwikkeling vochtgehalte (gram vocht per 100 gram droge grond) en vochttopbrengst (percentage van vocht in monster gewonnen met centrifugeren) De lijnen zijn het gemiddelde, de lichter gekleurde band is het 95% betrouwbaarheidsinterval.



De toename van het vochtgehalte en de winbaarheid ervan in 2021 heeft geleid tot een verminderd gebruik van de aangeleverde dubbele monsters; 27% in 2021 afgezet tegen 57–80% in de drie voorafgaande jaren (Tabel 7.3). Deze procentuele afname van het gebruik is nog opmerkelijker, omdat het percentage bedrijven waar dubbel is bemonsterd lager is in 2021, namelijk 30% vergeleken met 37–44% in voorafgaande jaren.

Tabel 7.3 Overzicht van totaal aantal bemonsterde bedrijven, aandeel dubbel bemonsterd en mate van gebruik van dubbele monsters in periode 2018–2021[#].

	2018	2019	2020	2021
Bedrijven totaal	51	63	63	50
Dubbel bemonsterd bedrijven	19	28	25	15
Gebruikte dubbele monsters	15	16	20	4
% dubbel bemonsterd	37%	44%	40%	30%
% gebruikt	79%	57%	80%	27%

[#] De eerste drie rijen geven de aantallen bedrijven aan, de laatste twee de percentages bedrijven.

De aanvoer van de dubbele hoeveelheid grondmonster in 2018 heeft ervoor gezorgd dat het percentage geslaagde analyses dat jaar niet veel minder was dan in de voorafgaande jaren (Tabel 7.4). In 2020 zijn er, net als in 2018, minder individuele ammoniumresultaten beschikbaar (91%) dan in andere jaren ($\geq 93\%$). Dit, terwijl het percentage dubbel bemonsterde bedrijven, en zeker het percentage gebruikte monsters, hoog is.

Tabel 7.4 Overzicht van totaal aantal individuele en mengmonsters voor bodemvochtanalyse in periode 2015–2021 en percentage geslaagde chemische analyses per type.

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
<i>Individuele monsters</i>	<i>809</i>	<i>812</i>	<i>796</i>	<i>814</i>	<i>1005</i>	<i>1006</i>	<i>788</i>
% IC*	95	97	95	91	94	93	95
% Ammonium	95	96	94	91	93	91 [#]	93
<i>Mengmonsters</i>	<i>99</i>	<i>100</i>	<i>98</i>	<i>101</i>	<i>125</i>	<i>125</i>	<i>96</i>
% IC*	100	100	100	99	100	100	100
% Ammonium	100	100	100	99	100	100	100
% ortho-P	100	- \$	-\$	96	100 ^{&}	100 ^{&}	100
% N _{opgelost} -totaal	100	100	99	97	100	99	100
% ICP-MS*	100	99	98	94	100 ^{&}	100 ^{&}	100
% P _{opgelost} -totaal	100	-\$	-\$	94	100 ^{&}	100 ^{&}	100
% DOC	97	99	96	92	99	100	100

* IC betreft NO₃, Cl, SO₄; ICP-MS betreft metalen en opgelost totaal-P.

\$ '-' betekent geen resultaten vanwege problemen met de analyse.

[#] voor 12 speciale bedrijven (192 individuele monsters) was deze analyse niet opgenomen in het analysepakket en zijn ze niet meegenomen in de berekening.

[&] voor 12 speciale bedrijven (24 mengmonsters) waren deze analyses niet opgenomen in het analysepakket en zijn ze niet meegenomen in de berekening.

De beschikbaarheid en het gebruik van dubbele monsters lost het probleem van ontbrekende resultaten niet volledig op. Het gemiddeld aantal ontbrekende resultaten was nog steeds hoger dan bij de bedrijven waar volstaan kon worden met een enkele serie (Tabel 7.5).

Tabel 7.5 Gemiddeld aantal ontbrekende meetpuntresultaten per bedrijf in periode 2015–2021 voor IC- en ammonium-analyses.

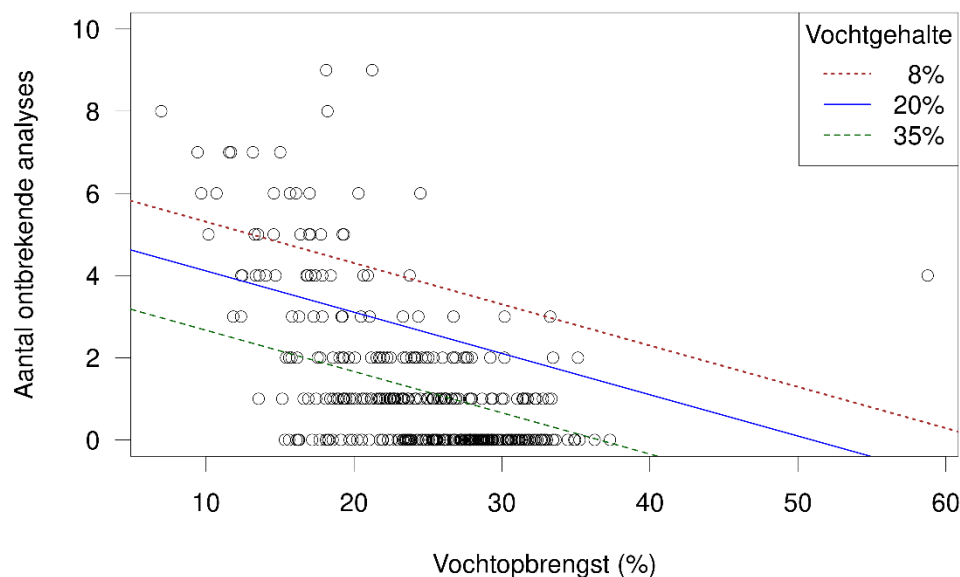
	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
<i>IC (NO₃, Cl, SO₄)</i>							
Enkele	0,8	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6
Dubbele				3,3	1,8	2,1	2,0
<i>Ammonium</i>							
Enkele	0,9	0,9	1,0	0,6	0,9	1,4	1,0
Dubbele				3,5	2,0	3,5	5,0

Onderscheid tussen bedrijven waar alleen enkele monsters zijn gebruikt[§] en bedrijven waar ook de dubbele monsters zijn gebruikt. Het reguliere aantal individuele monsterpunten per bedrijf is 16.

[§] Voor sommige bedrijven waren er wel dubbele monsters aanwezig, maar zijn die niet gebruikt.

Het aantal ontbrekende ammoniumanalyseresultaten is gecorreleerd met zowel het vochtgehalte als de vochttopbrengst (p-waarde <0,001; Figuur 7.2).

Figuur 7.2 Relatie tussen vochtgehalte (gram vocht per 100 gram droge grond) en vochttopbrengst (percentage van vocht in monster gewonnen met centrifugeren) enerzijds en het aantal ontbrekende ammoniumanalyseresultaten bij de individuele monsters op een bedrijf anderzijds in de periode 2015-2021.



7.4 Conclusie

Langdurige droogte leidt in de Lössregio tot een afname van het vochtgehalte in de grondmonsters. Ook het percentage van het vocht dat kan worden gewonnen met het centrifugeren van de monsters (de vochttopbrengst) neemt af.

Een afname van zowel het vochtgehalte als de vochttopbrengst zorgt voor een toename van het aantal monsters waaruit onvoldoende vocht kan worden gewonnen voor de chemische analyse.

De aanvoer van de dubbele hoeveelheid monsters bij bedrijven waar ondieper dan de gebruikelijk diepte moest worden bemonsterd, verkleint het probleem van ontbrekende analyseresultaten. Het probleem wordt niet volledige opgelost, maar een dubbele hoeveelheid monsters zorgt er wel voor dat er voor de belangrijkste parameters resultaten beschikbaar zijn. Vanaf 2018 wordt er elk jaar een inschatting gemaakt van de impact van de droogte van voorgaande jaren ('expert judgement'). Met deze informatie en met informatie over de hoeveelheid winbaar vocht op een bedrijf in het verleden worden bedrijven geselecteerd waar een dubbele hoeveelheid grond bemonsterd dient te worden. Nieuw geworven bedrijven worden in het eerste jaar altijd dubbel bemonsterd. Het nemen van een extra hoeveelheid grond waarborgt dat er voldoende vocht beschikbaar is voor de analyses.

8 Meetonzekerheid in duplo bodemvochtmetingen

8.1 Inleiding

8.1.1 Aanleiding

In het najaar van 2022/23, 2023/24 en 2024/25 zijn in de Lössregio binnen het Landelijke Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) op ongeveer 10% van de landbouwbedrijven duplogrondmonsters genomen waarvan de waterkwaliteit van het bodemvocht is geanalyseerd. De duplo's zijn destijds genomen als extra kwaliteitscontrole. De duplomonsters zijn afkomstig uit hetzelfde bemonsteringstraject op dezelfde locaties.

De reden voor het inrichten van deze extra kwaliteitscontrole voor bodemvocht is dat er geen aparte 2^e lijnscontrole³ is vastgelegd die het gehele traject van grondmonsters tot analyseresultaat, inclusief voorbehandeling, beslaat. Voor de materialen die bij elke stap van de bodemvochtanalyse gebruikt worden, zijn er wel aparte kwaliteitscontroles ingeregeld, maar dus niet voor het gehele traject. Bij oppervlaktewater en grondwater in het LMM is de kwaliteit wel geborgd met een 1^e, 2^e en 3^e lijnscontrole. Voor deze matrices is dan ook een meetonzekerheid vastgelegd (Bijlage 9).

Aanvankelijk was het idee om de kwaliteitscriteria voor bodemvocht te baseren op de relatieve standaarddeviatie van grondwatermonsters. Dit bleek niet haalbaar. Daarom is deze in eerste instantie gelijkgezet aan de kwaliteitscontrole bij bodemonderzoek in de bouw (AP04-SG): duplogrondmonsters mogen volgens de beoordelingsrichtlijn (BRL) en achtergronddocument (AS) SIKB 1000 criteria niet meer dan 2,5 x van elkaar verschillen. Uiteraard zijn deze grondmonsters uit de bodem anders dan grondmonsters waarvan het mobiele bodemvocht wordt geanalyseerd. Voor bodemvocht (centrifuge-extract) zijn dergelijke herhaalbaarheidscriteria niet opgesteld in kwaliteitsnormen- en standaarden, zoals de NEN en ISO.

De binnen het LMM genomen duplo's geven een beeld van de herhaalbaarheid van de analyses in de vorm van een meetonzekerheid. Hiermee wordt de kwaliteit van de analyses gemonitord. De meetonzekerheid kan lezers helpen bij het duiden van de gemeten (nitraat)concentraties in het bodemvocht in onderzoeken en toestand- en trendrapportages.

8.1.2 Doel

Het doel van dit onderzoek is om de herhaalbaarheidspreiding en inhomogeniteitsbijdrage in de analyseresultaten van het bodemvocht in de Lössregio te bepalen en te duiden in de context van de meetonzekerheid van andere matrices (grondwater) in het LMM.

³ Het nummer van de lijn geeft aan hoe dicht een controleur die de kwaliteitscontrole uitvoert op de analyses zit. Een 1^e lijnscontrole is een controle van het eigen werk door de uitvoerend analist. Een 2^e lijnscontrole is een controle van buiten de afdeling door een kwaliteitsbeheerder van het uitvoerend laboratorium. De 3^e lijn is een onafhankelijke partij van buiten de organisatie van het uitvoerend laboratorium. Een voorbeeld van een 1^e lijnscontrole is controlemonsters. Een voorbeeld van een 2^e lijnscontrole is een regelmatige en onaangekondigde controle door de kwaliteitsbeheerder door het blind nemen. Een voorbeeld van een 3^e lijnsonderzoek is een ringonderzoek waaraan verschillende laboratoria meedoen.

8.1.3 *Reguliere LMM-procedure*

De meetonzekerheid van de bodemvochtanalyses kan worden geduïd door deze te vergelijken met de meetonzekerheid van de grondwateranalyses. Daarom wordt in deze paragraaf naast de reguliere LMM-procedure voor bodemvocht ook de LMM-procedure voor grondwater beschreven.

Procedure Bodemvocht

In het laboratorium worden twee soorten grondmonsters op waterkwaliteit geanalyseerd: individuele monsters en mengmonsters. Op elk bedrijf zijn zestien meetpunten geselecteerd, en bij elk punt wordt een boring uitgevoerd, waarbij bodemmateriaal wordt verzameld uit de laag 1,5–3,0 m -mv. Dit gebeurt door telkens een laagje van 0,1 m op te boren met een Edelmanboor en de boorkern (het materiaal aan zij- en bovenkant wordt weggesneden) in een plastic bakje te doen dat wordt afgesloten met een deksel. Als de gewenste boorlengte van 1,5 m is verkregen, zijn er 15 plastic bakjes gevuld. Uit elk plastic bakje doet men 33 g grond in een 0,55 liter glazen pot voor het individuele monster, en 188 g grond in de 0,87 liter PE (polyethyleen) pot voor het mengmonster. In het lab worden dan de zestien mengmonsterpotten samengevoegd tot twee mengmonsters: acht potten per mengmonster.

De monsters (potten) worden koel ($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donker opgeslagen tot verwerking om verdamping uit te sluiten. De potten worden voorafgaand aan de verwerking op kamertemperatuur gebracht (een nacht buiten de koeling) om condens zo veel mogelijk te vermijden. De potten worden voor het openen licht rondgedraaid om eventueel aanwezige restcondens aan het bodemmateriaal te binden.

Een individueel grondmonster wordt in zijn geheel overgebracht in twee centrifugebuizen en gecentrifugeerd. Een mengmonster wordt verdeeld over zes centrifugebuizen en gecentrifugeerd. Het opgevangen vocht wordt gefiltreerd over een $0,45\text{ }\mu\text{m}$ filter en afhankelijk van de analyse aangezuurd (niet-aangezuurd, zwavelzuur of salpeterzuur). Het vocht uit zowel de individuele als de mengmonsters wordt geanalyseerd op nitraat, ammonium, chloride en sulfaat. Het vocht uit de mengmonsters wordt daarnaast ook op de andere stoffen uit het LMM-analysepakket geanalyseerd (Van Duijnen et al., 2021). Indien er te weinig vocht geëxtraheerd is, kan de analyse niet uitgevoerd worden, of kan het monster verdund worden met demiwater, waarna de analyse alsnog wordt uitgevoerd.

De extractie van bodemvocht uit grondmonsters vindt standaard plaats door grondmonsters gedurende 35 minuten te centrifugeren met een relatieve centrifugaalkracht van 6597 g. De invloed van een afwijkende centrifugeduur en relatieve centrifugaalkracht op vochtwinning en gemeten concentratie is onderzocht. Langer centrifugeren of centrifugeren op een hogere snelheid (met grotere kracht) levert meer vocht op. Toch wordt niet meer dan 40% van het aanwezige vocht gewonnen. Of er meer of minder vocht wordt gewonnen heeft niet of nauwelijks invloed op de gemeten concentratie (Fraters et al., 2017).

Procedure Grondwater

Op elk bedrijf wordt op zestien punten de bovenste meter van het grondwater bemonsterd. Na het maken van een boorgat tot maximaal 75 cm onder de grondwaterspiegel kan het grondwater opgepompt worden met een slangenpomp gekoppeld aan bemonsteringslans volgens het werkvoorschrift (Negash et al., 2024, Annex 5). In tegenstelling tot bij de procedure van het bodemvocht wordt het grondwater in het veld gefiltreerd en aangezuurd. Het aanzuren gebeurt met hetzelfde type filter en hetzelfde conserveermiddel als bij bodemvocht. Het mengen van acht puntmonsters tot een mengmonster gebeurt, net als bij het bodemvocht, in het laboratorium. Ook grondwatermonsters worden gekoeld ($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en donker opgeslagen.

8.1.4

Meetonzekerheden: achtergronden voor bodemvocht en grondwater

Een gecertificeerd laboratorium zal bij navraag de meetonzekerheid van de uitgevoerde analyse weten binnen het meetbereik. Het meetbereik loopt van de aantoonbaarheidsgrens tot aan het uiterste meetbereik waarop het analyseapparaat met een bepaalde betrouwbaarheid kan analyseren. Wanneer een watermonster een concentratie heeft boven dit meetbereik, wordt het doorgaans verdund. Bij het vaststellen van de meetonzekerheid van een watermonster zal een gecertificeerd laboratorium meestal NEN7779 volgen.

De meetonzekerheid is een eigenschap van individuele analyseresultaten. Het bepalen van de meetonzekerheid voor elk individueel resultaat is echter niet mogelijk, doordat er tussen monsters verschillen bestaan waarvan vaak de invloed op de meetonzekerheid onbekend is. De meetonzekerheid van een gecertificeerd laboratorium wordt dan ook vastgesteld over een verzameling gelijksoortige monsters: monsters die binnen dezelfde matrix vallen. Een voorbeeld van een matrix is grondwater, oppervlaktewater of bodemvocht.

Opbouw van de meetonzekerheid

NEN7779 kwantificeert de meetonzekerheid (u) als het interval dat met een waarschijnlijkheid van circa 95% de ware waarde van de meetgrootte omvat. De uitgebreide meetonzekerheid (U) is hierbij twee maal u . De meetonzekerheid wordt hierbij opgebouwd uit een viertal termen:

- de bias, als gemiddelde systematische afwijking van de verzameling monsters: vertelt of de methode juist is;
- de tussenmonstersspreiding, als spreiding van de systematische afwijkingen van de verzameling monsters: hoeveel variatie er tussen monsters is;
- de reproduceerbaarheid van homogene monsters tussen verschillende laboratoria (intralaboratoriumreproduceerbaarheid): dit vertelt hoe constant de metingen zijn;
- de bijdrage van de inhomogeniteit van het monster.

De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid lijken veel op elkaar, maar zijn niet helemaal hetzelfde. Herhaalbaarheid gaat om herhaalde metingen onder gelijke condities. Reproduceerbaarheid gaat om herhaalde metingen onder verschillende omstandigheden (bijvoorbeeld een ander tijdstip, laboratorium, analist of apparatuur). De reproduceerbaarheidsspreiding zal dan ook al altijd iets groter zijn dan

de herhaalbaarheidsspreiding, omdat er meer bronnen van variatie meespelen.

In principe dient de meetonzekerheid alle factoren te omvatten die op de meetonzekerheid van invloed zijn. Hierbij valt te denken aan monsterbewaring, voorbehandeling (zoals filtratie, homogenisatie), voorbereiding (zoals extractie met centrifuge), de eigenlijke meting van het monster en de berekening van het resultaat (zoals correcties, verdunningen).

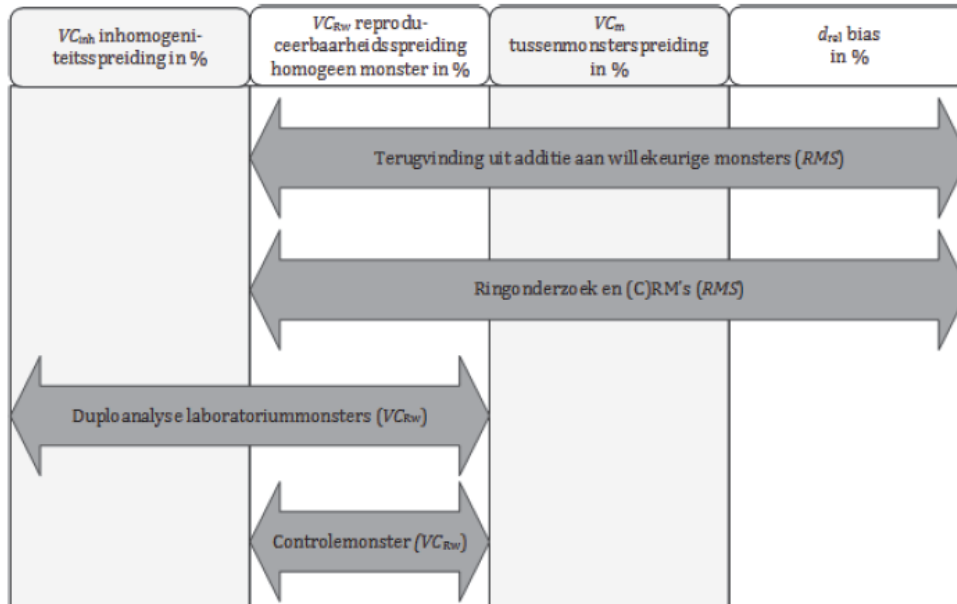
Testen van meetonzekerheden

De meetonzekerheid kan met verschillende soorten testen bepaald worden en wordt vaak als variatiecoëfficiënt (VC) in procenten afwijking uitgedrukt. Hier worden een aantal gangbare methoden uit NEN7779 beschreven (Figuur 8.1):

- terugvinding (ook wel 'recovery') wordt bepaald door een bekende hoeveelheid van de te meten stof toe te voegen aan een willekeurig monster ('additie' of 'spiken' genaamd) en het monster vooraf en erna te meten. Hiermee kan berekend worden hoeveel van de stof in het oorspronkelijke monster aanwezig was.
- Met ringonderzoek of (gecertificeerd) referentie materiaal (CRM): bij een ringonderzoek wordt door verschillende laboratoria de stof in eenzelfde monster gemeten; met referentiemateriaal wordt de concentratie gemeten in een standaardmonster waarvan de samenstelling (bijvoorbeeld de concentratie van bepaalde stoffen) zeer nauwkeurig en betrouwbaar is vastgesteld door een erkende, onafhankelijke instantie. CRM's worden gebruikt als ijk- en controlemateriaal in laboratoriumanalyses.
- Met een controlemonster: ook een monster waarvan de samenstelling vooraf vastgesteld is. Controlemonsters worden vaak intern bereid en hoeven niet gecertificeerd te zijn.
- Met duplo-analyses wordt een aantal verschillende monsters in tweevoud geanalyseerd. De spreiding in de meetresultaten wordt vervolgens bepaald.

Volgens NEN7779 dienen deze tests met minimaal acht monsters uitgevoerd te worden.

Figuur 8.1 dekking van de componenten van meetonzekerheid voor validatie- of controleonderzoek (bron: NEN7779).



Meetonzekerheid in grondwater en bodemvocht

In dit rapport nemen we aan dat de meetonzekerheid over het gehele LMM analysepakket in bodemvocht (dat is verkregen via centrifuge) groter is dan in grondwatermonsters.

Enerzijds komt dit doordat het bemonsteren, voorbereiden en analyseren van grondwater uit minder en eenvoudigere stappen bestaat dan bij het bodemvocht (paragraaf 8.1.3). Hierdoor is de kans op systematische of toevallige afwijkingen kleiner bij het traject van monstername tot grondwateranalyse dan bij het traject van monstername tot bodemvochtanalyse. Met name het verdunnen van een monster kan bijdragen aan een grotere meetonzekerheid bij het bodemvocht.

Anderzijds is de bodemmatrix minder homogeen dan de watermatrix. Dit komt met name doordat opgeloste stoffen zich in grondwater vrijer kunnen bewegen, waardoor ze zich via diffusie snel en gelijkmatig verspreiden. Hierdoor heeft grondwater een relatief constante samenstelling waarbij geldt: hoe dieper, hoe meer diffusie er plaats heeft kunnen vinden, hoe homogener. Een grondmonster in de onverzadigde zone bestaat daarentegen uit verschillende componenten: mineralen, organisch materiaal, lucht en water. Bodemvocht zit vast tussen deze bodemdeeltjes en kan sterk verschillen per locatie, en zelfs binnen één monster. Er kunnen micro-omgevingen zijn met een verschillende chemische samenstelling door bijvoorbeeld wortelactiviteit, microbiële processen of verschillen in korrelgrootte.

Het beeld dat bodemvocht een grotere spreiding in concentraties heeft dan grondwater komt ook terug in hoofdstuk 6 (Figuur 6.1). Door de heterogeniteit van dit bodemvocht zal de spreiding van de analyses groter (minder herhaalbaar) zijn.

8.2 Uitvoering van het onderzoek

8.2.1 *Selectie van bedrijven*

Voor dit onderzoek zijn vijf agrarische bedrijven in de Lössregio gestratificeerd (op bedrijfstype) geloot uit een selectie van bedrijven waar in voorgaande jaren op alle meetpunten voldoende bodemvocht beschikbaar was. De selectie van bedrijven op extraheerbaar vocht is gedaan uit praktische overwegingen: om voldoende bodemvocht beschikbaar te hebben om analyses uit het gehele LMM analysepakket uit te voeren, moet er genoeg grondmateriaal verzameld worden. Duplogrondmonsters met te weinig extraheerbaar vocht laten zich namelijk moeilijker vergelijken, doordat er bij een lage vochttopbrengst verdund wordt of niet gemeten kan worden. Bij verdunning wordt de concentratie lager en daarmee de meetonzekerheid groter.

In elk jaar is op twee melkvee-, twee akkerbouw en één overig dierbedrijf bemonsterd. In 2024/2025 is één van de bedrijven gestopt met deelname aan het LMM. Hier is een vervanger voor genomen. Er is dus over de gehele periode bezien op zes verschillende bedrijven bemonsterd.

8.2.2 *Monstername en monsterverwerking*

De bedrijven zijn in het najaar (oktober tot februari) van 2022/2023, 2023/24 bemonsterd voor het maken van duplomengmonsters. In 2024/2025 is ook van acht puntmonsters per bedrijf in duplo bemonsterd en geanalyseerd ($5 \times 8 = 40$ puntmonsters). Over alle jaren zijn er dus 30 mengmonsters en 40 puntmonsters in duplo beschikbaar.

De monstername voor de duplo's was gelijk aan de reguliere LMM-procedure (paragraaf 8.1.3). Het grondmonster voor de duplo is hierbij uit dezelfde boorkern gehaald. De monsterverwerking was eveneens gelijk aan de reguliere LMM-procedure.

8.2.3 *Selectie van stoffen*

Het LMM-analysepakket voor bodemvocht omvat een groot aantal stoffen met concentraties die rond of onder de aantoonbaarheidsgrens liggen. Het vergelijken van duplowatermonsters voor stoffen met concentraties onder of rond de aantoonbaarheidsgrens is weinig relevant, omdat de meetonzekerheid in dit lage concentratiegebied relatief groot is. Kleine variaties in of verschillen tussen duplo's kunnen ontstaan door de beperkte nauwkeurigheid van de analysemethode bij zulke lage waarden, waardoor resultaten minder betrouwbaar zijn. Bovendien kunnen waarden onder de aantoonbaarheidsgrens niet eenduidig worden geïnterpreteerd; ze geven slechts aan dat een stof mogelijk aanwezig is, maar niet in welke hoeveelheid. Hierdoor zegt een vergelijking tussen monsters voor deze analyses weinig over de werkelijke verschillen in concentratie.

Daarom worden in dit onderzoek alleen de herhaalbaarheids- en inhomogeniteits spreiding bepaald over stoffen waarvoor minimaal 50% van de metingen hoger is dan drie maal de aantoonbaarheidsgrens (AG). Zodoende wordt deze spreiding berekend over de stoffen barium, calcium, chloride, kalium, koper, magnesium, nitraat, stikstof-totaal en

sulfaat. Van het vochtgehalte en de vochttopbrengst wordt voor de volledigheid ook de spreiding in de duplo's berekend.

Voor sommige stoffen wordt geen spreiding bepaald. Dit komt doordat deze stoffen in de Lössregio bij het LMM slechts in lage concentraties voorkomen. Ook zijn deze stoffen voor het doel van het LMM – 'het monitoren van de ontwikkeling van de waterkwaliteit op landbouwbedrijven in relatie tot veranderingen in de landbouwpraktijk en het beoordelen of het mestbeleid leidt tot een verbetering van de waterkwaliteit' – minder relevant.

8.2.4 *Datacontrole en verwerking*

De data zijn statistisch geanalyseerd met R (R Core Team, 2019). Bij de datacontrole zijn er twee monsterverwisselingen vastgesteld. Deze zijn voor de statistische analyse (paragraaf 8.2.5) teruggezet.

8.2.5 *Methode om meetonzekerheid te bepalen*

Alle stoffen kennen een rechtsscheve verdeling, waarbij resultaten van individuele monsters een schevere verdeling kennen dan mengmonsters die een gemiddelde van acht monsterpunten weergeven (Bijlage 8).

Monsters zijn niet meegenomen indien beide duploresultaten een resultaatwaarde onder de aantoonbaarheidsgrens hadden. Dit, omdat de meetonzekerheid doorgaans bepaald wordt voor het concentratiebereik van de aantoonbaarheidsgrens tot aan de bovenkant van het meetbereik van de chemische analysemethode.

Bepaling meetonzekerheid in duplo's

De meetonzekerheid uitgedrukt als de herhaalbaarheids- en inhomogeniteits spreiding van de duplobodem(vocht)monsters wordt volgens NEN7779 als volgt uitgedrukt (8.1).

Hierbij is x_{i1} de gemeten waarde in een monster en is x_{i2} de bijbehorende waarde van de duplometing. Het aantal duplomonsters is aangegeven met n . Met deze gegevens kan de variatiecoëfficiënt van de duplo's als VC_{duplo} berekend worden.

$$VC_{duplo} = \sqrt{\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0,5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2} \quad 8.1$$

Het uitdrukken als percentage meetonzekerheid kan door VC_{duplo} te vermenigvuldigen met 100%.

Bepaling gecombineerde meetonzekerheid

Zoals in Figuur 8.1 aangegeven, kunnen er meerdere componenten zijn die de meetonzekerheid beschrijven. De meetonzekerheid u van elke component j kan dan ook gecombineerd worden. Meerdere bronnen van onzekerheid vormen samen een gecombineerde meetonzekerheid $u_{c,rel}$ (8.2)

$$u_{c,rel} = \sqrt{\sum_{j=1}^J (u_{j,rel})^2} \quad 8.2$$

Gecombineerde meetonzekerheid grond- en oppervlaktewater

Voor de LMM-analyses is een gecombineerde meetonzekerheid voor de andere matrices door het uitvoerend laboratorium vastgesteld volgens NEN7779. In Bijlage 9 staat deze gecombineerde onzekerheid voor grond- en oppervlaktewater gegeven voor het jaar 2022. Deze meetonzekerheid zal naar verwachting over de jaren weinig verschillen.

De gecombineerde meetonzekerheid is door het laboratorium in 2022 samengesteld uit drie bijdragen:

- Een bijdrage van terugvindingsonderzoek uit additie aan willekeurige monsters $u_{rel, terugvinding}$.
- Een bijdrage uit het tien maal over de tijd herhaaldelijk meten van hetzelfde monster met een bekende concentratie $u_{rel, reproduceerbaarheid}$.
- Een met expert judgement vastgestelde vaste inhomogeniteitsbijdrage van 5%.

Als we dit verwerken in Formule 8.2 verkrijgen we de gecombineerde meetonzekerheid voor grond- en oppervlaktewater in 2022 $u_{c, rel2022}$ in Formule 8.3. Hiermee zijn alle componenten uit Figuur 8.1 gedekt: de inhomogeniteitsbijdrage, de reproduceerbaarheidsspreiding van een homogeen monster, de tussenmonsterspreiding en de bias.

$$u_{c, rel2022} = \sqrt{\sum (u_{rel, terugvinding})^2 + (u_{rel, reproduceerbaarheid})^2 + 0,05^2} \quad 8.3$$

8.3 Resultaten en interpretatie

8.3.1

Meetonzekerheid in bodemvocht uit duplobodemvochtmonsters

Voor stoffen waarvan meer dan de helft van de metingen boven drie maal de aantoonbaarheidsgrens ligt is de meetonzekerheid uit duplometingen berekend. De berekende meetonzekerheden in de vorm van herhaalbaarheids- en inhomogeniteitsspreiding zijn weergegeven in Tabel 8.1. Deze uit duplo's berekende spreiding van nitraat (~12%) is ongeveer hetzelfde voor monsters van individuele boorpunten als voor mengmonsters. De spreiding van sulfaat in mengmonsters is groter (27%) dan bij individuele punten (9%). Ook de spreiding van chloride in mengmonsters is groter (19%) dan bij individuele punten (9%). De spreiding van de overige chemische componenten ligt tussen de 8% en 38% in bodemvocht. Voor het vochtgehalte van de grond ligt de spreiding op 2%. Voor de vochttopbrengst is dit 9%.

Om te tonen hoe een spreiding van 12% eruitziet, zijn de duploresultaten van nitraat bij bodemvocht mengmonster getoond in Figuur 8.2. Voor de overige LMM-stoffen is dit getoond in Bijlage 11.

Tabel 8.1 gemiddelde van de relatieve verschillen tussen de duplo's en de meetonzekerheid van de herhaalbaarheids- en inhomogeniteitsspreiding (uduplo).

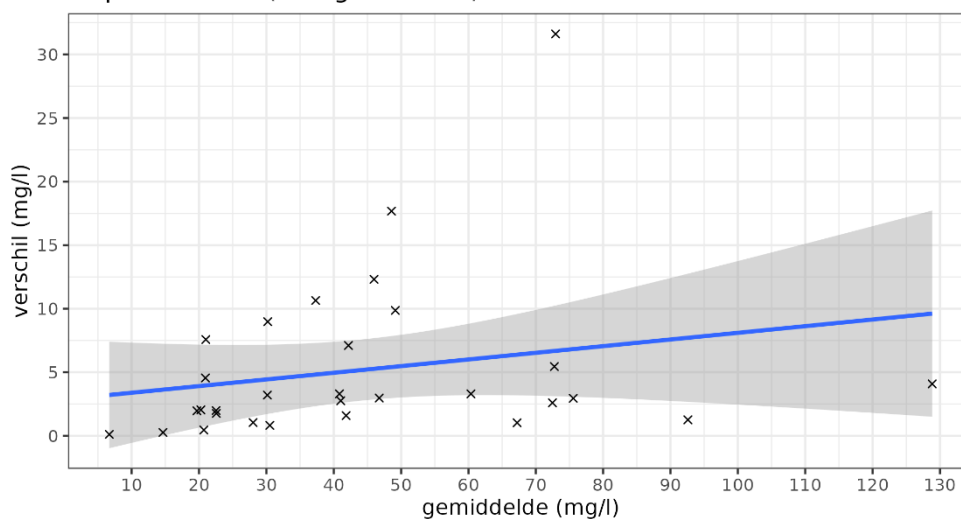
Stof/element	Gemiddelde van relatieve verschillen	uduplo
barium	20%	24%
calcium	7%	8%
chloride	17%	19%
chloride (punt)	10%	9%
kalium	36%	33%
koper	41%	38%
magnesium	15%	14%
natrium	8%	9%
nitraat	12%	12%
nitraat (punt)	13%	13%
stikstof totaal	14%	13%
sulfaat	17%	27% ¹
sulfaat (punt)	9%	9%
vochtgehalte	2%	2%
vochttopbrengst	10%	9%

Analyses van duplobodemvochtmonsters (30 mengmonsters of 61 puntmonsters) in de Lössregio in het LMM in de periode van het najaar 2022/23, 2023/24 en 2024/25

¹Ten gevolge van één enkele uitschieter van 1445 mg/l sulfaat, met een bijbehorende duplowaarde van 45 mg/l. Zonder deze uitschieter is de meetonzekerheid 13%.

Figuur 8.2 Duplonitraatmetingen bij mengmonsters uit bodemvocht. Het gemiddelde van beide monsters uitgezet tegen het verschil tussen beide monsters (mg/l). De lijn geeft de lineaire trend aan en het 95% betrouwbaarheidsinterval van deze trend.

Duplo's nitraat (mengmonsters)



8.3.2 Individuele monsters (puntmonsters) en mengmonsters

Het verschil tussen de punt- en mengmonsters bij sulfaat is grotendeels te verklaren door een uitschieter waar de duplo's een waarde hebben

van respectievelijk 45 mg/l en 1445 mg/l. Zonder deze uitschieter is de meetonzekerheid voor sulfaatmengmonsters 13%. Het resterende verschil van 5% komt mogelijk door het vrijkomen van ingesloten sulfaat-zouten bij verstoring van de bodem in het mengmonster, zie ook hoofdstuk 5.

Er zijn twee verschillen in behandeling tussen punt- en mengmonsters bij centrifugering volgens de LMM-methode. Enerzijds is dit de hoeveelheid grond die gebruikt wordt voor centrifugering bij mengmonsters: deze is grofweg drie maal de hoeveelheid grond die bij puntmonsters wordt gebruikt. Hoe meer analysemateriaal, hoe kleiner de te verwachten heterogeniteit van het monster, hoe kleiner de meetonzekerheid. Anderzijds zijn er bij mengmonsters meer handelingen benodigd: het samenvoegen van het monstermateriaal van acht potten over de centrifugebuizen en vervolgens ook weer het samenvoegen van het centrifuge-extract uit de centrifugebuizen voor de chemische analyse. Extra handelingen kunnen weer zorgen voor een grotere meetonzekerheid.

Net als bij sulfaat is ook bij chloride de meetonzekerheid groter bij het mengmonster dan bij de puntmonsters. Het is aannemelijk dat de extra handelingen die gedaan worden bij het samenstellen van een mengmonster deze additionele meetonzekerheid verklaren.

8.3.3 *Bruikbaarheid van berekende meetonzekerheid*

Om een indruk te geven van hoe bruikbaar de berekende meetonzekerheid (herhaalbaarheidsspreiding en inhomogeniteitsbijdrage) uit duplometingen is, kan onderscheid worden gemaakt in de representativiteit en de dekkendheid van de componenten voor de bepaling van de meetonzekerheid (Figuur 8.1).

Uit de geselecteerde monsters is iets meer vocht extraheerbaar dan er gemiddeld geëxtraheerd wordt uit de bodemvochtmonsters in de Lössregio. Uitgedrukt in extraheerbaar vocht ten opzichte van de totale hoeveelheid grond (% g/g) is dit 6,0% in de geselecteerde monsters en 5,1% voor de Lössregio als geheel in de periode 2011–2024. Hierdoor kan de meetonzekerheid in de duplomonsters wellicht iets lager uitvallen dan in de Lössregio als geheel. Dit komt enerzijds doordat er minder vaak verdund hoeft te worden wanneer er te weinig vocht extraheerbaar is voor analyse. Verdunningen leiden tot een grotere meetonzekerheid. Anderzijds zijn monsters met een hoger vochtgehalte (23,2% ten opzichte van 20,6% in de gehele Lössregio) wellicht homogener, omdat er meer poriewater aanwezig is, waardoor meer diffusie mogelijk is.

Voor alle gemeten stoffen valt het 5–95-percentiel van de duplometingen ruim binnen het meetbereik van de analyses (Bijlage 9). Daarnaast ligt het 5–95-percentiel van de duplo's voor vrijwel alle stoffen binnen het 5–95-percentiel van de reguliere bodemvochtmonsters in de Lössregio over de periode 2011–2024 (Bijlage 8). Alleen bij kalium is het 95-percentiel van de duplo's iets hoger dan bij de reguliere metingen (respectievelijk 5,7 mg/l en 5,0 mg/l).

De berekende meetonzekerheid uit duplometingen zegt iets over de inhomogeniteitsspreiding en over de reproduceerbaarheidsspreiding van een individueel monster. Het geeft aan binnen welk bereik de meting met 95% zekerheid moet liggen wanneer deze opnieuw in hetzelfde monster uit dezelfde boring gemeten zou worden. De meetonzekerheid is echter niet dekkend voor de tussenmonsterspreiding en de bias. Met andere woorden: de berekende meetonzekerheid uit de duplo's geeft niet aan hoeveel variatie er tussen verschillende monsters zit en geeft ook niet aan hoever de gemeten concentratie gemiddeld van de werkelijke concentratie af zit.

8.3.4 *Gecombineerde meetonzekerheid*

Tussenmonsterspreiding

De tussenmonsterspreiding kan normaliter afgeleid worden door herhaaldelijk hetzelfde monster te analyseren óf door de duplogrondmonsters niet uit dezelfde boorkern te analyseren maar uit een ander boorgat op kleine afstand. In dit laatste geval bepaalt men niet alleen de tussenmonsterspreiding maar ook de inhomogeniteitsspreiding en de reproduceerbaarheidsspreiding. De verwachting is dat de tussenmonsterspreiding een stuk kleiner is dan de herhaalbaarheidsspreiding uit Tabel 8.1. Op basis van expert judgement is deze op 3% geschat, om later toch een gecombineerde meetonzekerheid te kunnen berekenen.

Bias

De bias geeft de systematische afwijking van monsters aan. Deze kan onder andere veranderen in de tijd, veranderen met een aanpassing in de analysemethode, maar ook met veranderende concentraties over de tijd. Een methode om de bias te bepalen is dan ook om een monster op verschillende momenten in de tijd te analyseren, waarbij het monster tussendoor onder geconditioneerde omstandigheden bewaard wordt. Deze methodiek komt overeen met de methode in hoofdstuk 3. In hoofdstuk 3 is onderzocht wat het effect is van het langdurig bewaren van twintig monsters op de gemeten concentratie. De resultaten staan in Tabel 3.3. en Tabel B3.1. De afwijking na het bewaren van het monstermateriaal gedurende vier weken is hieruit overgenomen als schatting van de bias. Er is aangenomen dat de bias van mengmonsters en puntmonsters gelijk is.

De systematische afwijking in vochtgehalte ten opzichte van de werkelijke waarde uit de veldsituatie kan afgeleid worden uit hoofdstuk 2. Na een maand bewaren verdampt 0,02% van het vochtgehalte. Bij het bemonsteren in het veld verdampt onder ongunstige omstandigheden ~5% van het vocht.

Een kanttekening bij de onderzoeken uit hoofdstuk 2 en 3 is dat deze in het jaar 2014 werden uitgevoerd. Destijds werden de LMM-analyses uitgevoerd door een ander laboratorium, maar wel met dezelfde apparatuur en volgens dezelfde methode (Negash et al., 2024). De bias kan bij de overstap naar een nieuw laboratorium in 2020 veranderd zijn. Omdat er bij deze overstap op is toegezien dat de systematische afwijking zo klein mogelijk moest zijn, is te verwachten dat de bias niet veel veranderd is.

De bias verschilt afhankelijk van de concentratie van een monster. De monsters uit hoofdstuk 3 hebben over het algemeen een concentratie-range die vergelijkbaar is met reguliere LMM-monsters. Dit is af te leiden uit de percentielwaarden uit Tabel B3.2 en Tabel B8.1. Voor nitraat, sulfaat, en stikstof-totaal zijn de 95-percentielwaarden van de monsters uit hoofdstuk 3 iets hoger (+50%) dan bij reguliere LMM-monsters. De relatieve bias neemt vaak af bij hogere concentraties, omdat eenzelfde absolute afwijking procentueel minder impact heeft. Ook is de bias vaak groter bij lage concentraties door achtergrondruis rond de detectielimiet.

Gecombineerde meetonzekerheid

Verschillende componenten van de meetonzekerheid (inhomogeniteit, reproduceerbaarheid, tussenmonsterspreiding en bias) kunnen samengevoegd worden tot een gecombineerde meetonzekerheid (Formule 8.2). Het samenvoegen van de herhaalbaarheidsspreiding en inhomogeniteitsbijdrage van duplo's, de tussenmonsterspreiding en bias van de duplobodemvochtmonsters resulteert in een benadering van de gecombineerde meetonzekerheid die voor alle componenten nauwelijks verschilt van de herhaalbaarheidsspreiding (Tabel 8.2).

Tabel 8.2 Meetonzekerheid voor verschillende stoffen in bodemvocht, uitgedrukt als: herhaalbaarheidsspreiding en inhomogeniteitsbijdrage (uduplo), tussenmonsterspreiding, bias en gecombineerde meetonzekerheid.

Stof/element	uduplo	Tussenmonster-spreiding	bias	Gecombineerde meetonzekerheid ($U_{c,rel}$)
Barium	24%	3%	0,8%	24%
Calcium	8%	3%	1,2%	8%
Chloride	19%	3%	0,2%	19%
chloride (punt)	9%	3%	0,2%	9%
Kalium	33%	3%	3,4%	33%
Koper	38%	3%	2,9%	38%
Magnesium	14%	3%	0,1%	14%
Natrium	9%	3%	0,2%	9%
nitraat	12%	3%	1,8%	12%
nitraat (punt)	13%	3%	1,8%	13%
stikstof totaal	13%	3%	1,5%	13%
sulfaat	27% ¹	3%	2,5%	27% ¹
sulfaat (punt)	9%	3%	2,5%	10%
vochtgehalte	2%	3%	5%	6%
vochtopbrengst	9%	3%	-	9%

De tussenmonsterspreiding en bias betreffen een inschatting/benadering van deze onzekerheidspost.

¹Ten gevolge van één enkele uitschieter van 1445 mg/l sulfaat, met een bijbehorende duplowaarde van 45 mg/l. Zonder deze uitschieter is de (gecombineerde) meetonzekerheid 13%.

8.3.5

Meetonzekerheid van bodemvocht en grondwater

Het vergelijken van meetonzekerheid van grondwateranalyses en bodemvochtmonsters is lastig, omdat de onzekerheden op verschillende

manieren zijn bepaald. Toch is enige vergelijking mogelijk, aangezien beide typen metingen met dezelfde apparatuur, door hetzelfde personeel en op dezelfde locatie zijn uitgevoerd, en zijn opgebouwd uit alle in NEN7779 beschreven componenten van meetonzekerheid.

Uit de resultaten blijkt dat de meetonzekerheid bij bodemvochtmonsters bij benadering (Tabel 8.2) hoger is dan bij grondwateranalyses (Bijlage 9). Voor calcium, chloride, magnesium, natrium, nitraat, stikstof-totaal en sulfaat is het verschil een factor 1 à 3 en voor barium, kalium en koper zelfs een factor 4 à 5. Aangezien de bodem(vocht)matrix heterogener is dan de grondwatermatrix en er extra handelingen benodigd zijn voor extractie, is het volgens verwachting dat de meetonzekerheid groter is in bodemvochtanalyses dan in grondwater.

8.4 Conclusie en reflectie

De meetonzekerheid in duplobodemvochtmonsters geeft informatie over de heterogeniteit van stoffen in het centrifuge-extract en van de reproduceerbaarheid van de analyse. Het geeft geen informatie over de systematische afwijking en de tussenmonsterspreiding. Gezien de beperkte bijdrage van de systematische afwijking (bias) en tussenmonsterspreiding aan de meetonzekerheid in bodemvocht, is de berekende meetonzekerheid representatief voor de Lössregio op basis van het gemeten concentratiebereik in de duplomonsters. De meetonzekerheid van de bodemvochtmonsters verschilt per stof en ligt tussen 9% (calcium) en 38% (koper). Voor nitraat is deze 12%. De gecombineerde meetonzekerheid, bestaande uit bijdragen van de heterogeniteit, reproduceerbaarheid, tussenmonsterspreiding en bias, is voor alle geanalyseerde stoffen groter in bodemvocht dan in grondwater. Dit komt overeen met het beeld dat de grondwatermatrix homogener is dan bodemvocht en met de extra stappen in de monsterbehandeling, monstervoorbereiding en berekening van het analyseresultaat bij de bepalingen in bodemvocht, die ook bijdragen aan de spreiding.

Dat de meetonzekerheid in bodemvochtmonsters groter is dan in grondwatermonsters betekent niet dat de gemeten concentratie in bodemvocht meer afwijkt van de werkelijke concentratie dan in grondwater. De bias in bodemvocht uit de herhaalde metingen op verschillende tijdstippen onder geconditioneerde omstandigheden is namelijk erg klein ($<3,4\%$) voor de verschillende stoffen. Het betekent wél dat er relatief meer metingen in het bodemvocht benodigd zijn om een trend vast te stellen dan bij grondwatermetingen. Dit komt overeen met de huidige opzet van het LMM waarin de Lössregio een relatief grote meetdichtheid (aantal deelnemende bedrijven) kent in vergelijking met de andere grondsoortregio's (Van Duijnen et al., 2025). Ook betekent het dat er relatief meer metingen nodig zijn voor vergelijkende onderzoeken waarin bodemvochtmonsters een rol spelen, dan het geval zou zijn bij grondwatermonsters. Voorbeelden van dergelijke onderzoeken staan in hoofdstukken 4, 5 en 6: het onderzoek naar het effect van bemonsteringsdiepte, het verschil tussen de schud- en centrifugemethode en de vergelijking tussen grondwater en bodemvochtmonsters in dezelfde boring.

Voor toekomstig onderzoek is het aan te bevelen om alternatieve methoden te verkennen voor het bepalen van de meetonzekerheid van bodemvochtanalyses, vooral vanwege het belang van bias in trendmeetnetten als het LMM. Duplo-analyses houden geen rekening met bias, terwijl ringonderzoeken en additie-onderzoeken dat wel doen. Tot nu toe zijn er echter geen ringonderzoeken beschikbaar voor bodemvochtanalyses uit centrifuge-extract. Als andere partijen vergelijkbare extracties uitvoeren, is het zinvol om meetresultaten te vergelijken. Daarnaast kan het nuttig zijn om een additie-experiment uit te voeren, waarbij aan duplomonsters een bekende hoeveelheid stof wordt toegevoegd om de terugvinding te bepalen.

Het onderzoek onderstreept de noodzaak om meetonzekerheid waar mogelijk expliciet mee te nemen in de interpretatie van waterkwaliteitsdata. Transparantie over meetonzekerheid helpt om het (maatschappelijke) vertrouwen in het meetproces en de uitkomsten ervan te vergroten. Het helpt beleidsmakers om robuustere keuzes te maken bij gevoelige onderwerpen als waterkwaliteit en mestbeleid.

Dankbetuiging

De verschillende onderzoeken in dit rapport zijn uitgevoerd over een periode van ruim 10 jaar, met bijdragen van meerdere auteurs. Bijzondere dank aan Dico Fraters, die het merendeel van deze onderzoeken opzette (hoofdstuk 1 - 7) en zo het fundament van dit rapport legde.

Referenties

- Allred, B. J. (2007). Effects of nitrate concentration and ionic strength on nitrate anion exclusion under unsaturated flow conditions. *Soil science*, 172(11), 842-860.
- Allred, B. J. (2008). Cation effects on nitrate mobility in an unsaturated soil. *Transactions of the ASABE*, 51(6), 1997-2012.
- Allred, B. J., Brown, G. O., & Martinez, L. R. (2015). Laboratory investigation of boundary condition impacts on nitrate anion exclusion in an unsaturated soil. *Soil Science Society of America Journal*, 79(3), 742-756.
- Banks, M. K., Schwab, A. P., & Henderson, C. (2006). Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62(2), 255-264.
- Boumans, L. J. M., Van Elzaker, B.G., Fraters, B., Masseling, N.J. (2016) Invloed van veldmethoden op de gemeten waterkwaliteit. Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM. Rapport 2015-0033.
- Broers, H. P., van Vliet, M., Kivits, T., Vernes, R., Brussée, T. J., Sültenfuß, J., & Fraters, D. (2024). Nitrate trend reversal in Dutch dual-permeability chalk springs, evaluated by tritium-based groundwater travel time distributions. *Science of The Total Environment*, 951, 175250.
- Buijs, S., Blokland P. W., Vrijhoef A., Wismans H. G. M., Doornewaard G.J., & Daatselaar C.H.G. (2025) Landbouwpraktijk en waterkwaliteit op landbouwbedrijven aangemeld voor derogatie in 2023. Bilthoven, RIVM Rapport 2025-0031.
- CDM (2016) Nitraatbepaling in bodemvocht in lössgronden. Bijlage 1 bij de WOT-brief met kenmerk 16/N&M0115 van 30 juni 2016. Commissie Deskundigen Meststoffenwet, Wageningen.
<https://edepot.wur.nl/456172>
- Claessens, J., van Gils, D., Brussée, T. J., van Duijnen, R., Oosterwoud, M., Vrijhoef, A., ... Taconis, F., 2024, Landbouwpraktijk en waterkwaliteit in Nederland; toestand (2020-2023) en trend (1992-2023) De Nitraatrapportage 2024 met de resultaten van de monitoring van de effecten van de EU Nitraatrichtlijn actieprogramma's. Bilthoven, RIVM. Rapport 2024-0113.
- Dotaniya, M. L., Saha, J. K., Rajendiran, S., Coumar, M. V., Meena, V. D., Das, H., ... & Patra, A. K. (2019). Reducing chromium uptake through application of calcium and sodium in spinach. *Environmental monitoring and assessment*, 191(12), 754.

Duijnen, R. van, Hoogeveen, M.W., Vlaar, L.E., Wismans, H.G.M., Roskam, J.L, Van der Veer, S., Buijs, S., Negash, A., Van Leeuwen, T.C., Wuijts, S. (2025) Verkenning varianten voor het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid na 2025. Mogelijke opzet meetnet na vervallen derogatie. Bilthoven, RIVM. Rapport 2024-0137.

Duijnen, R. van, Blokland, P. W., Vrijhoef, A., Brussée, T. J., Doornewaard, G. J., & Daatselaar, C. H. G. (2023). Landbouwpraktijk en waterkwaliteit op landbouwbedrijven aangemeld voor derogatie in 2021. Bilthoven, RIVM. Rapport 2023-0177.

Eckardt, F. (2001). The origin of sulphates: an example of sulphur isotopic applications. *Progress in physical geography*, 25(4), 512-519.

EU (2000) Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid (EU/2000/60/EG) Publicatieblad van de Europese Unie, L327 (22/12/2000).

EU (1991) Richtlijn 91/676/EEC van de Raad van 12 december 1991 inzake de bescherming van water tegen verontreiniging door nitraten uit agrarische bronnen. Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. L375:1-8.

Fraters, D., Ros, G.,H., Brussée, T. J. (2023) Measuring Nitrate Leaching in the Vadose Zone of Loess Soils —Comparison of Batch Extraction and Centrifugation. *Water*, 2023, 15, 2709.
<https://doi.org/10.3390/w15152709>

Fraters, B., Hooijboer, A. E. J., Vrijhoef, A., Plette, A. C. C., Van Duijnoven, N., Rozemeijer, J. C., Gosseling , M., Daatselaar, C. H. G., Roskam, J. L., & Begeman, H. A. L. (2021). Agricultural practices and water quality in the Netherlands; status (2016–2019) and trend (1992–2019).

Fraters, D. (2018) LMM in de Lössregio, deel 7: Wat zegt uitspoeling uit de wortelzone over de kwaliteit van het drinkwater of die van het oppervlaktewater? LMM e-nieuws, september 2018.
https://www.rivm.nl/landelijk-meetnet-effecten-mestbeleid/nieuwsbrieven/LMM_in_Lossregio_deel_7_uitspoeling_wortelzone_kwaliteit_drinkwater_oppervlaktewater

Fraters, D., Boom, G. J. F. L., Boumans, L. J. M., De Weerd, H., Wolters, M. (2017). Extraction of soil solution by drainage centrifugation - effects of centrifugal force and time of centrifugation on soil moisture recovery and solute concentration in soil moisture of loess subsoils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189:83.
<https://doi.org/10.1007/s10661-017-5788-7>

Fraters, B., Boumans, L. J. M. (2015) Meten van nitraatconcentraties in de onverzadigde zone bij lössgronden. Literatuurstudie naar meetmethoden. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM. Rapport 2015-0052. DOI: 10.13140/RG.2.1.4240.7442

Galen, F. van, Osté, L., & van Boekel, E. M. P. M. (2020). Nationale analyse waterkwaliteit: Onderdeel van de Delta-aanpak Waterkwaliteit (No. 4002). PBL (Planbureau voor de Leefomgeving).

Grain SA (2021). Soil: The producer's most important asset Part 8: Cation exchange capacity and the diffuse double layer. <https://www.grainsa.co.za/soil-the-producers-most-important-asset--part-8-cation-exchange-capacity-and-the-diffuse-double-layer> [bezocht 5 september 2023].

Hamidian Shoormasti, N., & Tabatabaei-Nezhad, S. A. (2022). A novel mechanistic anion exclusion model to investigate partially water-saturated transport in soils and shales: A case study of nitrate solution flow. *European Journal of Soil Science*, 73(1), e13194.

Heinrichs, H.; Böttcher, G.; Brumsack, H.-J.; Pohlmann, M. (1996) Squeezed soil-pore solutes—A comparison to lysimeter samples and percolation experiments. *Water Air Soil Pollut.* 1996, 89, 189–204.

LNV (2021) Zevende Nederlandse actieprogramma betreffende de Nitraatrichtlijn (2022 - 2025). Den Haag, ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit en ministerie van Infrastructuur en Waterstaat.

Long, Y.; Huang, T.; Zhang, F.; Li, Z.; Ma, B.; Li, Y.; Pang, Z. (2021) Origin of sulphate in the unsaturated zone and groundwater of a loess aquifer. *Hydrol. Process.* 2021, 35, e14166.

Negash, A., Van Leeuwen, T.C., Hoogeveen, M. W., Oltmer, K. (2024) Minerals Policy Monitoring Programme report 2019 - 2022. Methods and procedures. Bilthoven, RIVM. Rapport 2024-0107. <https://doi.org/10.21945/RIVM-2024-0107>

Oenema J., Verloop J. en Hooijboer A., 2024, Waterkwaliteit in Koeien & Kansen 1999–2022 een trendanalyse op bedrijfsniveau, Wageningen, Wageningen Livestock Research. WPR-rapport 1383.

Osaka, K. I., Nakajima, Y., Suzuki, K., Eguchi, S., & Katou, H. (2018). Nitrogen and oxygen isotope enrichment factors of nitrate at different denitrification rates in an agricultural soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64(5), 558-565.

Pinheiro J., Bates D., DebRoy S., Sarkar D., R Core Team (2019). *_nlme: Linear and Nonlinear Mixed Effects Models_*. R package version 3.1-139. <https://CRAN.R-project.org/package=nlme>

Porowski, A., Porowska, D., Halas, S. (2019) Identification of Sulfate Sources and Biogeochemical Processes in an Aquifer Affected by Peatland: Insights from Monitoring the Isotopic Composition of Groundwater Sulfate in Kampinos National Park, Poland. *Water*, 2019, 11, 1388. <https://doi.org/10.3390/w11071388>

R Core Team (2019) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
<https://www.R-project.org/>

Ros, G. H. (2014) Kennisbundeling nitraatmeting bodemvocht lössgronden - vergelijking meetprotocollen WML, LMM en BVM. Wageningen, Nutriënten Management Instituut NMI B.V., rapport 1559.N.14.

Ros, G. H., De Pater, J. (2021) Onzekerheidsanalyse nitraatuitspoelingsmodel Duurzaam Schoon Grondwater. Nutriënten Management Instituut BV, Wageningen, Rapport 1761.N.20.3.

Smith, D., Pivonka, P., Jungnickel, C., Fityus, S. (2004) Theoretical Analysis of Anion Exclusion and Diffusive Transport Through Platy-Clay Soils, *Transport in Porous Media* 57: 251–277.

Vaessen, F., Kusters, E., Crijns, S. (2014) Vergelijking protocol monsternamen en nitraatanalyse bodemvochtonderzoek DSG – RIVM. Onderzoek uitgevoerd in opdracht van WML. Maastricht, WML-rapport 6951, versie 2.0.

Velthof, G., Hummelink, E. (2019) Potentiële denitrificatie in monster van lössgronden. Wageningen Environmental Research, 25-9-2019, interne notitie.

Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., & Canals, A. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental science & technology*, 38(12), 3254-3262.

Widory, D., Petelet-Giraud, E., Bregnot, A., Bronders, J., Tirez, K., Boeackx, P. (2011) Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ & $\delta^{11}\text{B}$ triptych, *Journal of Contaminant Hydrology*.

Bijlage 1 Overzicht onderzochte parameters met eenheid

Tabel B1.1 Parameters en chemische analysemethoden 2009–2020.

Stof / element / component	Symbool	Detectie Limiet	Eenheid	Techniek	Relevant SOP nummer
- opgelost organisch koolstof	DOC	0,3	mg/l	infrarood (IR)	P509
- chloride	Cl	0,21	mg/l	ionchromatografie	P492
- nitraat	NO3	0,31	mg/l	ionchromatografie	P492
- sulfaat	SO4	0,48	mg/l	ionchromatografie	P492
- nitriet	NO2	0,4	mg/l	fotometrie/CFA	P483
- elektrische-geleidbaarheid	EC(25)	0,5	mS/cm	potentiometrie/CFA	P483
- zuurgraad	pH	n.v.t.		potentiometrie/CFA	P483
- ortho-fosfaat	PO4	0,04	mg/l	fotometrie/CFA	P500
- opgelost totaal stikstof	N-tot	0,2	mg/l	fotometrie/CFA	P502
- ammonium	NH4	0,064	mg/l	fotometrie/CFA	P505
- aluminium	Al	0,01	µg/l	ICP-MS	P515
- arseen	As	0,2	µg/l	ICP-MS	P515
- barium	Ba	1	µg/l	ICP-MS	P515
- cadmium	Cd	0,05	µg/l	ICP-MS	P515
- calcium	Ca	0,15	mg/l	ICP-MS	P515
- chroom	Cr	0,5	µg/l	ICP-MS	P515
- opgelost totaal fosfor	P-tot	0,05	mg/l	ICP-MS	P515
- ijzer	Fe	0,05	mg/l	ICP-MS	P515
- kalium	K	0,1	mg/l	ICP-MS	P515
- koper	Cu	0,5	µg/l	ICP-MS	P515
- lood	Pb	0,2	µg/l	ICP-MS	P515
- magnesium	Mg	0,05	mg/l	ICP-MS	P515
- mangaan	Mn	4	µg/l	ICP-MS	P515
- natrium	Na	0,2	mg/l	ICP-MS	P515
- nikkel	Ni	0,5	µg/l	ICP-MS	P515
- strontium	Sr	1	µg/l	ICP-MS	P515
- zink	Zn	4	µg/l	ICP-MS	P515

Tabel B1.2 Parameters en bekende normen.

Parameter		Eenheid	Norm(en)	
Naam			Grondwater ondiep	Oppervlakte- water
Aluminium	Al	µg/l	-	-
Ammonium	NH ₄	mg/l	-	0,782 ^d
Arseen	As	µg/l	10 ^a , 60 ^b	32 ^c
Barium	Ba	µg/l	50 ^a , 625 ^b	9,3 ^c , 148 ^d
Beryllium	Be	µg/l	0,05 ^a , 15 ^b	0,0092 ^c , 0,813 ^d
Boor	B	µg/l	6,5 ^a	650 ^c
Cadmium	Cd	µg/l	0,4 ^a , 6 ^b	0,25 ^c , 1,5 ^d
Calcium	Ca	mg/l	-	-
Chloride	Cl	mg/l	100 ^a	200 ^c
Chroom	Cr	µg/l	1,0 ^a , 30 ^b	3,9 ^d
			Zandgrond:	
Fosfor opgelost, totaal	tP	mg/l	0,4 ^a	
			Klei- en veengrond:	
			3 ^a	0,15 ^c
Fosfor organisch P	orgP	mg/l	-	-
Fosfor ortho P	oP	mg/l	-	-
IJzer	Fe	mg/l	-	-
Kalium	K	mg/l	-	-
Koper	Cu	µg/l	15 ^a , 75 ^b	3,8 ^c
Lood	Pb	µg/l	15 ^a , 75 ^b	7,2 ^c
Koolstof, opgelost organisch	DOC	mg/l	-	-
Magnesium	Mg	mg/l	-	-
Mangaan	Mn	mg/l	-	-
Natrium	Na	mg/l	-	-
Nikkel	Ni	µg/l	15 ^a , 75 ^b	20 ^c
Nitraat	NO ₃	mg/l	50 ^e	
Strontium	Sr	µg/l	-	-
Sulfaat	SO ₄	mg/l	150 ^a	100 ^c
Stikstof opgelost totaal	tN	mg/l	-	2,2 ^c
Zink	Zn	µg/l	65 ^a , 800 ^b	16,6 ^d
Zuurgraad	pH	--	-	-

Opmerking: onderzochte parameters zijn niet voor ieder methodiekonderzoek hetzelfde.

^a Streefwaarde^b Interventiewaarde^c Jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm (JG-MKN)^d Maximaal Aanvaardbare Concentratie (MAC-MKN)^e Europese norm (uit: Europese grondwaterrichtlijn)

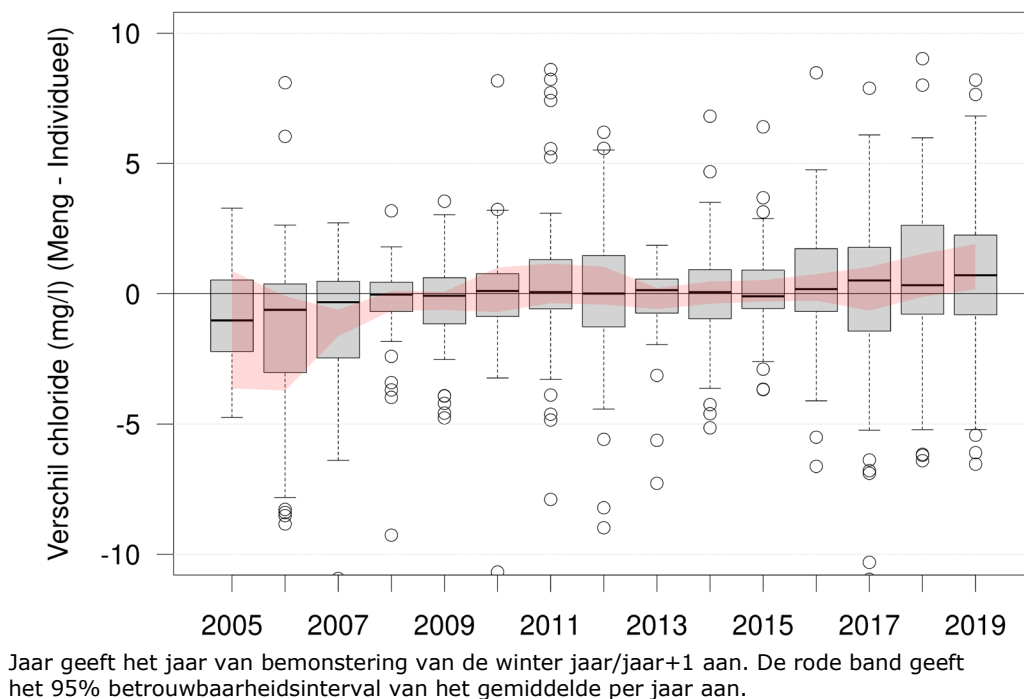
Bijlage 2 Resultaten van het vochtveranderingsonderzoek

B2.1 Vergelijking concentraties individuele en mengmonsters

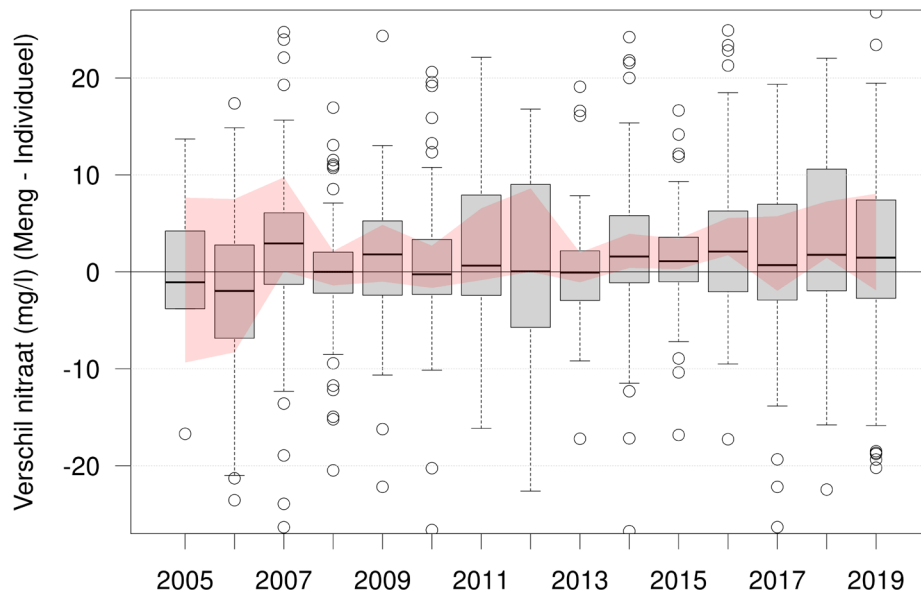
Bij chloride is er een toename te zien van de verschillen tussen mengmonsters en individuele monsters in de periode 2005/'06 – 2019/'20; Figuur B2.1. De toename van het gemiddelde van de verschillen is klein (0,10 mg/l per jaar) maar statistisch significant ($p < 0,001$).

Voor nitraat (Figuur B2.2) is er eveneens sprake van een kleine toename van de verschillen (0,24 mg/l per jaar; $p=0,0158$). Bij sulfaat (Figuur B2.3) zien we dat de verschillen kleiner worden en naderen naar nul (0,28 mg/l per jaar; $p<0,001$). Voor ammonium (Figuur B2.4) verschillen mediaan en gemiddelde van de verschillen niet van nul en is er geen toe- of afname.

Figuur B2.1 Boxplots van verschillen in chlorideconcentratie (mg/l) tussen mengmonster en bijbehorende individuele monsters per jaar.

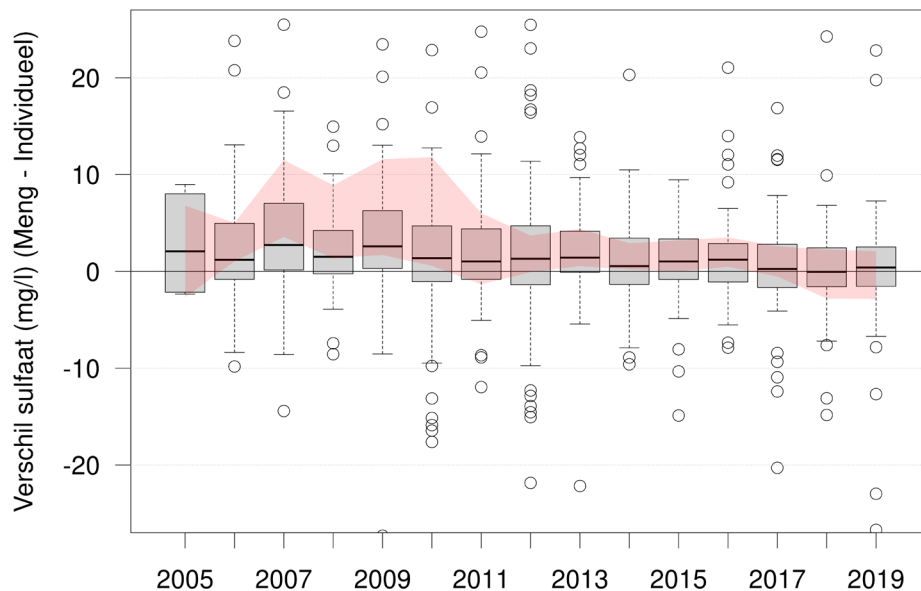


Figuur B2.2 Boxplots van verschillen in nitraatconcentratie (mg/l) tussen mengmonster en bijbehorende individuele monsters per jaar.



Jaar geeft het jaar van bemonstering van de winter jaar/jaar+1 aan. De rode band geeft het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde per jaar aan.

Figuur B2.3 Boxplots van verschillen in sulfaatconcentratie (mg/l) tussen mengmonster en bijbehorende individuele monsters per jaar.



Jaar geeft het jaar van bemonstering van de winter jaar/jaar+1 aan. De rode band geeft het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde per jaar aan.

Figuur B2.4 Boxplots van verschillen in ammoniumconcentratie (mg/l) tussen mengmonster en bijbehorende individuele monsters per jaar.



Jaar geeft het jaar van bemonstering van de winter jaar/jaar+1 aan. De rode band geeft het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde per jaar aan.

B2.2 Resultaten droogexperiment

Overzicht van de omstandigheden en meetresultaten van de vier droogproeven. Van elk van de twee locaties zijn een pot en een bakje gedurende 45 minuten blootgesteld aan wind bij ongunstige omstandigheden en een andere pot en een bakje aan extreme omstandigheden. De wind, opgewekt met een ventilator, kwam van rechts. Om de vijf minuten zijn metingen gedaan en is de positie van pot en bakje ten opzichte van elkaar en de ventilator gewisseld.

Tabel B2.1 Resultaten droogexperiment bij hoge temperatuur voor monsters van locatie I van diepte 1,2–1,3 m.

Datum	20-11-2014									
Tijd	10:07 uur	+5 min	+10 min	+15 min	20 min	+25 min	+30 min	+35 min	+40 min	+45 min
Pot P1 (gram)	599,0	597,7	597,0	596,2	595,7	595,0	594,2	593,5	592,8	592,2
Bakje B1 (gram)	401,1	398,5	396,4	394,2	392,9	391,4	390,0	388,5	387,3	385,7
Luchtvochtigheid (%)	38	36	37	37	37	37	37	35	37	37
Windsnelheid (m/s)	7,2	7,6	7,6	7,2	7,2	7,2	8,0	7,6	7,6	7,2
Temperatuur (°C)	28	27	28	28	28	28	28	28	28	28
Stand pot t.o.v. bakje	R	L	L	R	L	R	L	R	L	n.v.t.

Tabel B2.2 Resultaten droogexperiment bij hoge temperatuur voor monsters van locatie II van diepte 1,2–1,3 m.

Datum	20-11-2014									
Tijd	11:02 uur	+5 min	+10 min	+15 min	20 min	+25 min	+30 min	+35 min	+40 min	+45 min
Pot P5 (gram)	632,4	631,2	630,2	629,5	628,8	628,1	627,3	626,7	626,0	625,4
Bakje B5 (gram)	385,3	382,5	381,1	379,8	378,2	376,9	375,6	374,1	373,0	371,3
Luchtvochtigheid (%)	35	36	37	37	35	36	37/36	37	36/37	37
Windsnelheid (m/s)	7,2	7,2	7,2	7,2	7,6	7,2	7,2	6,7	7,6	7,6
Temperatuur (°C)	28	28	28	28	28	28	28	28/27	28/27	28/27
Stand pot t.o.v. bakje	L	R	R	L	R	R	L	R	L	n.v.t.

Tabel B1.3 Resultaten droogexperiment bij maximum toegestane temperatuur voor monsters van locatie I van diepte 1,4–1,5 m.

Datum	20-11-2014									
Tijd	10:07 uur	+5 min	+10 min	+15 min	20 min	+25 min	+30 min	+35 min	+40 min	+45 min
Pot P3 (gram)	684,0	683,2	682,5	681,8	681,3	680,9	680,4	679,9	679,4	678,9
Bakje B3 (gram)	445,0	443,0	441,6	440,5	439,3	438,1	436,9	435,9	437,7	433,7
Luchtvochtigheid (%)	41	41	42	42	42	42	42	42	42	-
Windsnelheid (m/s)	7,6	7,6	7,2	7,6	8,0	7,6	7,6	7,6	8,0	-
Temperatuur (°C)	21	21	21	21	21	21	21	21	21	-
Stand pot t.o.v. bakje	R	L	L	R	L	R	L	R	L	n.v.t.

Tabel B1.4 Resultaten droogexperiment bij maximum toegestane temperatuur voor monsters van locatie II van diepte 1,4–1,5 m.

Datum	20-11-2014									
Tijd	11:02 uur	+5 min	+10 min	+15 min	20 min	+25 min	+30 min	+35 min	+40 min	+45 min
Pot P7 (gram)	636,1	635,2	634,6	634,1	633,6	633,2	632,6	632,2	631,6	631,3
Bakje B7 (gram)	365,1	362,8	361,5	360,3	359,0	358,0	356,7	355,8	354,5	353,5
Luchtvochtigheid (%)	42	-	42	42	42	42	42	42	42	42
Windsnelheid (m/s)	7,6	-	7,6	7,6	7,6	7,2	7,6	7,6	7,6	7,6
Temperatuur (°C)	21	-	21	21	21	22	22	22	22	22
Stand pot t.o.v. bakje	L	R	R	L	R	R	L	R	L	n.v.t.

B2.3 Resultaten simulatie van de bemonstering

Overzicht van de omstandigheden en resultaten van de simulatieproef, waarbij vanuit een plastic bakje een glazen pot in 15 stappen werd gevuld. Tijdens het vullen werd met een ventilator lucht over de pot geblazen. Aan het begin en eind van de proeven zijn metingen gedaan. Na de proef is de grond gedroogd om het restvochtgehalte te bepalen.

Tabel B1.5 Resultaten simulatie-experiment.

Onderzoek	Loc.	Pot	Laag- diepte (m -mv)	Lucht- vochtigheid (%)	Wind (m/s)	T (°C)	Duur (min.)	Vocht verlies (g)	Restvocht (g)	Totaal vocht (g)	Droge grond (g)	Vocht- verlies (%)
Ongunstig	I	B4⇒PB4/1	1,8-1,9	42	7,6-8,0	21	14	2,9	54,4	57,3	335,5	5,1
	II	B8⇒PB8/1	1,8-1,9	42	7,6	21	8	2,2	39,2	41,5	193,1	5,4
Extreem	I	B2⇒PB2/1	1,4-1,5	38	7,2-7,6	27	11	3,9	61,7	65,6	361,8	5,9
	II	B6⇒PB6/1	1,4-1,5	36	7,6	27	9	3,1	49,2	52,3	253,1	5,9

B2.4 Resultaten bewaarexperiment

Overzicht van meetresultaten van het experiment waarbij monsterpotten gedurende meer dan 200 dagen zijn bewaard in de koeling.

Tabel B1.6 Resultaten bewaarexperiment.

Pot	Loc.	Diepte (m)	Aantal dagen na monstername										
			0	7	14	21	29	59	93	119	150	180	217
P2	I	1,5–1,6	397,3	397,2	397,2	397,2	397,2	397,1	397,1	397,0	396,9	396,8	396,7
P4	I	1,9–2,0	366,2	366,2	366,2	366,2	366,1	365,9	365,6	365,4	365,1	364,9	364,6
P6	II	1,5–1,6	322,7	322,7	322,6	322,6	322,5	322,1	321,7	321,5	321,1	320,8	320,3
P8	II	1,9–2,0	315,0	315,0	315,0	314,9	314,8	314,5	314,1	313,9	313,5	313,3	312,8

Bijlage 3 Resultaten verouderingsonderzoek

De onderstaande tabel geeft zowel gemeten concentraties en veranderingen daarin, als met een gemengd regressiemodel berekende veranderingen in de concentratie. De analyses zijn uitgevoerd met het oorspronkelijke gegevensbestand, een bestand waarbij twee zeer waarschijnlijke verwisselingen zijn gecorrigeerd en een voor verwisselingen gecorrigeerd bestand waarin de gegevens van locatie D.05 zijn weggelaten. Dit laatste om de invloed van 'uitschieters' op de uitspraken te onderzoeken. In enkele gevallen is daarnaast D.05 wel meegenomen, maar zijn de gegevens van een andere locatie met extreme waarden weggelaten. Dit is dan in de voetnoten vermeld.

Tabel B3.1 Veranderingen in stofconcentratie per 4 weken gedurende 52 weken voor drie datasetselecties[#], gemiddelde gemeten concentraties bij starten aan einde en verandering in week 4, berekende grootte en richting van verandering per 4 weken en significantie (p-waarde)

Stof	Start	Week 4	Eind	Verandering	Ongecorrigeerd	Gecorrigeerd	G- Locatie D.05
Macro's in mg/l							
Ammonium	0,47	-13%	0,10	Afname (-6,9%)	-0,029; p=0,0000	-0,029; p=0,0000	-0,028; p=0,0000
Calcium	60,7	+3,4%	70,9	Toename (+1,2%)	+0,73; p=0,0876	+0,73; p=0,0045	+0,31; p=0,0106
Chloride	23,4	-4,1%	23,9	Onveranderd	+0,043; p=0,8186	+0,043; p=0,5830	+0,042; p=0,6114
DOC	6,20	-6,4%	5,04	Onveranderd ¹	-0,144; p=0,3872	-0,144; p=0,3873	-0,153; p=0,3841
Kalium	2,69	-40%	1,27	Afname (-3,4%)	-0,073; p=0,0015	-0,073; p=0,0009	-0,080; p=0,0006
Magnesium	3,65	-1,5%	3,57	Onveranderd ²	-0,003; p=0,8901	-0,003; p=0,7961	-0,022; p=0,0252
Natrium	9,10	-3,0%	8,66	Onveranderd ²	-0,021; p=0,6178	-0,021; p=0,1917	-0,034; p=0,0181
Nitraat	81,1	-2,3%	98,2	Toename (+1,8%)	+1,42; p=0,1710	+1,42; p=0,0087	+0,47; p=0,0180
Organisch-N ⁵	0,60	+132%	0,87	Onveranderd	+1,1e ⁻³ ; p=0,9264	+1,1e ⁻³ ; p=0,9264	+1,6e ⁻³ ; p=0,9014
Sulfaat	32,3	+4,1%	43,5	Toename (+2,5%)	+0,842; p=0,0418	+0,841; p=0,0480	+0,399; p=0,0093
Totaal-N	19,3	+1,7%	23,1	Toename (+1,5%)	+0,076; p=0,1985	+0,076; p=0,0152	+0,023; p=0,0669
Micro's in µg/l, met uitzondering van aluminium en ijzer die in mg/l							
Aluminium	0,02	-77%	0,02	Onveranderd ³	+0,001; p=0,3774	+0,001; p=0,2851	+0,001; p=0,3244
Arseen	0,53	-27%	0,41	Onveranderd	-0,005; p=0,1069	-0,005; p=0,0925	-0,005; p=0,0968
Barium	14,4	-2,1%	15,4	Onveranderd	+0,120; p=0,3231	+0,120; p=0,0825	+0,023; p=0,6452
Cadmium	0,12	-38%	0,06	Onveranderd ³	-0,001; p=0,8396	-0,001; p=0,7126	-0,001; p=0,7074

Stof	Start	Week 4	Eind	Verandering	Ongecorrigeerd	Gecorrigeerd	G-locatie D.05
Chroom	1,01	+8,4%	2,01	Toename (+7,0%)	+0,077; p=0,000	+0,077; p=0,000	+0,078; p=0,000
Koper	4,70	-43%	2,60	Afname (-2,9%)	-0,108; p=0,0107	-0,108; p=0,0107	-0,117; p=0,0082
Lood ⁶	0,01	+300%	0,01	Onveranderd	-5,7e ⁻⁴ ; p=0,5746	-5,7e ⁻⁴ ; p=0,5746	-6,8e ⁻⁴ ; p=0,5147
Mangaan	66,3	-46%	22,4	Onveranderd ⁴	-1,91; p=0,5263	-1,91; p=0,2716	-2,0; p=0,2721
Nikkel	3,21	-27%	2,98	Onveranderd ⁴	0,030; p=0,8109	0,030; p=0,6461	0,022; p=0,7486
Strontium	151	+2,3%	167	Toename (+0,7%)	1,06; p=0,1876	1,06; p=0,0404	0,183; p=0,3867
IJzer ⁶	0,02	-62%	0,01	Onveranderd	+6,4e ⁻⁵ ; p=0,8867	+6,4e ⁻⁵ ; p=0,8866	+1,4e ⁻⁵ ; p=0,9747
Zink	6,60	-6,1%	4,1%	Onveranderd ³	-0,158; p=0,3792	-0,158; p=0,3144	-0,165; p=0,3156

Start = gemeten in week 1; Eind = gemeten in week 52; Verandering = verandering op basis van regressieanalyses (REML); Ongecorrigeerd = alle gegevens zoals gerapporteerd; Gecorrigeerd = alle gegevens, maar duidelijke verwisselingen omgewisseld; G-locatie D.05 = gecorrigeerd plus gegevens van locatie D.05 verwijderd (ter controle).

¹ Algemene trend is dalend (DOC:-1,5%/4w), maar door (sterke) schommeling bij locatie B.03 'onveranderd'.

² Algemene trend is dalend (Mg:-0,6%/4w, Na: -0,4%/4w), maar door (sterke) stijging bij locatie D.05 'onveranderd'.

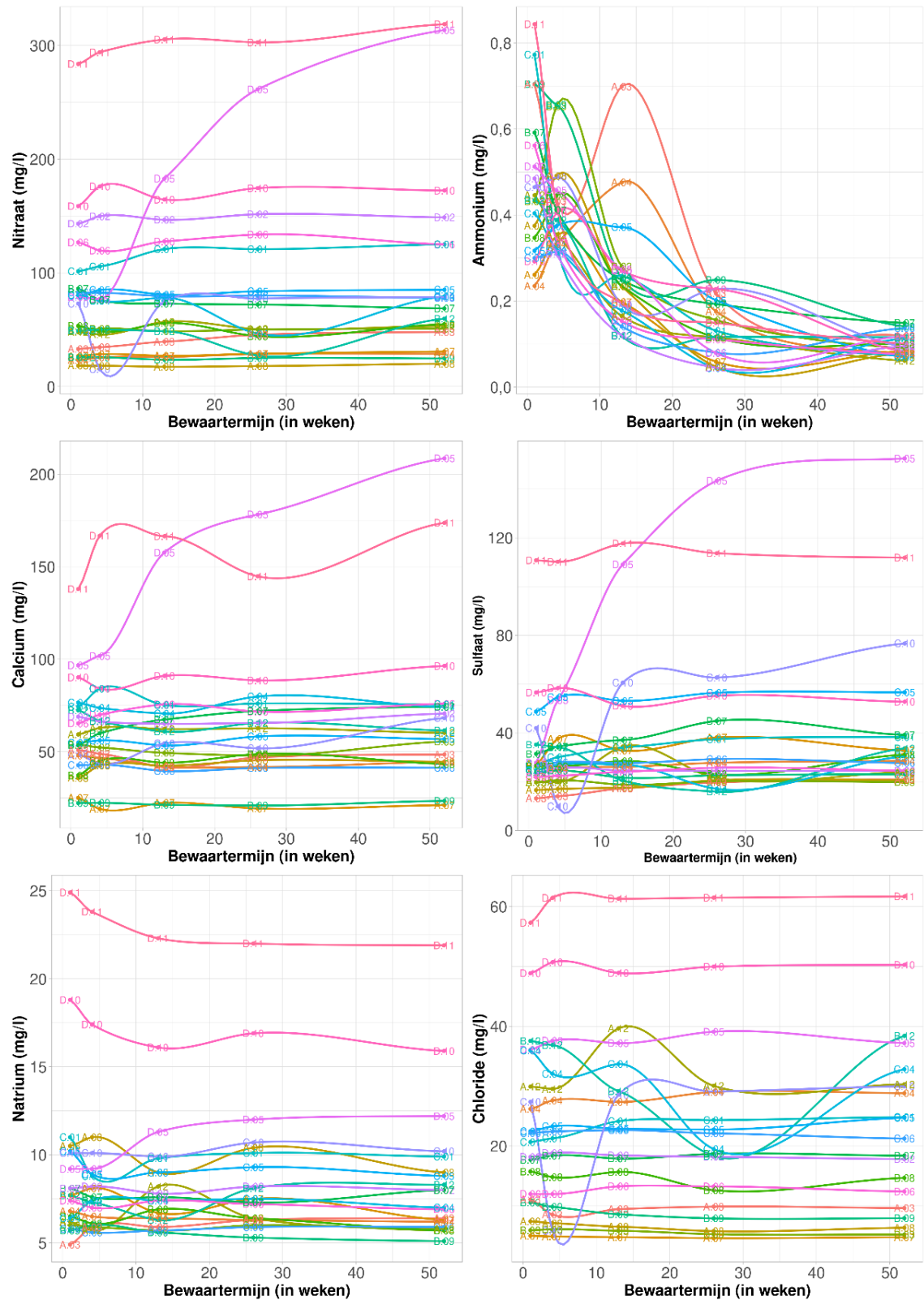
³ Weglaten van locatie D.11 i.p.v. D.05 leidt niet tot andere beoordeling.

⁴ Weglaten van locatie D.11 i.p.v. D.05 leidt tot daling met 4,8%/4w bij Mn en stijging met 5,2%/4w bij Ni.

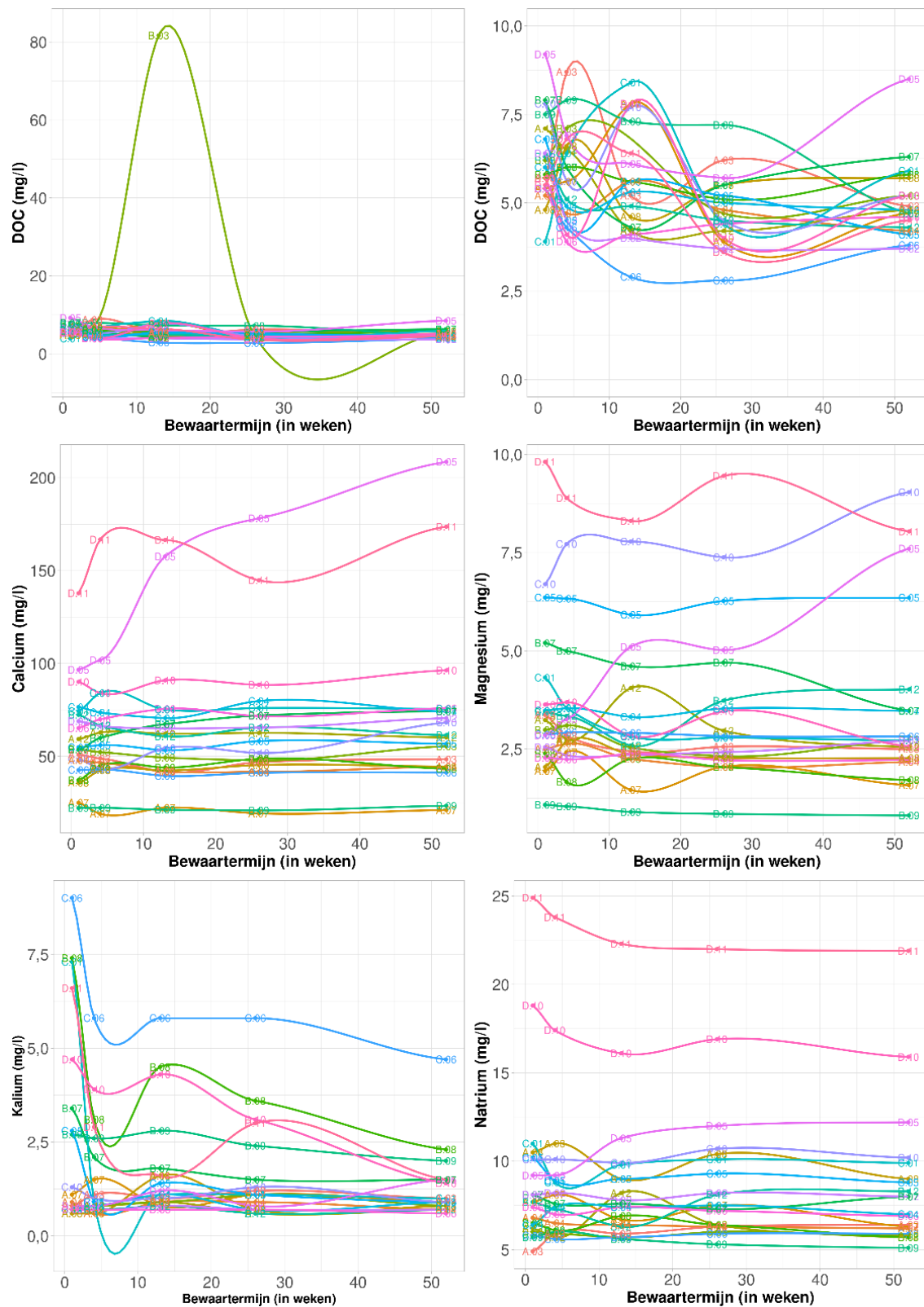
⁵ Berekend als Organisch-N = Totaal-N – Nitraat-N – Ammonium-N.

⁶ Concentraties '*schuin*' zijn lager dan detectiegrens.

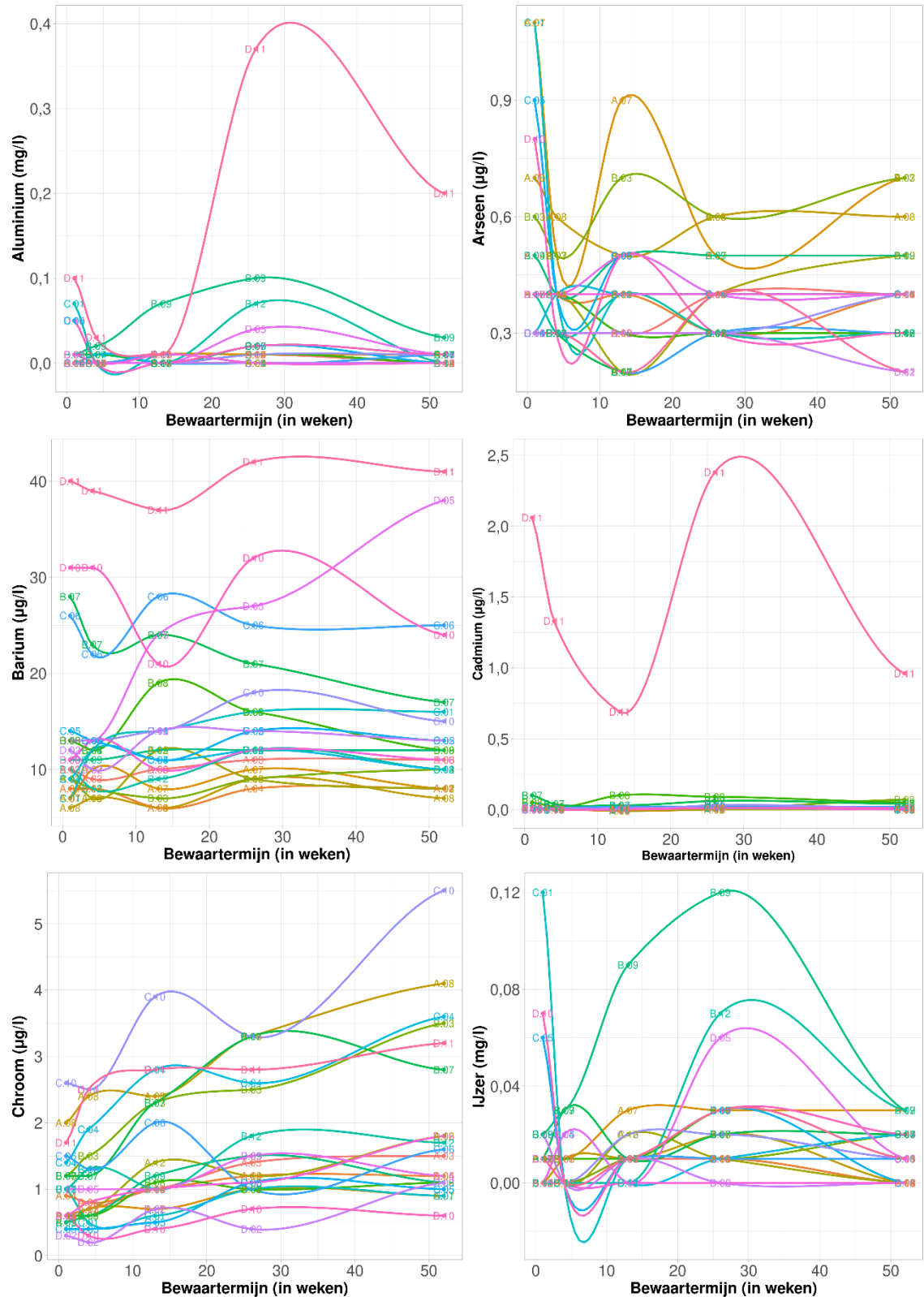
Figuur B3.1 Trend in concentratie van nutriënten (NO_3 , NH_4 , SO_4) en macro-elementen (Ca, Na, Cl) gedurende 52 weken opslag.



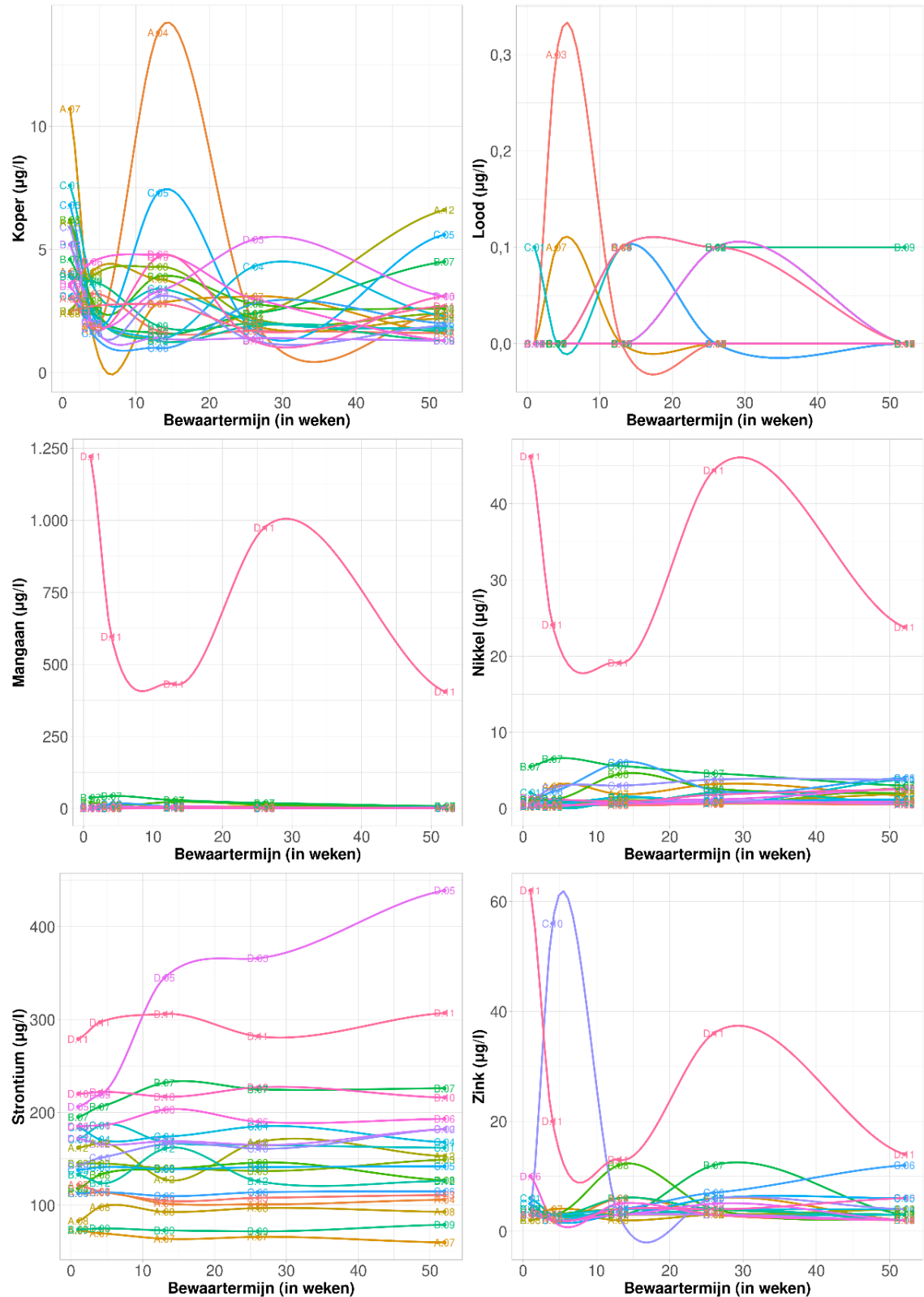
Figuur B3.2 Trend in concentratie van macro-elementen (DOC, Ca, Mg, K, Na) gedurende 52 weken opslag. Voor DOC zowel met als zonder uitschieter B.03.



Figuur B3.3 Trend in concentratie van 6 micro-elementen gedurende 52 weken opslag (Al, As, Ba, Cd, Cr, Fe).

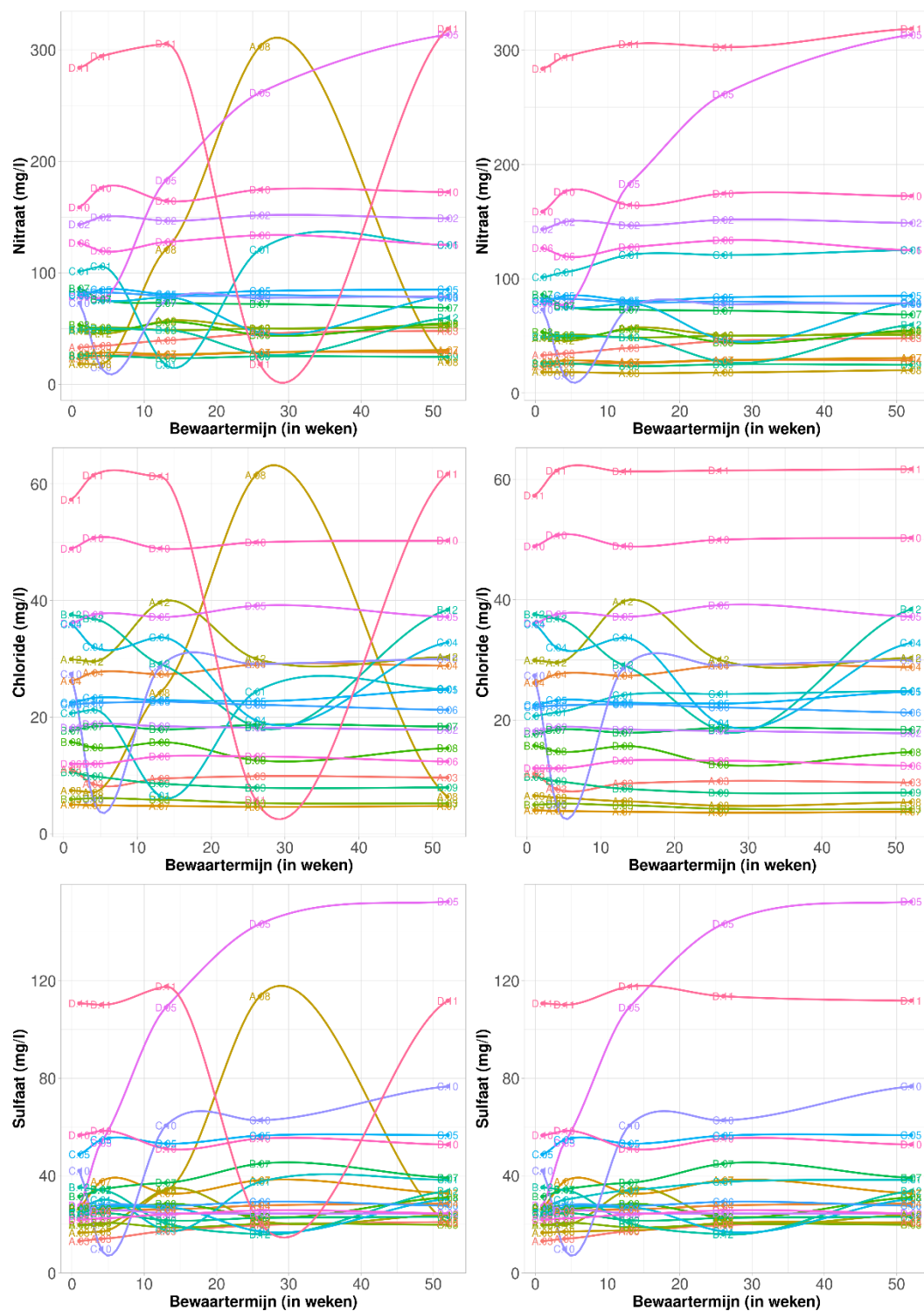


Figuur B3.4 Trend in concentratie van 6 micro-elementen gedurende 52 weken opslag (Cu, Pb, Mn, Ni, Sr, Zn).

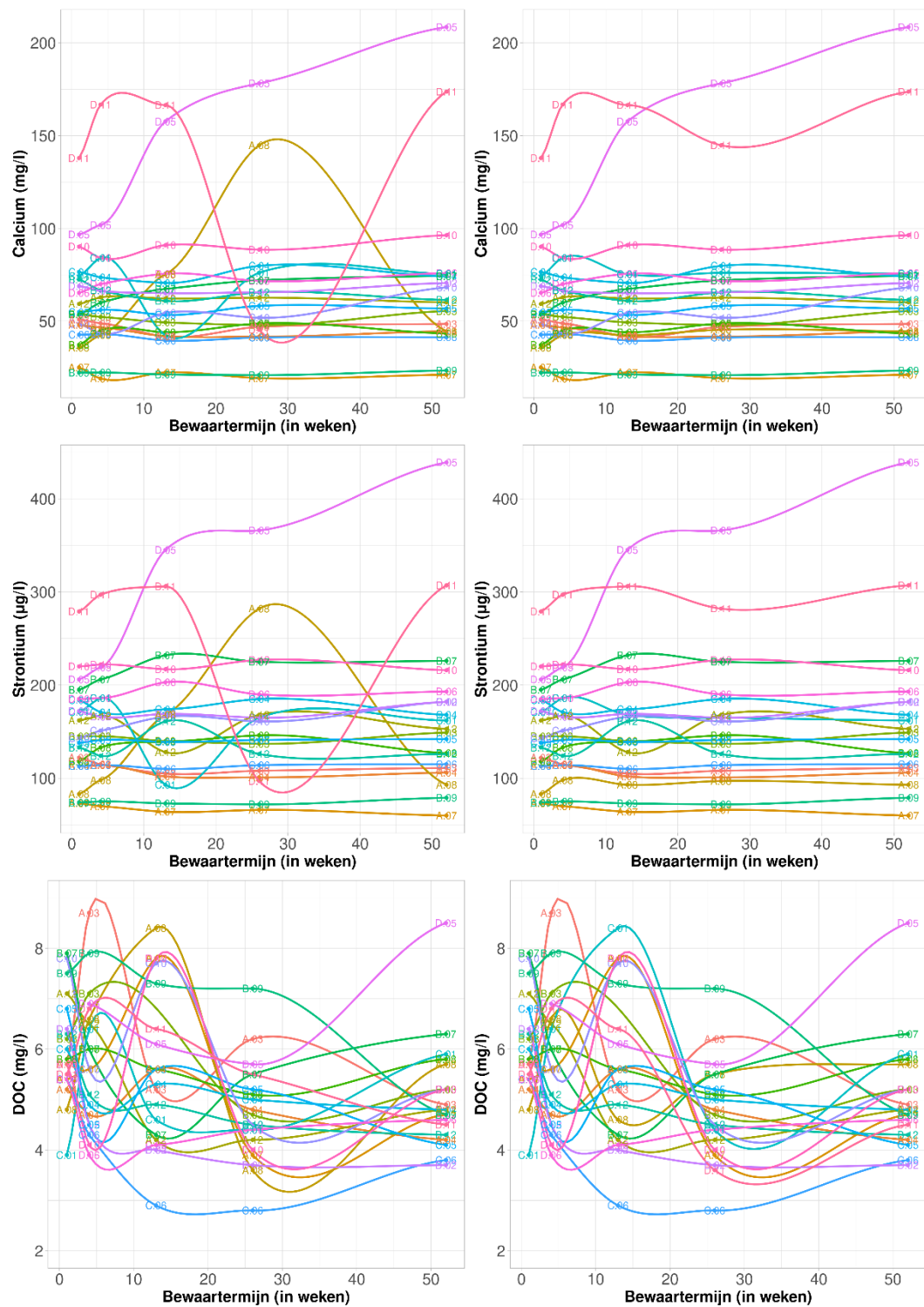


Controle op verwisselingen

Figuur B3.5 Effect van correctie verwisselingen in week 13 (C.01/A.08) en in week 26 (D.11/A.08) op trend in concentratie van nutriënten en macro's (NO_3 , Cl , SO_4). Links ongecorrigeerd, rechterfiguur gecorrigeerd op verwisselingen.



Figuur B3.6 Effect van correctie verwisselingen in week 13 (C.01/A.08) en in week 26 (D.11/A.08) op trend in concentratie van macro's en micro's (Ca, Sr, DOC). Links ongecorrigeerd, rechterfiguur gecorrigeerd op verwisselingen.



Tabel B3.2 Statistische kentallen van de 20 monsters gemeten op 5 verschillende momenten na monstername (na 1, 4, 13, 26 en 52 weken).

Stof/element	Gem.	mediaan	p05	p95	eenheid
ammonium	0,28	0,24	0,07	0,66	mg/l
DOC	6,25	5,35	3,80	7,93	mg/l
chloride	23,1	21,3	5,20	51,0	mg/l
nitraat	87,7	73,0	19,9	284	mg/l
sulfaat	37,9	27,4	17,0	111	mg/l
aluminium	0,02	0,00	0,00	0,07	µg/l
arseen	0,42	0,40	0,20	0,71	µg/l
barium	15,0	12,0	7,00	37,1	mg/l
cadmium	0,09	0,01	0,00	0,13	µg/l
calcium	65,2	58,8	22,2	158	mg/l
chroom	1,46	1,10	0,40	3,31	µg/l
ijzer	0,02	0,01	0,00	0,06	mg/l
kalium	1,79	1,00	0,60	5,80	mg/l
koper	3,17	2,65	1,30	6,61	µg/l
lood	0,02	0,00	0,00	0,10	µg/l
magnesium	3,56	2,84	1,44	8,05	mg/l
mangaan	40,7	2,00	1,00	61,1	mg/l
natrium	8,87	7,55	5,70	19,0	mg/l
nikkel	2,98	1,00	0,30	7,13	µg/l
strontium	159	148	73,0	297	µg/l
zink	5,51	3,00	2,00	13,1	µg/l
Totaal-N	21,1	17,9	5,20	62,7	mg/l
organisch-N	1,04	0,74	0,00	3,19	mg/l

Bijlage 4 Resultaten diepteonderzoek

B4.1 Resultaten binnen bemonsteringstraject

Uit de analyse met de gemengde regressiemodellen blijkt dat alleen bij chloride sprake is van een duidelijke toename van de concentratie met de diepte.

Tabel B4.1 Gemiddelde van ongetransformeerde en log-getransformeerde concentraties per diepteniveau en p-waarde van ANOVA-analyse van verschillen¹.

		Traject				
	Methode	1,0–1,5	1,5–2,0	2,0–2,5	2,5–3,0	p-waarde
Nitraat	Ongetrans.	46 a	55 a	72 a	78 a	0,31
	Log	3,5 a	3,5 a	3,6 a	3,6 a	0,31
Ammonium	Ongetrans.	0,072 a	0,078 a	0,070 a	0,10 a	0,15
	Log	-2,7 a	-2,8 a	-3,2 a	-2,4 a	0,20
Sulfaat	Ongetrans.	30 a	32 a	30 a	32 a	0,90
	Log	3,3 a	3,3 a	3,3 a	3,3 a	0,84
Chloride	Ongetrans.	8,5 a	9,6 ab	9,7 ab	12 b	0,013
	Log	2,0 a	2,1 ab	2,2 ab	2,3 b	0,021
NO ₃ :Cl	Ongetrans.	3,2 a	3,3 a	4,2 a	3,2 a	0,67
	Log	0,99 a	0,87 a	0,84 a	0,70 a	0,38
SO ₄ :Cl	Ongetrans.	1,8 a	1,7 a	1,5 a	1,4 a	0,70
	Log	0,30 a	0,23 a	0,12 a	0,00 a	0,30

¹ Verschil in letters tussen concentraties in een rij geeft aan dat concentraties verschillen. Als een of meer letters hetzelfde zijn, verschillen concentraties niet.

Tabel B4.2 Regressiecoëfficiënten voor ongetransformeerde en log-getransformeerde concentraties; intercept en helling met p-waarde.

	Methode	Intercept	P-waarde	Helling	p-waarde
Nitraat	Ongetrans.	17,7	0,552	0,225	0,060
	Log	3,42	0,000	6,85e ⁻⁴	0,446
Ammonium	Ongetrans.	0,049	0,0136	1,54e ⁻⁴	0,105
	Log	-3,05	0,000	1,40e ⁻³	0,547
Sulfaat	Ongetrans.	29,3	0,000	7,40e ⁻³	0,929
	Log	3,22	0,000	4,14e ⁻⁴	0,547
Chloride	Ongetrans.	6,03	0,001	0,0191	0,002
	Log	1,66	0,000	7,40e ⁻⁴	0,002
NO ₃ :Cl	Ongetrans.	3,13	0,036	1,67e ⁻³	0,785
	Log	1,21	0,000	1,79e ⁻³	0,084
SO ₄ :Cl	Ongetrans.	2,09	0,000	-2,39e ⁻³	0,231
	Log	0,567	0,038	-2,03e ⁻³	0,053

B4.2 Resultaten buiten bemonsteringstraject

Tabel B4.3 Gemiddelde van ongetransformeerde en log-getransformeerde concentraties per diepteniveau en p-waarde van ANOVA-analyse van verschillen¹.

		Traject			
	Methode	330-350	430-450	530-550	p-waarde
Nitraat	Ongetrans.	94 a	92 a	86 a	0,92
	Log	3,7 a	3,8 a	3,8 a	0,81
Ammonium	Ongetrans.	0,13 a	0,14 a	0,12 a	0,69
	Log	-2,5 a	-2,4 a	-2,4 a	0,70
Sulfaat	Ongetrans.	69 a	50 a	35 a	0,06
	Log	3,4 a	3,4 a	3,4 a	0,83
Chloride	Ongetrans.	23 a	29 a	30 a	0,04
	Log	2,7 a	2,9 a	2,9 a	0,20
NO ₃ :Cl	Ongetrans.	2,6 a	2,0 a	2,3 a	0,20
	Log	0,53 a	0,40 a	0,23 a	0,19
SO ₄ :Cl	Ongetrans.	1,4 a	0,87 a	0,85 a	0,30
	Log	-0,28 a	-0,45 a	-0,56 a	0,35

¹ Verschil in letters tussen concentraties in een rij geeft aan dat concentraties verschillen. Als een of meer letters hetzelfde zijn, verschillen concentraties niet.

B4.4 Resultaten vergelijking bemonsteringsdiepte

Nitraat, sulfaat en chloride

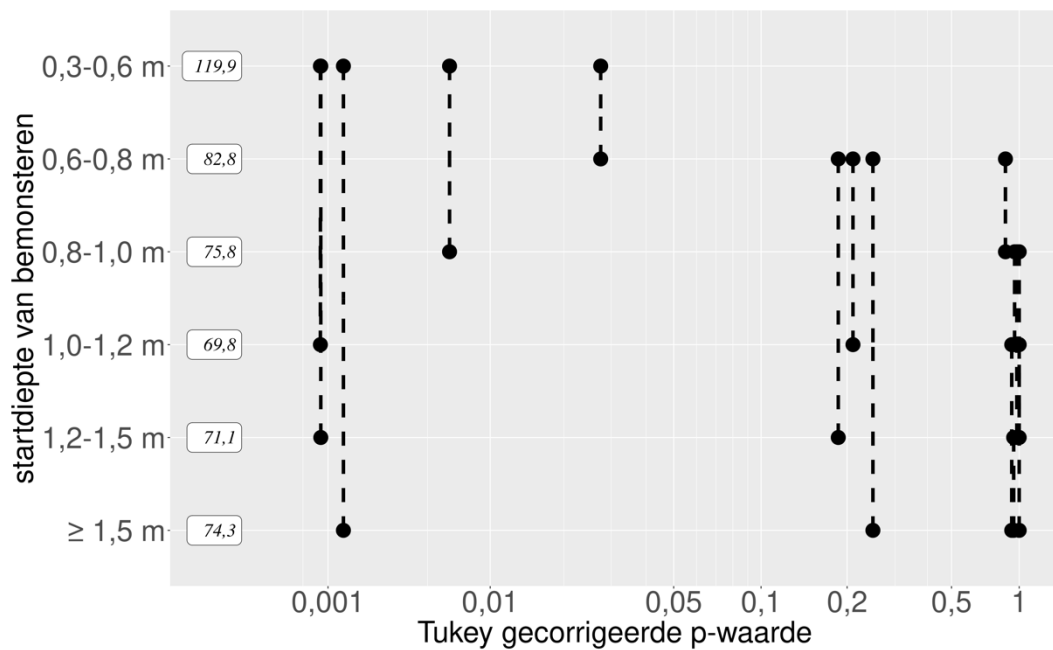
Tabel B4.4 Aantal individuele nitraat- sulfaat- en chloridemetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

Jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	21	16	12	16	20	531
2007	5	25	20	27	109	600
2008	7	30	5	13	47	714
2009	3	20	21	8	60	736
2010	5	37	13	21	54	689
2011	1	16	7	9	40	683
2012	2	24	11	26	21	706
2013	2	30	18	16	20	700
2014	6	38	16	16	21	710
2015	1	24	6	16	33	656
2016	2	38	17	31	27	686
2017	1	50	32	23	41	612
2018	1	19	10	22	30	659
2019		44	10	22	29	838
2020		43	7	20	36	826
2021		42	41	28	20	620
Totaal	57	496	246	314	608	10.966

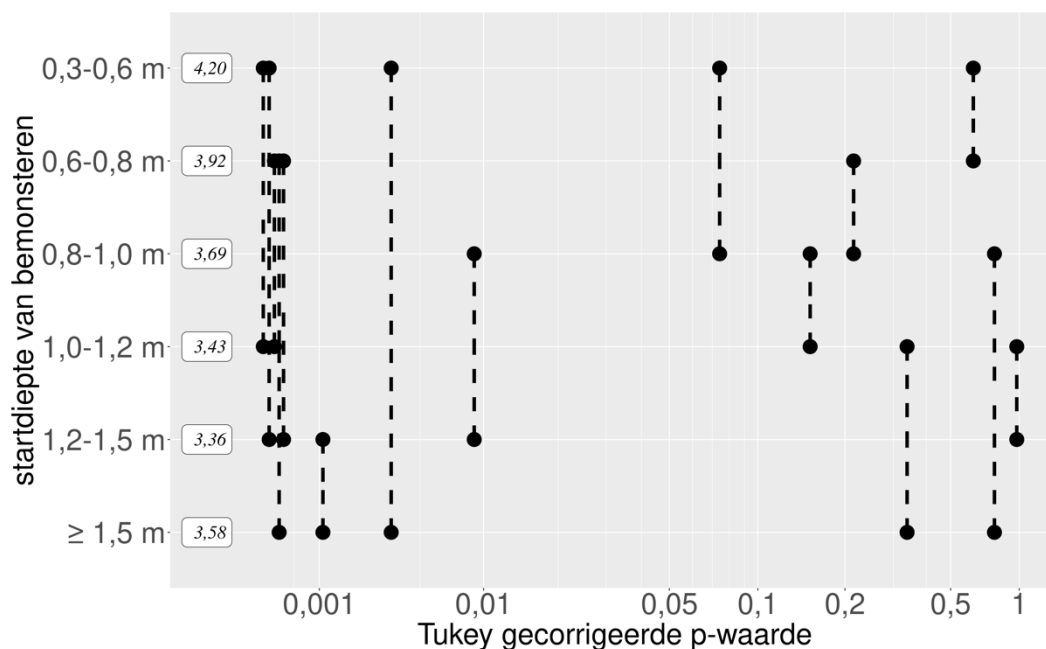
Tabel B4.5 Gemiddelde van individuele nitraatmetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

Jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	61	118	92	64	109	104
2007	41	65	75	105	73	93
2008	104	34	25	55	98	82
2009	352	88	45	71	60	79
2010	52	80	33	46	82	74
2011	238	41	56	43	80	75
2012	32	50	72	79	85	71
2013	225	97	91	57	121	73
2014	109	76	35	54	93	66
2015	24	80	55	84	84	58
2016	75	70	89	52	34	50
2017	173	68	94	76	77	55
2018	590	126	88	114	105	67
2019		91	72	86	129	75
2020		116	127	128	125	80
2021		73	43	74	63	76

Figuur B4.1 Verschillen in (ongetransformeerde) nitraatconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



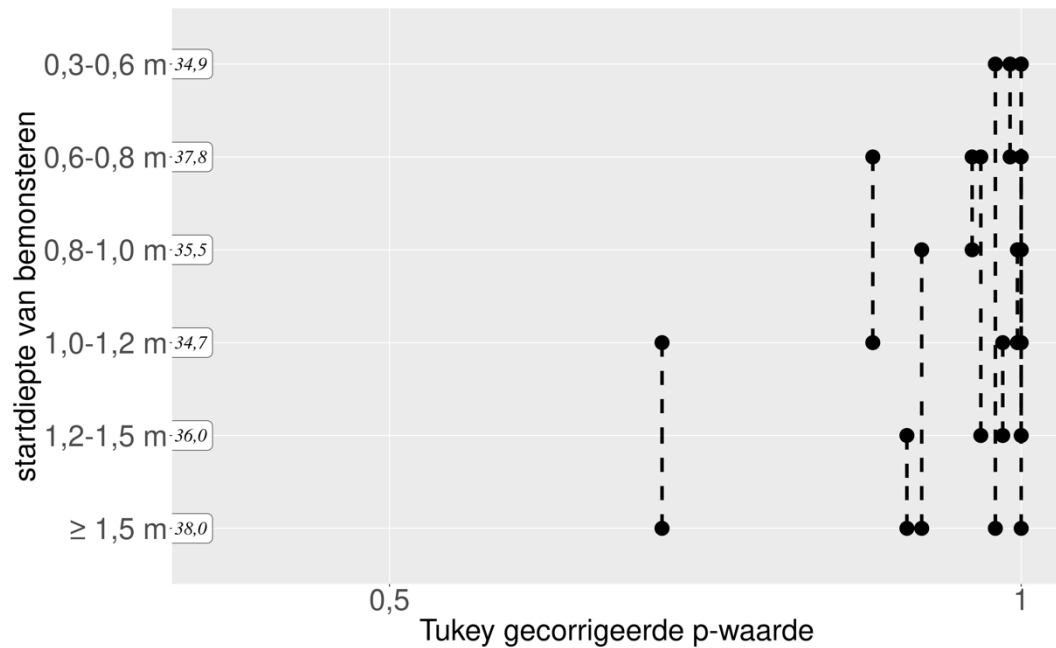
Figuur B4.2 Verschillen in log-getransformeerde nitraatconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



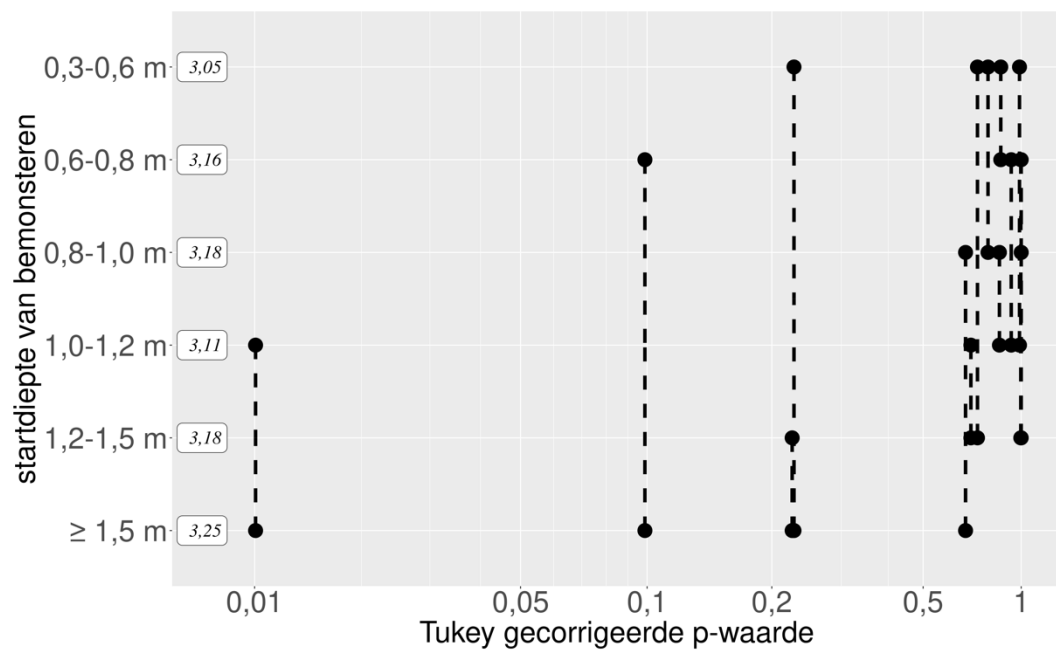
Tabel B4.6 Gemiddelde van individuele sulfaatmetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

Jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	26	27	21	21	29	34
2007	13	23	22	56	28	40
2008	23	18	42	16	73	39
2009	35	26	19	15	30	36
2010	14	30	26	32	38	32
2011	11	19	14	23	28	36
2012	4	23	25	41	40	30
2013	12	32	53	19	140	33
2014	31	30	29	37	42	33
2015	5	26	53	38	34	38
2016	19	34	30	47	27	27
2017	20	47	42	26	38	28
2018	32	26	25	38	37	32
2019		46	39	57	69	36
2020		54	27	61	46	39
2021		31	31	33	50	34

Figuur B4.3 Verschillen in (ongetransformeerde) sulfaatconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



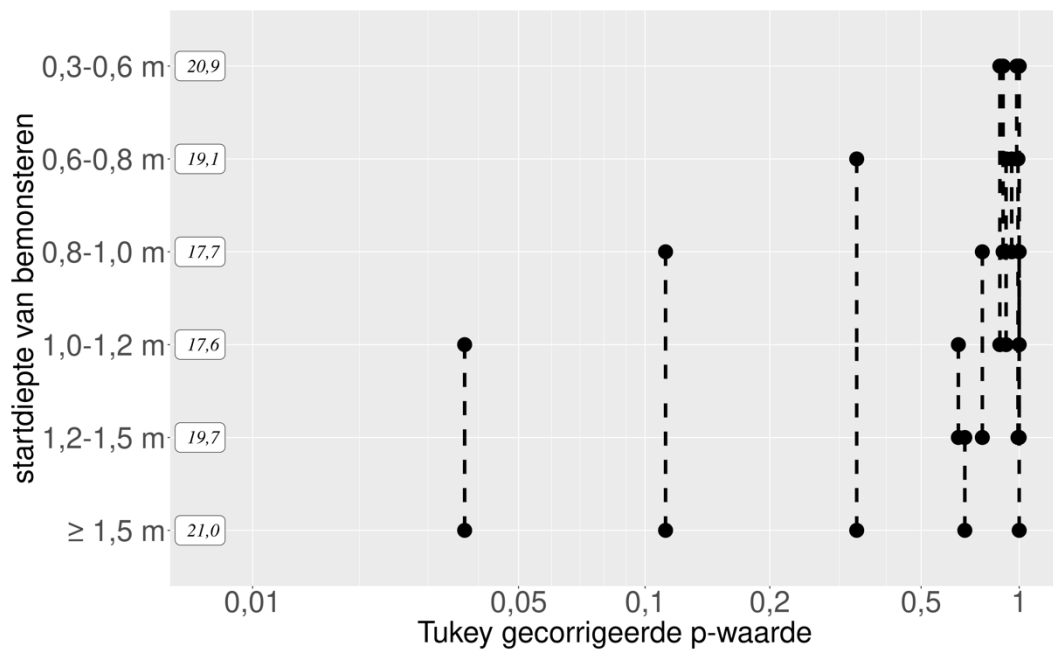
Figuur B4.4 Verschillen in log-getransformeerde sulfaatconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



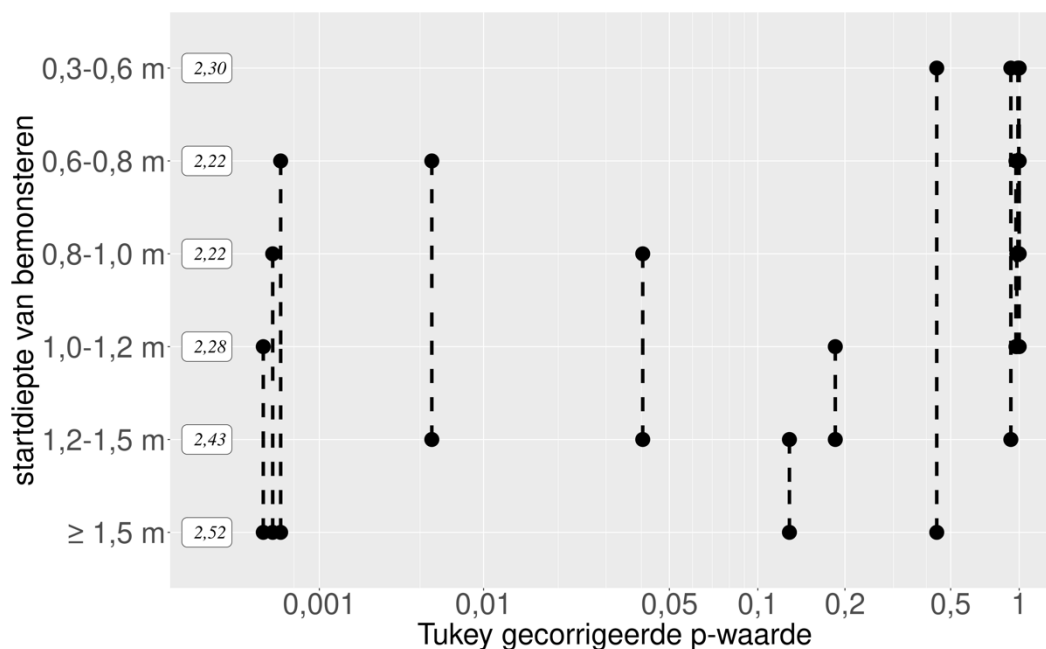
Tabel B4.7 Gemiddelde van individuele chloridemetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

Jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	16	22	12	16	22	24
2007	3	10	13	15	15	24
2008	12	5	10	10	18	21
2009	75	17	6	16	14	21
2010	11	9	7	11	18	20
2011	47	4	11	9	18	20
2012	6	7	7	16	17	18
2013	7	18	17	12	23	20
2014	6	20	9	10	22	21
2015	5	15	8	17	25	19
2016	8	16	22	15	12	19
2017	6	20	23	22	22	20
2018	62	10	5	23	27	23
2019		20	10	17	28	27
2020		21	25	26	36	27
2021		12	15	18	21	23

Figuur B4.5 Verschillen in (ongetransformeerde) chlorideconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



Figuur B4.6 Verschillen in log-getransformeerde chlorideconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



Ammonium

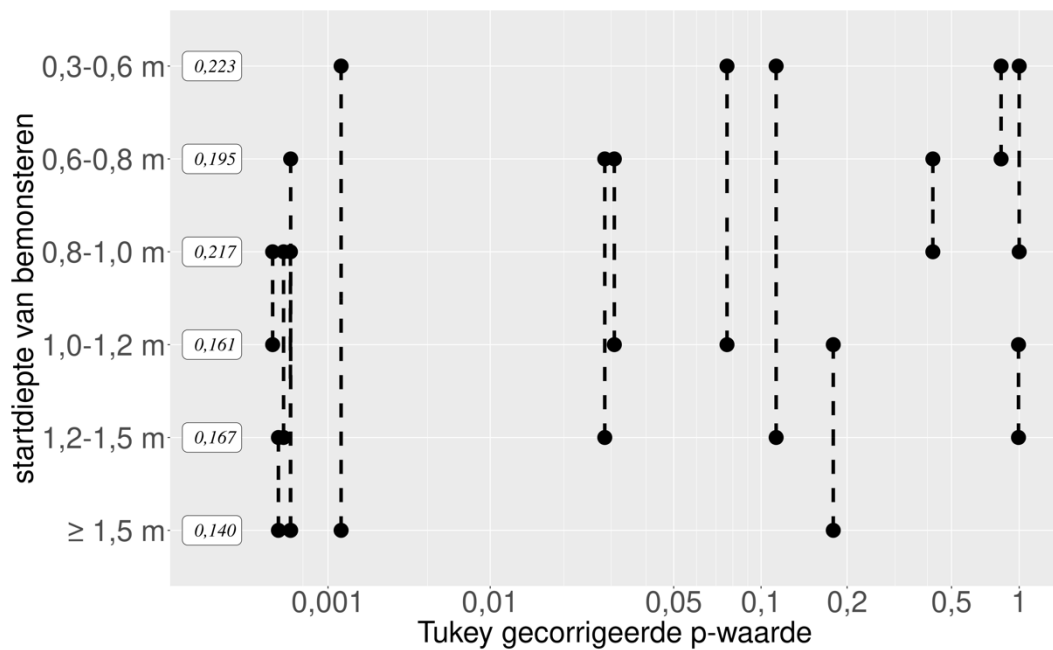
Tabel B4.8 Aantal individuele ammoniummetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

Jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	21	16	12	17	21	532
2007	5	24	20	27	108	597
2008	7	30	5	13	46	712
2009	3	19	20	7	60	730
2010	5	34	13	20	52	687
2011	1	14	7	7	41	683
2012	1	23	10	24	20	702
2013	1	29	18	14	19	693
2014	6	35	14	14	21	707
2015	1	25	5	18	35	655
2016	1	34	15	30	26	682
2017	1	46	29	23	42	610
2018	1	19	10	22	30	658
2019		40	11	21	28	830
2020		34	5	18	31	636
2021		39	38	28	19	612
Totaal	54	461	232	303	599	10.726

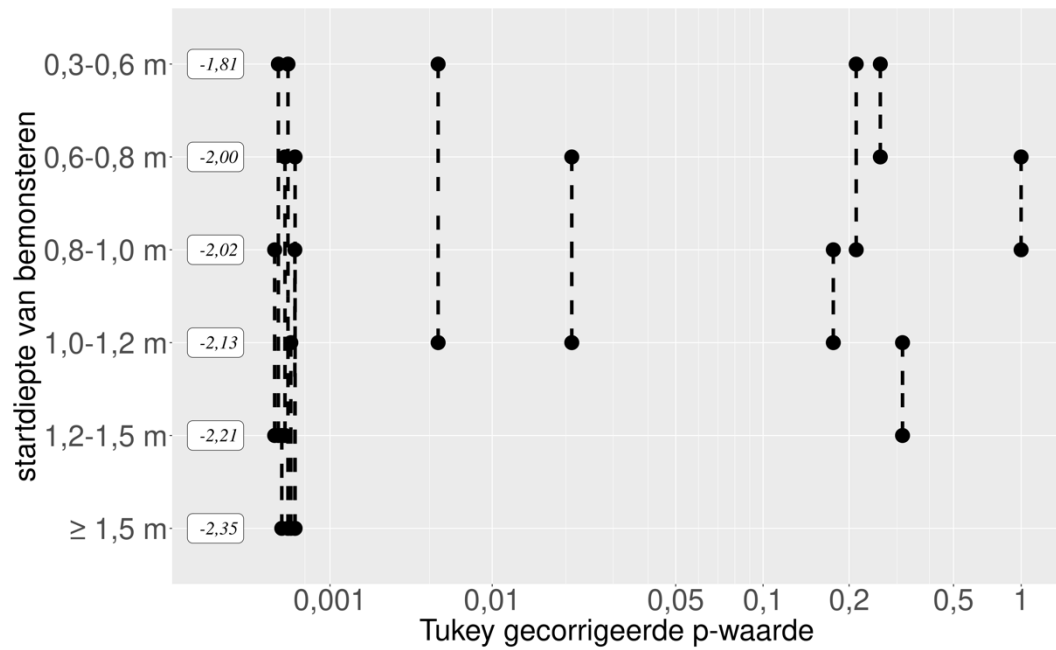
Tabel B4.9 Gemiddelde van individuele ammoniummetingen per jaar en startdieptetraject van bemonsteren.

jaar	0,3-0,6 m	0,6-0,8 m	0,8-1,0 m	1,0-1,2 m	1,2-1,5 m	≥1,5 m
2006	0,07	0,13	0,35	0,07	0,1	0,11
2007	0,22	0,32	0,2	0,14	0,13	0,22
2008	0,33	0,25	0,68	0,2	0,28	0,16
2009	0,22	0,2	0,24	0,12	0,16	0,13
2010	0,19	0,2	0,13	0,13	0,13	0,11
2011	0,11	0,37	0,15	0,19	0,16	0,21
2012	0,34	0,21	0,18	0,2	0,18	0,14
2013	0,11	0,17	0,18	0,16	0,17	0,11
2014	0,63	0,33	0,22	0,17	0,15	0,16
2015	0,1	0,19	0,18	0,18	0,19	0,13
2016	0,24	0,14	0,14	0,13	0,18	0,11
2017	0,19	0,14	0,3	0,15	0,11	0,08
2018	0,06	0,23	1,09	0,18	0,11	0,09
2019		0,15	0,16	0,13	0,16	0,09
2020		0,14	0,17	0,22	0,33	0,15
2021		0,29	0,24	0,27	0,19	0,16

Figuur B4.7 Verschillen in (ongetransformeerde) ammoniumconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



Figuur B4.8 Verschillen in log-getransformeerde ammoniumconcentraties (mg/l) tussen startdiepte van bemonsteren en significantie (Tukey gecorrigeerde p-waarden).



Bijlage 5 Schatting van het potentieel effect van anionexclusie op de gemeten nitraatconcentratie

Dit is Bijlage 1 uit het CDM-advies uit 2016

Conclusie

Het verschil tussen de gemeten nitraatconcentratie in het centrifuge-extract en de concentratie in het schudextract is volledig te verklaren met de aanwezigheid van een anionvrije zone in het poriewater. Hier is uitgegaan van een voorzichtige schatting voor zowel de grootte van het specifiek oppervlak (reactief oppervlak) in de lössmonsters als voor de dikte van de anionvrijezone in het poriewater.

Inleiding

Anionexclusie is het proces waarbij anionen worden afgestoten door de negatief geladen klei- en organische stofdeeltjes in de wanden van poriën in bodemdeeltjes. Hierdoor is de nitraatconcentratie veel lager in de waterlaag nabij de wanden van de poriën dan in het niet-beïnvloede bodemvocht.

Een recent gepubliceerde kolomstudie van Allred et al. (2015), waarbij monsters uit de bouwvoor van een leemgrond werden gebruikt, laat zien dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht (schudextractie) 12-19% lager was dan de concentratie in het water dat werd toegevoegd. Dit wil zeggen dat 12-19% van het bodemvocht niet mee deed aan het transport. Het houdt omgekeerd in dat de concentratie in het stromende water 14-24% hoger was dan in de concentratie in het totale vocht in een bodemlaag.

Anionexclusie zou voor zowel nitraat als chloride een verklaring kunnen zijn voor de hogere concentraties in het centrifuge-extract in het onderzoek van RIVM (Fraters, in voorbereiding).

Aanpak

De hoeveelheid nitraat in het bodemvocht (poriewater) van lössmonsters is berekend op twee manieren, met de centrifuge- en met de extractiecijfers. Als deze hoeveelheden nagenoeg gelijk zijn, kan anionexclusie het verschil in nitraat tussen de twee extractiemethoden verklaren.

De totale hoeveelheid aanwezig nitraat kan met de schudmethode eenvoudig worden berekend; dit is de nitraatconcentratie maal de totale hoeveelheid bodemvocht in het monster; zie vergelijking [1]. Voor de centrifugemethode moet de concentratie vermenigvuldigd worden met de hoeveelheid vocht betrokken bij het transport. Deze hoeveelheid is het verschil tussen de totale hoeveelheid vocht en de hoeveelheid in de anionvrije zone; zie vergelijking [2].

$$[1] \quad M_{\text{NO}_3, \text{schud}} = V_{\text{vocht, totaal}} * C_{\text{NO}_3, \text{schud}}$$

$$[2] \quad M_{\text{NO}_3, \text{centr}} = (V_{\text{vocht, totaal}} - V_{\text{vocht, ex}}) * C_{\text{NO}_3, \text{centr}}$$

M = hoeveelheid, V = volume en C = concentratie

De hoeveelheid vocht in de anionvrije zone ($V_{\text{vocht,ex}}$) is te berekenen door het specifiek oppervlak voor de bodemdeeltjes in het lössmonster ($A_{s,\text{löss}}$) te vermenigvuldigen met de dikte van de anionvrijezone ($d_{\text{ex,a}}$):

$$[3] \quad V_{\text{vocht,ex}} = A_{s,\text{löss}} * d_{\text{ex,a}}$$

Voor $A_{s,\text{löss}}$ en $d_{\text{ex,a}}$ moet op basis van beschikbare gegevens een schatting worden gemaakt. In deze benadering is de invloed van de aanwezig organische stof verwaarloosd. In principe draagt organische stof bij aan de hoeveelheid specifiek oppervlak.

Berekening specifiek oppervlak lössmonsters

Het specifiek oppervlak van een lössmonster is te berekenen door het lutumgehalte (f_{lutum}) te vermenigvuldigen met het specifiek oppervlak van de lutumdeeltjes ($A_{s,\text{lutum}}$) rekening houdend met dat $A_{s,\text{lutum}}$ afhankelijk is van het type lutumdeeltjes. $A_{s,\text{lutum}}$ is de som van de producten van het specifiek oppervlak van elk van de verschillende typen ($A_{s,i}$) en de fractie van die typen in de lutumfractie (f_i) (zie vergelijking 4).

$$[4] \quad A_{s,\text{löss}} = f_{\text{lutum}} * \sum_{i=1}^{i=n} (A_{s,i} * f_i)$$

Er kunnen grote verschillen zijn in het specifiek oppervlak van hetzelfde type lutumdeeltjes. Daarom is er een schatting gemaakt van een minimum en maximum $A_{s,\text{lutum}}$ (Tabel B2.1). De berekende minimum en maximum waarden voor lutum in lössgronden van 87-210 m²/g komen goed overeen met de waarde gegeven in Bolt en Bruggenwert (1978, blz. 52) van 100 m²/g en de waarde genoemd door Hiemstra (pers. mededeling) van 100 tot maximaal 200 m²/g.

Voor de vier locaties in het RIVM-onderzoek (Fraters, in voorbereiding) varieerde het lutumgehalte van 15,6 tot 22,1%, met een gemiddelde waarde van 19,7%. Rekening houdend met de verschillen in $A_{s,\text{lutum}}$ (van 87-210 m²/g) varieert $A_{s,\text{löss}}$ dan van 17 tot 41 m²/g bij een lutumgehalte van 19,7%.

Tabel B5.1 Berekening van specifiek oppervlak (m^2/g) lutumfractie in löss.

Mineraal	Specifiek oppervlak		Fractie	Aandeel in totaal $A_{s,lutum}$	
	Minimum	Maximum		Minimum	Maximum
Kaolinit	5	40	0,18	0,9	7,2
Illiet	10	100	0,42 ^b	4,2	42,3
Chloriet	10	55	0,03	0,3	1,9
Vermiculiet	760	760	0,10 ^b	77,0	77,0
Smectiet	40	800		0,0	0,0
Montmorilloniet	40 ^a	800 ^a	0,10 ^b	4,1	81,1
Veldspaten	0	0	0,05	0,0	0,0
Kwarts	0	0	0,11	0,0	0,0
Totaal				86,5	209,5

a Waarde van smectiet aangehouden; andere bron (Assink en Van den Brink, 1986, blz. 21) geven voor montmorilloniet 600-700 m^2/g ; verder voor kaolinit 150 m^2/g , voor illiet 300-400 m^2/g , en voor kwarts <0,04 m^2/g .

b De fractie 'regular and irregular stratification's of illite, vermiculite and montmorillonite' is evenredig verdeeld over de drie genoemde kleimineralen.

Bron specifiek oppervlak: Tabel 21.20 in Huang et al. (2012).

Bron mineraalfractionen: Tabel III in Van der Salm (2001).

Berekening dikte anionvrije zone

De dikte van de anionvrije zone (d_{ex}) is omgekeerd evenredig met de concentratie (C_0) in het 'normale' bodemvocht (buiten de diffuse dubbellaag) en is tevens afhankelijk van de valentie van de kationen en anion in de oplossing uitgedrukt in een Q_a -waarde (zie vergelijking 5; afkomstig uit Bolt, 1982, blz. 239, vergelijking 7.8).

$$[5] \quad d_{ex,a} = \frac{Q_a}{\sqrt{\beta \cdot C_0}} - \delta$$

Q_a : Ongeveer 80% van de oplossing uit tweewaardig kation te bestaan (Ca, Mg en Mn) en verder uit eenwaardige ionen (K, Na en NH_4); de concentraties aan Al en Fe zijn verwaarloosbaar, evenals van de concentraties spoorelementen (LMM, data lössregio periode 2011-2014). Bijna 90% van de anionen is eenwaardig (NO_3 , Cl en HCO_3 ; de laatste is berekend) en ruim 10% tweewaardig (SO_4). Op basis hiervan kan uit Bolt (1982, blz. 237, Tabel 7.1) de waarde voor Q_a worden geschat op ongeveer 1,10.

B: De waarde voor β ligt min of meer vast en bedraagt $1,07 \cdot 10^{19}$ m/kmol bij 15 °C (Bolt, blz. 2, vergelijking 1.5).

C_0 : Voor de concentratie in de bodemoplossing is de gangbare waarde van 0,01 eq per liter aangehouden. De concentratie in LMM-monsters was gemiddeld lager (0,004 eq per liter). Een lagere concentratie betekent een grotere dikte van de anionvrije zone.

δ : Voor de meest gangbare bodems kan voor δ een waarde van 2 tot 4 Å worden aangehouden (Bolt, 1982, blz. 239) ofwel $(2-4) \cdot 10^{-10}$ m.

$d_{ex,a}$ is in de orde van grootte van 30-32 Å bij de hierboven gegeven waarden. Dit komt redelijk overeen met de waarden genoemd in Bolt en Bruggenwert (1978, blz. 52) van 20-200 Å. Opgemerkt zij dat bij de C_0 van 0,02 eq per liter, $d_{ex,a}$ varieert van 20-22 Å en bij een C_0 van 0,005 eq per liter van 44-46 Å.

Berekening watervolume in anionvrije zone

De hoeveelheid bodemvocht in de anionvrije zone is te berekenen met vergelijking 3. We hebben twee waarden voor het specifiek oppervlak van löss (17 en 41 m²/g) en twee waarden voor de dikte van de anionvrije zone (30-32 Å). De relatief conservatieve schatting (17 m²/g en 30 Å) levert een hoeveelheid in de anionvrije zone op van 0,05 dm³ water/kg grond. Dat wil zeggen dat bij een gewichtsvochtgehalte van 17% (resultaat uit vergelijkend onderzoek DSG-LMM) bijna 30% van het bodemvocht in de anionvrije zone zit.

Vergelijking hoeveelheid nitraat DSG- en LMM-methode

De recentelijk uitgevoerde vergelijking van de DSG- en LMM-methode gaf een gemiddelde nitraatconcentratie van 68 mg per liter voor de DSG-methode en 92 mg per liter voor de LMM-methode (Fraters, in voorbereiding). De concentratie is bij de LMM-methode ca. 35% hoger dan de DSG-methode. Het gemiddelde vochtgehalte was 17% (0,17 liter per kg).

Het verschil in de hoeveelheid nitraat, berekent met vergelijking 1 en 2, is echter verwaarloosbaar:

- met de DSG-methode wordt 12 mg/kg nitraat gevonden (68 mg per liter * 0,17 liter per kg),
- met de LMM-methode 11 mg/kg (92 mg per liter * (0,17-0,05) liter per kg).

Opgemerkt zij dat de hoeveelheid nitraat berekent met de LMM-methode kleiner zou zijn geweest als niet de relatief conservatieve waarde voor de hoeveelheid vocht in de anionvrije zone zou zijn gebruikt.

Bijlage 6 Protocol doorstroomexperimenten

Het voorgestelde protocol voor het uitvoeren van de doorstroomexperimenten is als volgt:

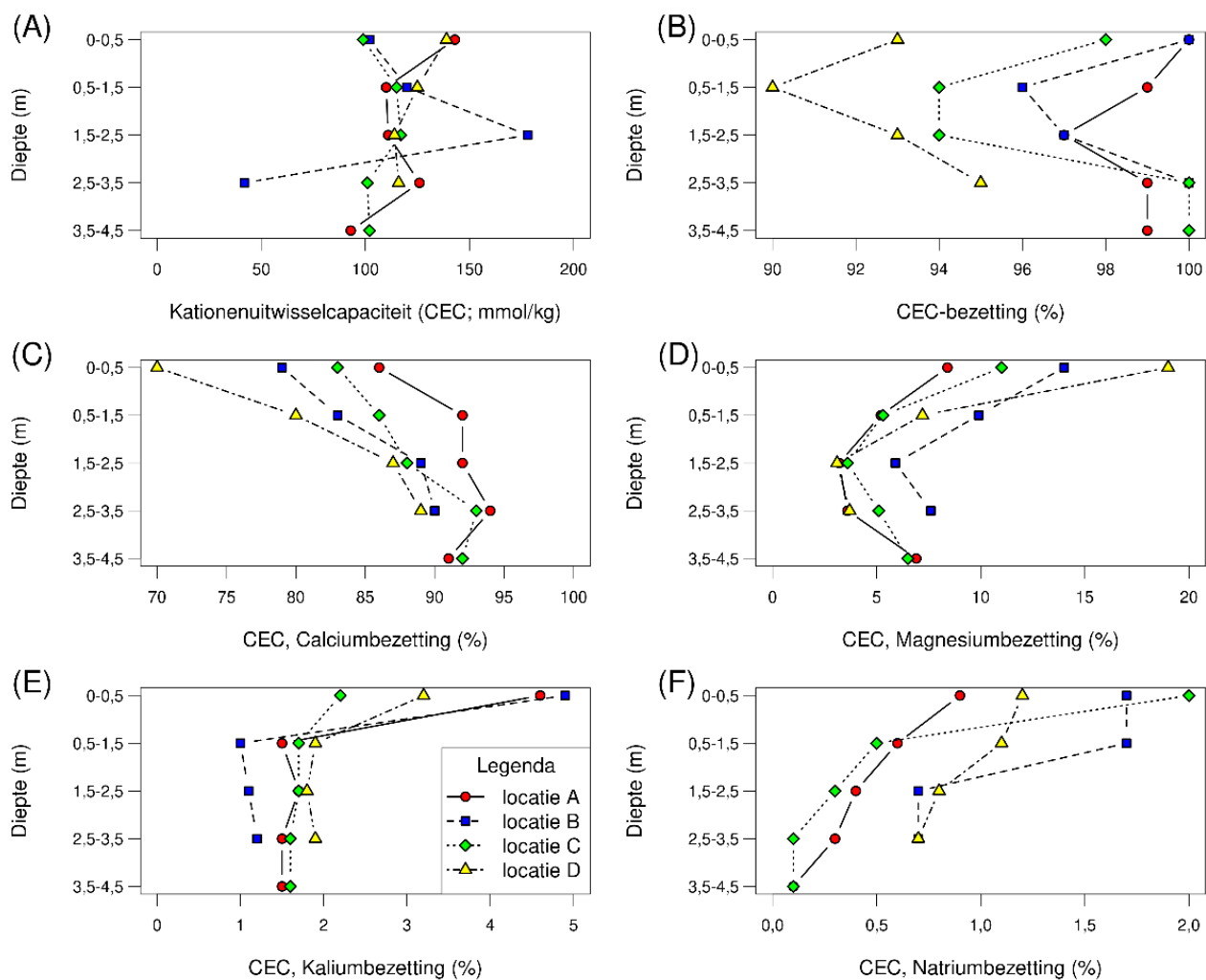
1. Haal het monster de middag voorafgaand aan de analyse uit de koeling en laat het monster op kamertemperatuur komen.
2. Schud het monster, zodat het vocht in de glazen pot in het monster wordt opgenomen.
3. Beoordeel visueel of het monsters permeabel genoeg is, of dat er 20% kwarts toegevoegd moet worden. Noteer dit in het labjournaal!
4. Haal minimaal 40 gram uit de glazen pot en homogeniseer met een keramische spatel gedurende 30–60 seconden. Indien gewenst, voeg 8 gram kwarts toe aan het monster en homogeniseer. Verwijder eventuele kiezels/ schelpen uit het monster, noteer dit als opmerking in het laboverzicht.
5. Tarreer de weegschaal (nauwkeurigheid 0,0001 g), weeg de buis+ beide koppelstukken en noteer. Noteer op de kolom dat het monster gebruikt zal worden voor regen/demiwaterdoorstroming.
6. Vul de kolom met 2,75–3gram löss (eventueel +kwarts). Indien noodzakelijk, druk het materiaal aan met een buis, weeg (nauwkeurigheid 0,0001 g) de gevulde kolom af en noteer.
7. Tarreer de weegschaal (nauwkeurigheid 0,0001 g), weeg de buis+ beide koppelstukken en noteer. Noteer op de kolom dat het monster gebruikt zal worden voor 1 g/l Na_2CO_3 -doorstroming.
8. Vul de tweede kolom met 2,75 –3 gram löss(eventueel +kwarts). Indien noodzakelijk, druk het materiaal aan met een buis, weeg (nauwkeurigheid 0,0001 g) de gevulde kolom af en noteer. Zorg ervoor dat de massa's van beide kolommen niet meer dan 5% afwijken.
9. Plaats het restmateriaal in een aluminiumbak en weeg de massa op 0,0001 g nauwkeurig af en noteer. Plaats vervolgens de aluminiumbak gedurende de nacht bij 105 °C. en weeg daarna.
10. Plaats beide kolommen in de spuitpompstelling, controleer of de kleppen zo gepositioneerd zijn dat er geen vloeistof in de kolommen kan komen en dat de eluaatvloeistof aangezogen wordt tijdens het vullen.
11. Doorspoel de spuiten 3x met demi/regenwater, dan wel de 1 g/l Na_2CO_3 -oplossing, doorspoel de spuiten met 10 ml/min, schakel de kleppen elke keer zo dat het afval in de daarvoor bestemde vaten komt en het aanzuigen uit de eluaatvloeistof komt (dit moet handmatig!!).
12. Open de klep naar de kolom, zet het debiet op 100 µl/min. Noteer het moment van starten. Plaats de eppies met inzetstukjes onder de uitlaat van de kolom.
13. Noteer het moment waarop de eerste druppel door de kolom heen komt (~5–7 minuten)
14. Wissel de eppies elke 2,5 minuten door. Dit zou moeten resulteren in ~250 µl. Markeer alle eppies met een unieke code.
15. Zet na 15 minuten (noteer het tijdstip) de pomp stil, spoel zowel de spuit als de slangen minimaal 3x door met de volgende

- oplossing (+KNO₃=100ppm), met 10 ml/min. PAS OP!! Zorg ervoor dat deze vloeistof niet over de kolom gaat, maar in het afvalvat terechtkomt. Breng na 3x spoelen het debiet terug naar 100µl/min en open de klep naar de kolom. Noteer het tijdstip.
16. Wissel de eppies elke 2,5 minuten door. Dit zou moeten resulteren in ~250 µl. Markeer alle eppies met een unieke code.
 17. Zet na 15 minuten (noteer het tijdstip) de pomp stil, spoel zowel de spuit als de slangen minimaal 3x door met de volgende oplossing (+K₂SO₄ 150ppm), met 10 ml/min. PAS OP!! Zorg ervoor dat deze vloeistof niet over de kolom gaat, maar in het afvalvat terechtkomt. Breng na 3x spoelen het debiet terug naar 100 µl/min en open de klep naar de kolom. Noteer het tijdstip.
 18. Wissel de eppies elke 2,5 minuten door. Dit zou moeten resulteren in ~250 µl. Markeer alle eppies met een unieke code. Laat dit 15 minuten doorlopen en noteer het tijdstip waarop de doorstroomproef beëindigd wordt.
 19. Weeg 10x eppies en bepaal de gemiddelde massa, weeg vervolgens 10 losse eppies en bepaal de massa. Bereken de gemiddelde massa en de afwijking t.o.v. het gemiddelde.
 20. Weeg alle verzamelde eppies, haal daar de gemiddelde massa van af en noteer dit. Noteer eventueel ook de potentiële afwijking in de massa.
 21. Centrifugeer alle eppies gedurende 10 minuten bij 7500 toeren per minuut.
 22. Pipetteer de bovenstaande vloeistof in een IC-buis met insert, bied alle IC-vials aan en analyseer daarop met de IC minimaal: sulfaat, nitraat, chloride, kalium en natrium.
 23. Herhaal dit bij het diplomonster met de vloeistof met de hoge ionische sterkte.

Bijlage 7 Resultaten anionexclusieonderzoek

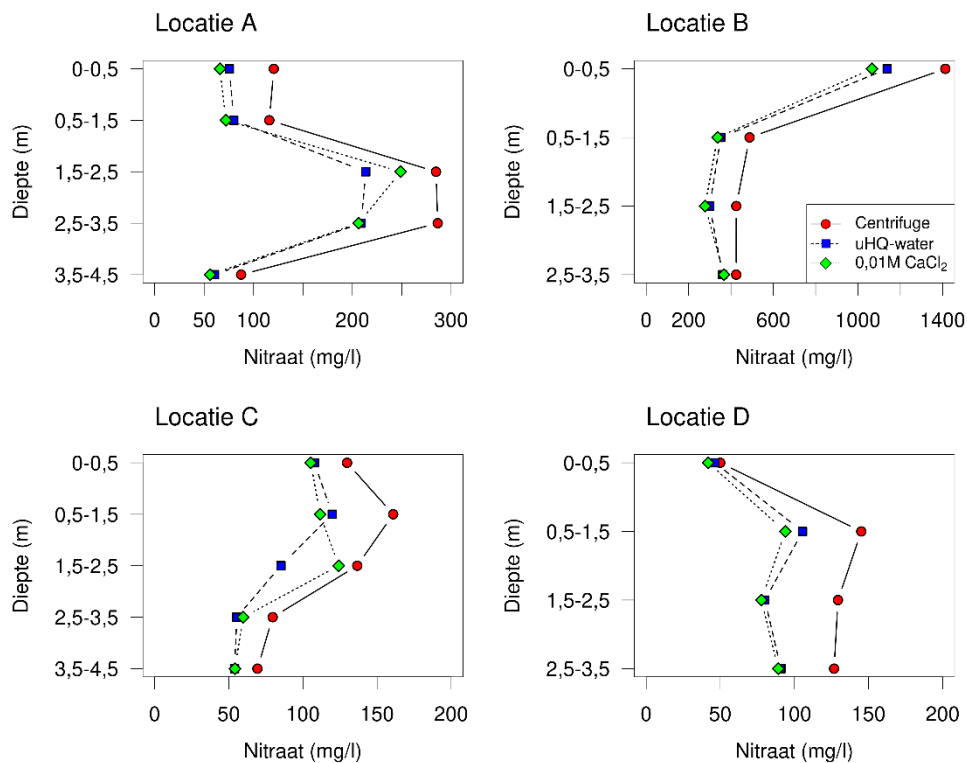
B7.1 Resultaten bodemanalyses

Figuur B7.1 Kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) en CEC-bezettingsgraad voor calcium, magnesium, kalium en natrium voor de bodemlagen van de vier onderzoekslocaties.

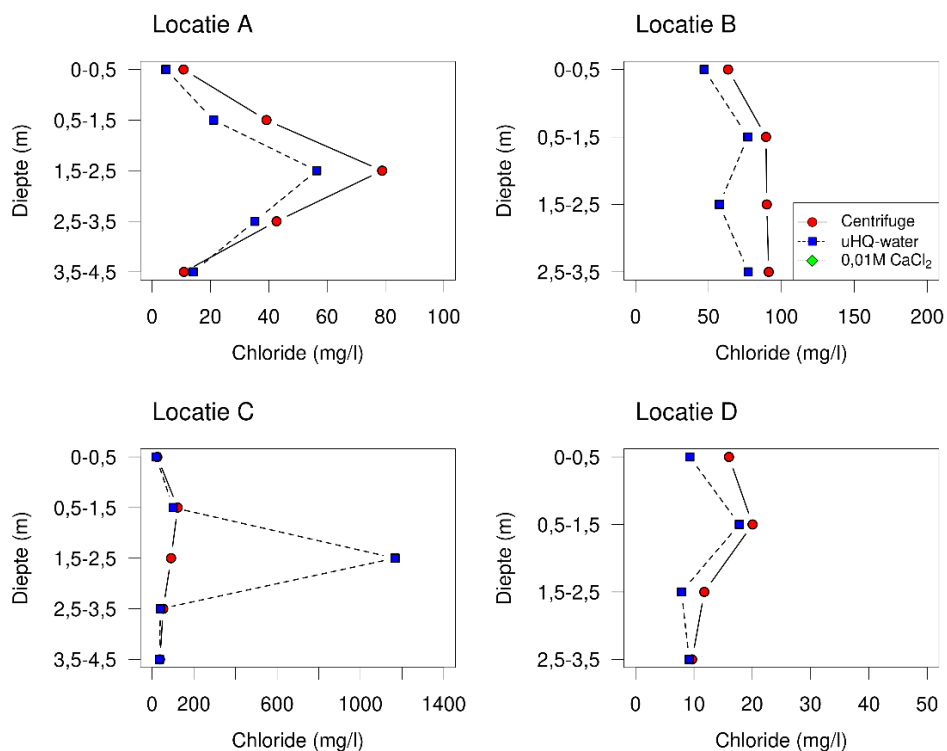


B7.2 Resultaten chemische analyses

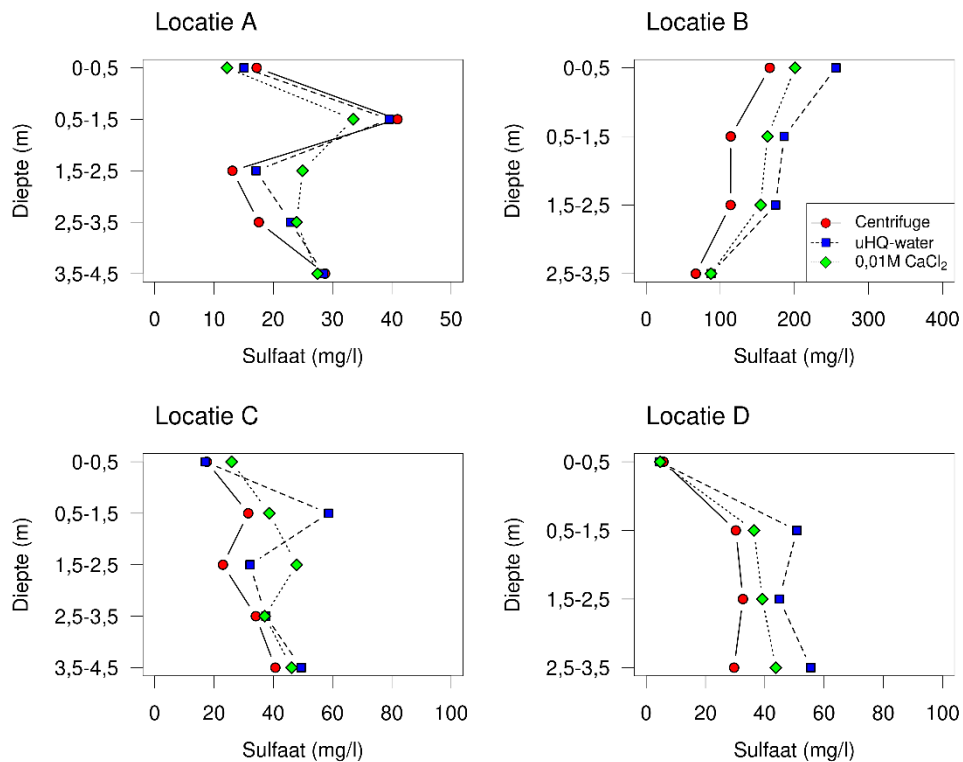
Figuur B7.2 Verloop van de nitraatconcentratie met de diepte, zoals bepaald via de drie extractiemethoden voor de vier onderzoekslocaties.



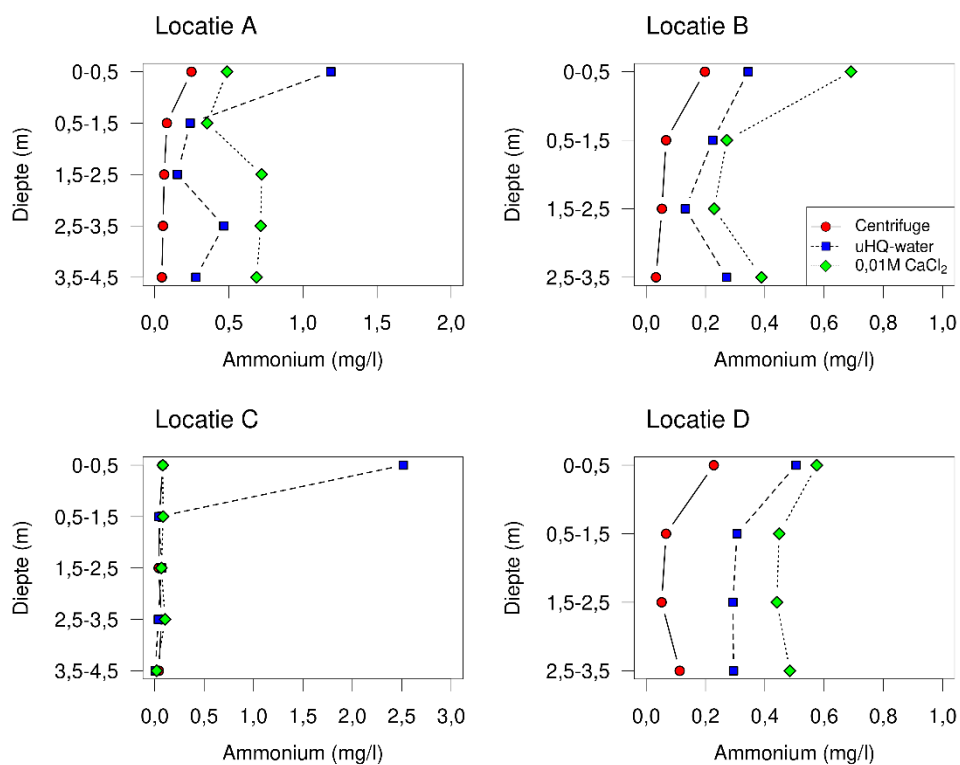
Figuur B7.3 Verloop van de chlorideconcentratie met de diepte, zoals bepaald via de drie extractiemethoden voor de vier onderzoekslocaties.



Figuur B7.4 Verloop van de sulfaatconcentratie met de diepte, zoals bepaald via de drie extractiemethoden voor de vier onderzoekslocaties.



Figuur B7.5 Verloop van de ammoniumconcentratie met de diepte, zoals bepaald via de drie extractiemethoden voor de vier onderzoekslocaties.



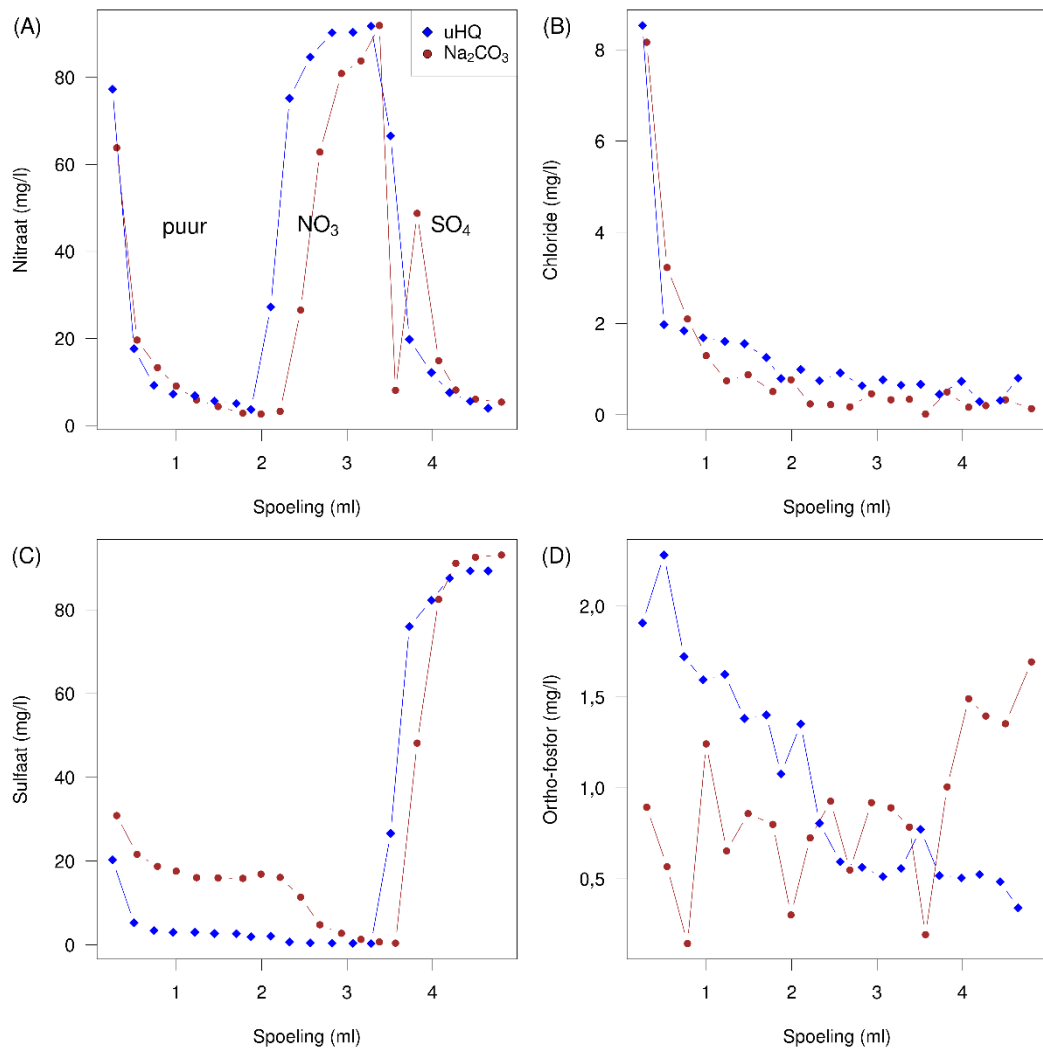
Let op: de meeste waarden in de schudextracten zijn kleiner dan de detectiegrens.

B7.3 Resultaten doorspoelproef

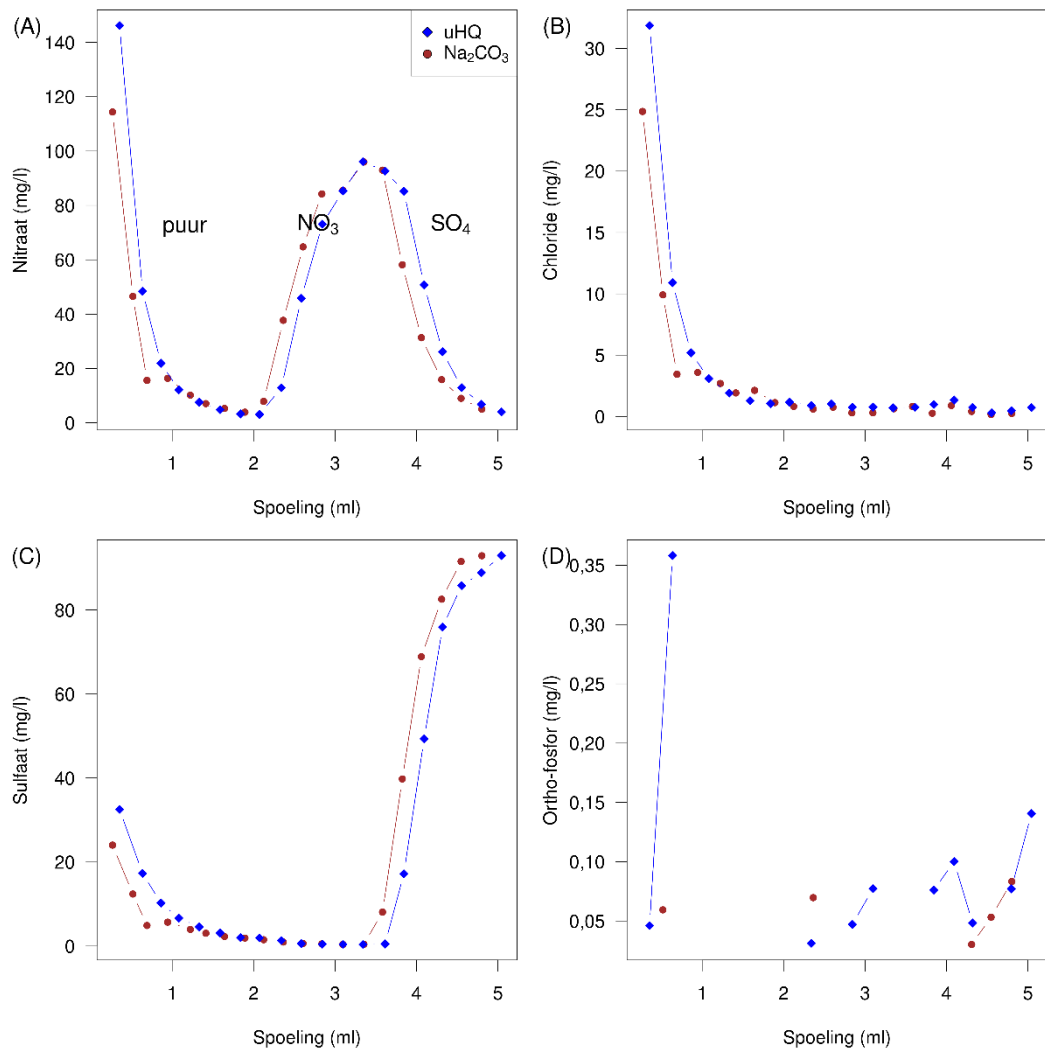
Deze bijlage bevat de resultaten van de vergelijking van het concentratieverloop tussen doorspoelen van een grondkolom met uHQ-water en met een Na_2CO_3 -oplossing (1 g/l). Het experiment is uitgevoerd voor alle vier tot vijf bodemplagen van de vier locaties. In paragraaf B4.3.5 in een ionenbalans opgenomen.

B7.3.1 Locatie A

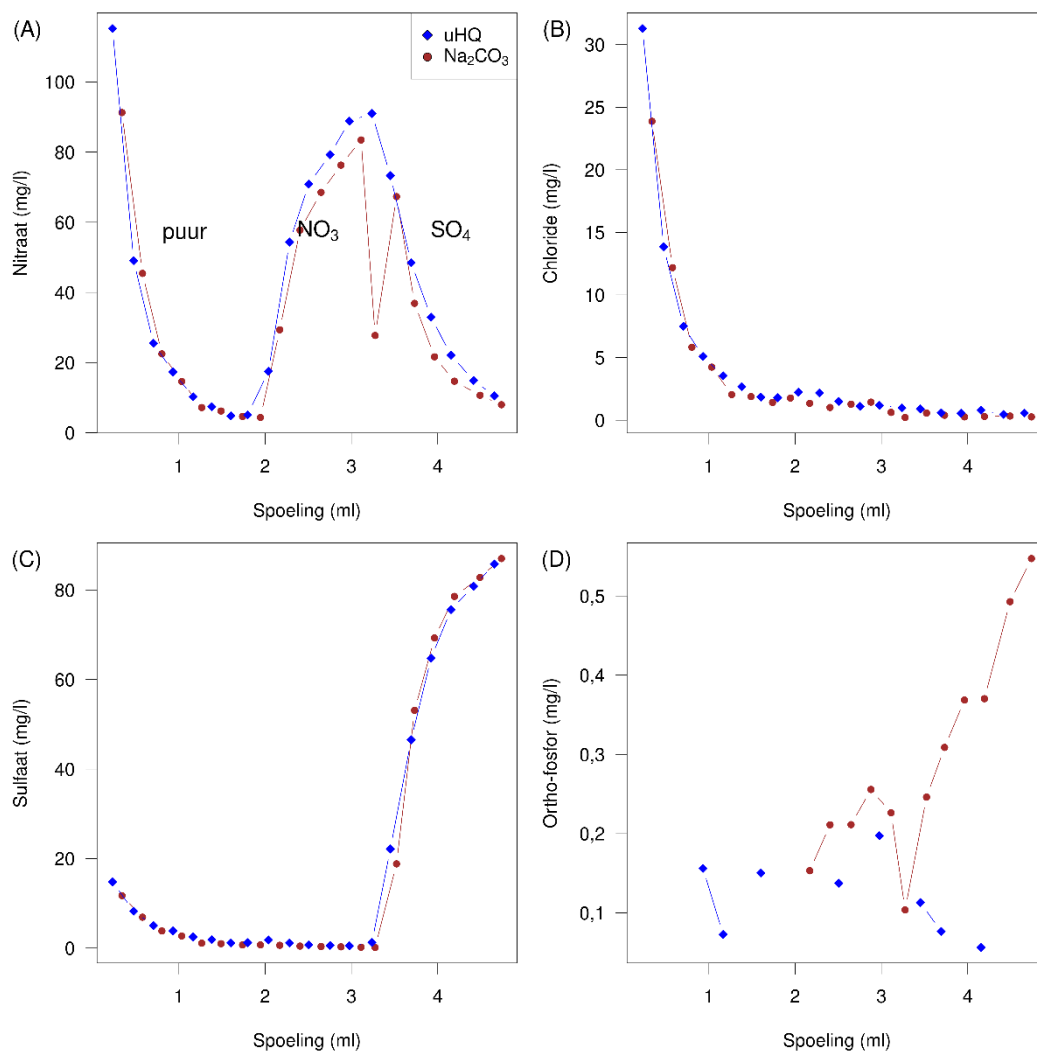
*Figuur B7.6 **Bedrijf A, diepte 1**: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.*



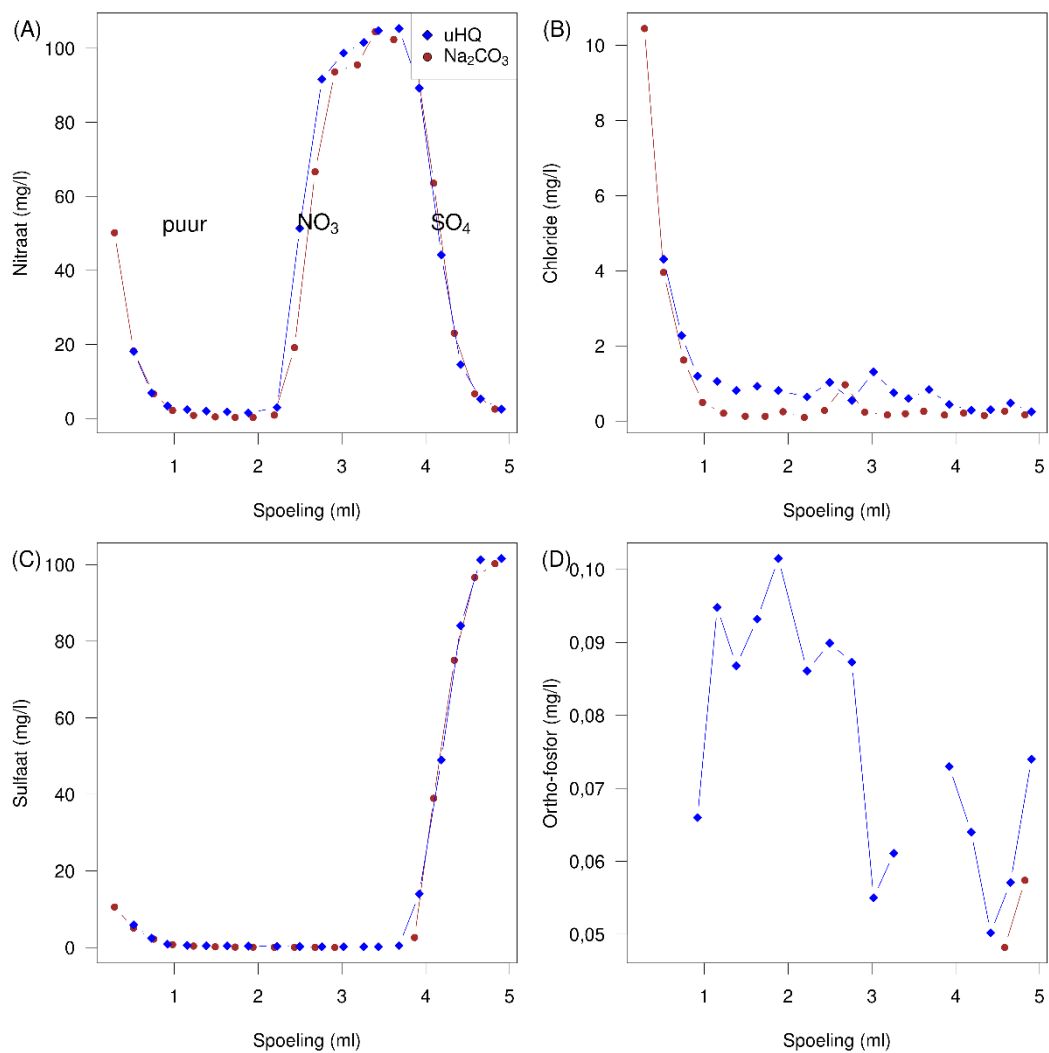
Figuur B7.7 Bedrijf A, diepte 2: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



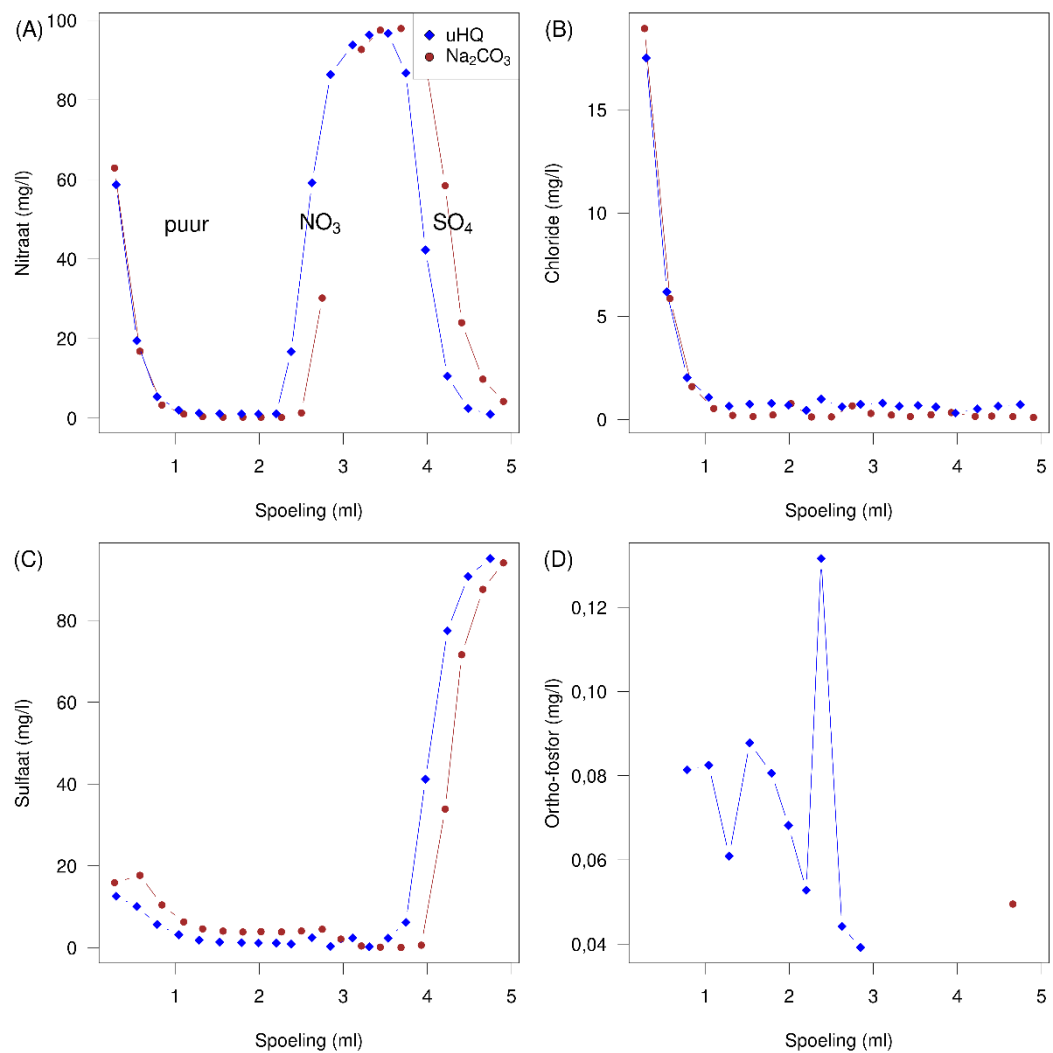
Figuur B7.8 Bedrijf A, diepte 3: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



Figuur B7.9 Bedrijf A, diepte 4: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

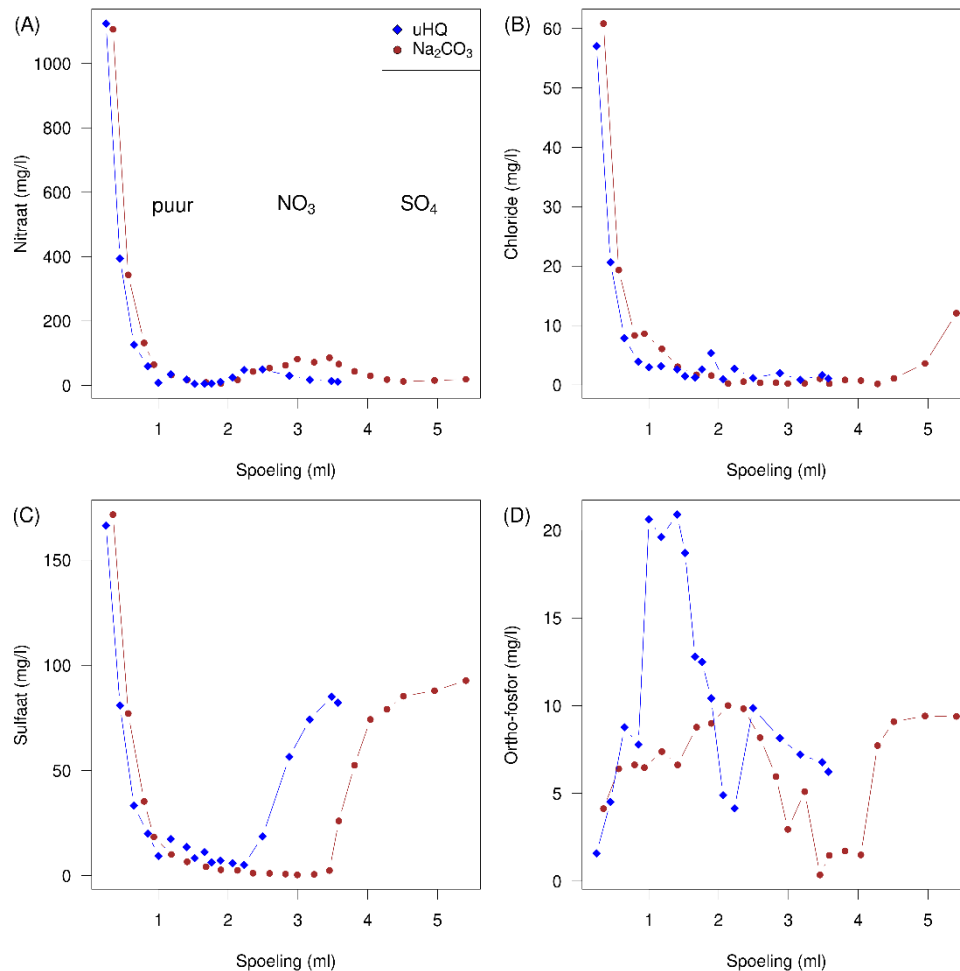


Figuur B7.10 Bedrijf A, diepte 5: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

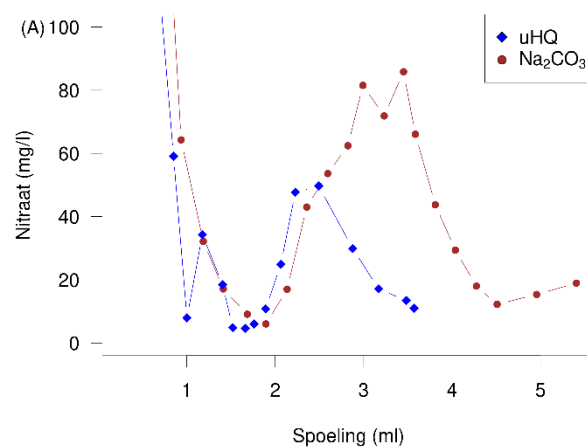


B7.3.2 Locatie B

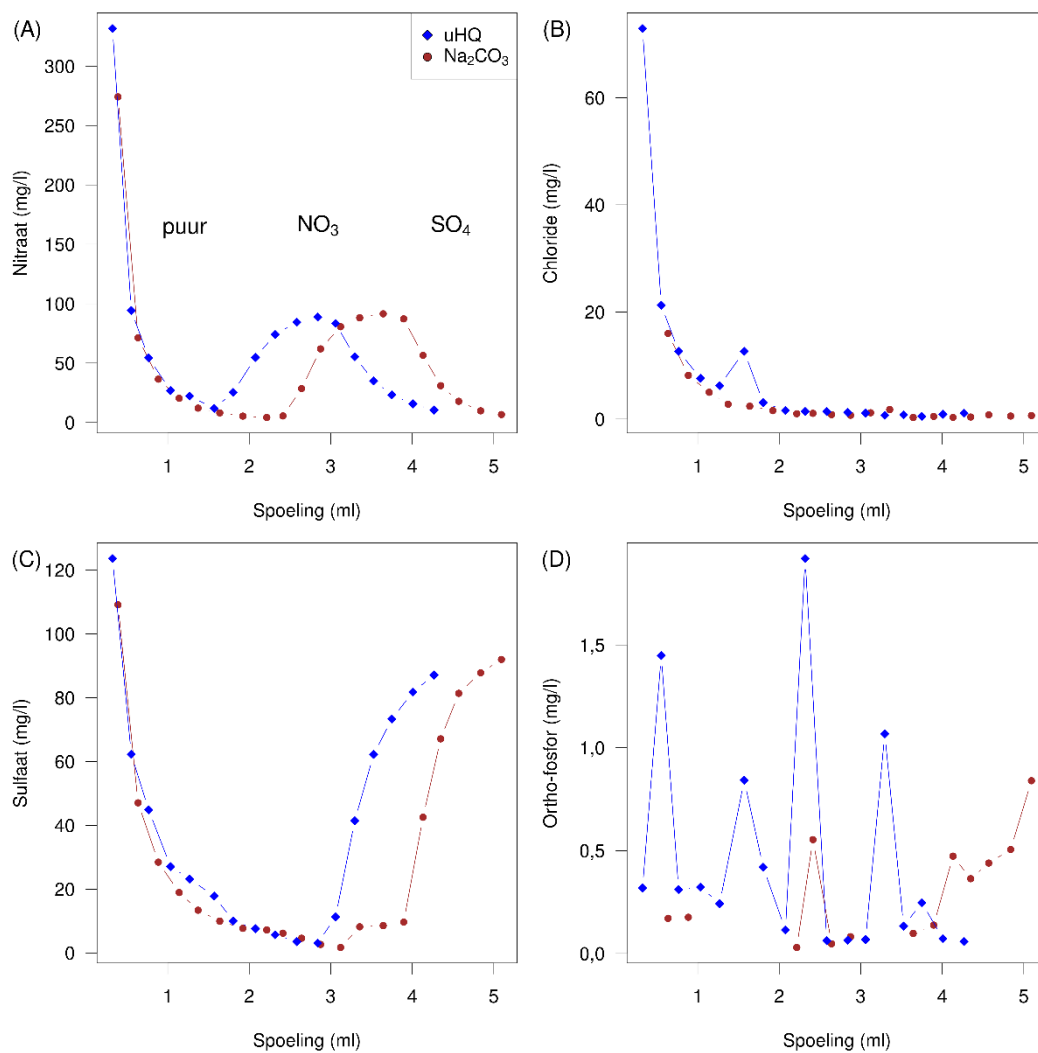
Figuur B7.11 Bedrijf B, diepte 1: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



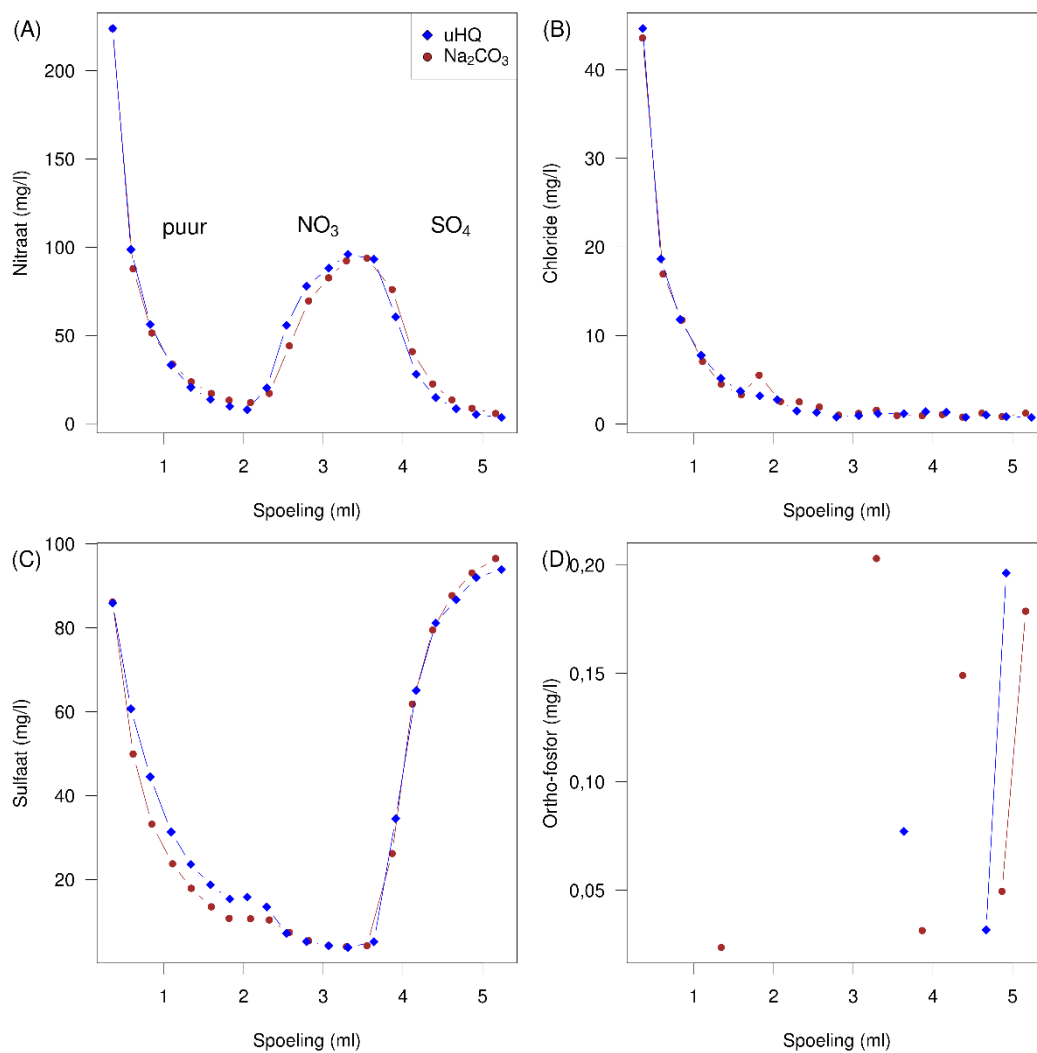
Figuur B7.11(A) Verloop nitraatconcentratie, ingezoomd



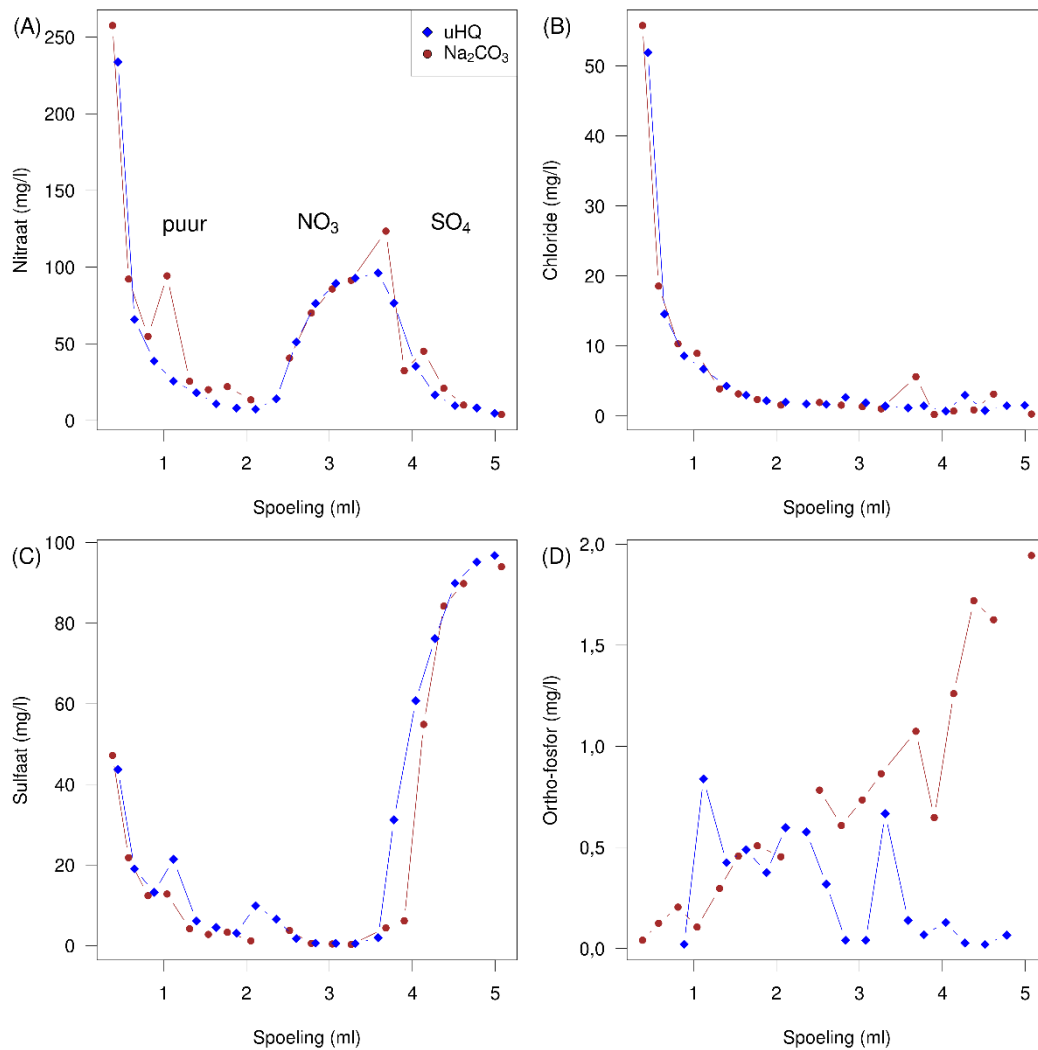
Figuur B7.12 Bedrijf B, diepte 2: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



Figuur B7.13 Bedrijf B, diepte 3: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

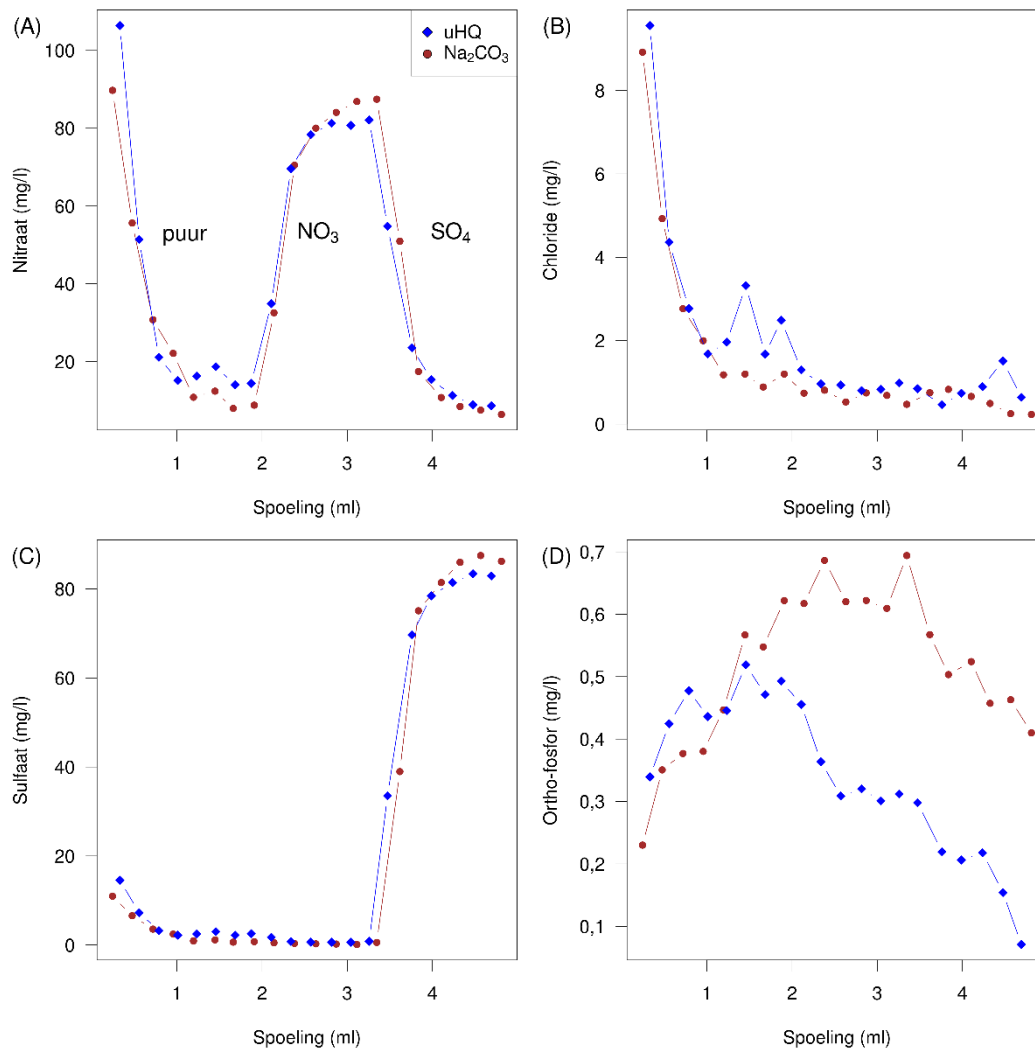


Figuur B7.14 Bedrijf B, diepte 4: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

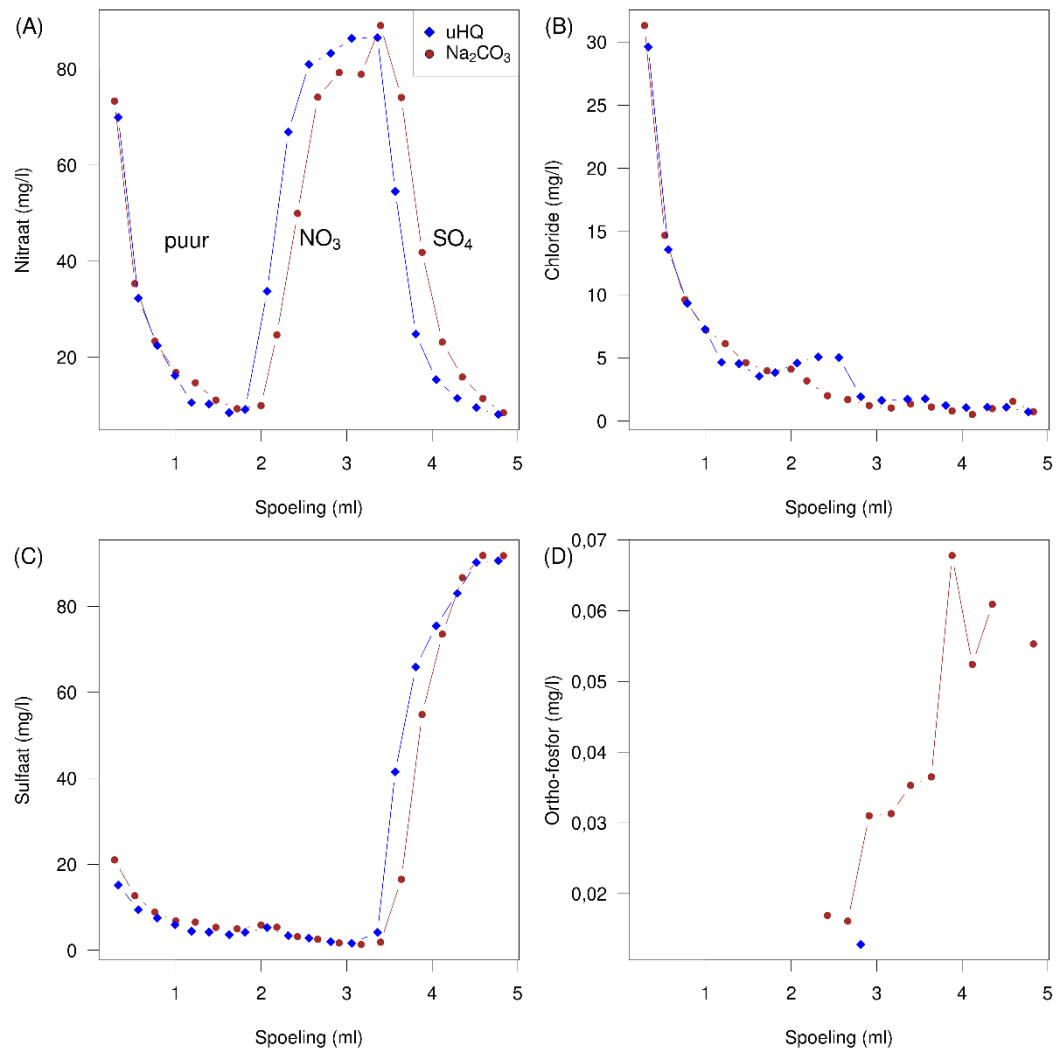


B7.3.3 Locatie C

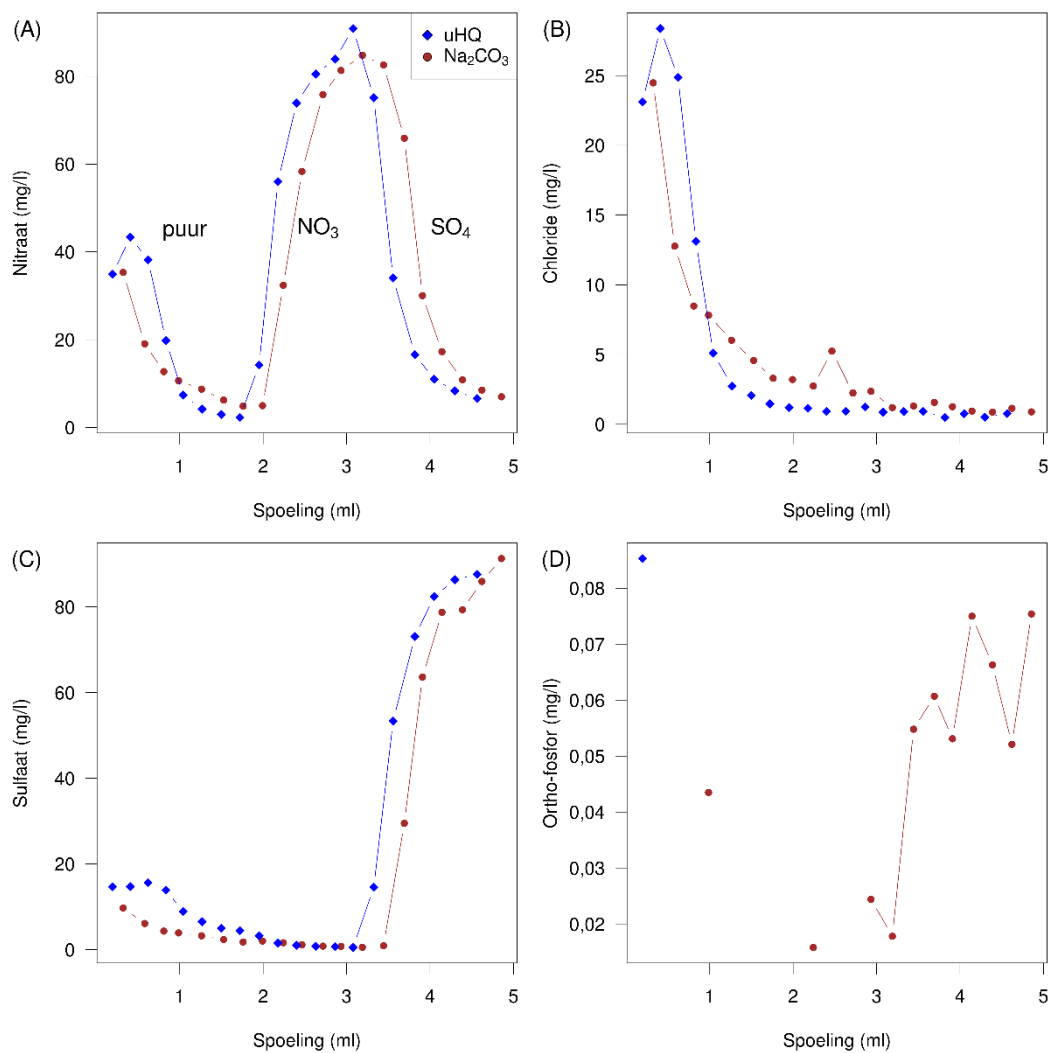
Figuur B7.15 **Bedrijf C, diepte 1**: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



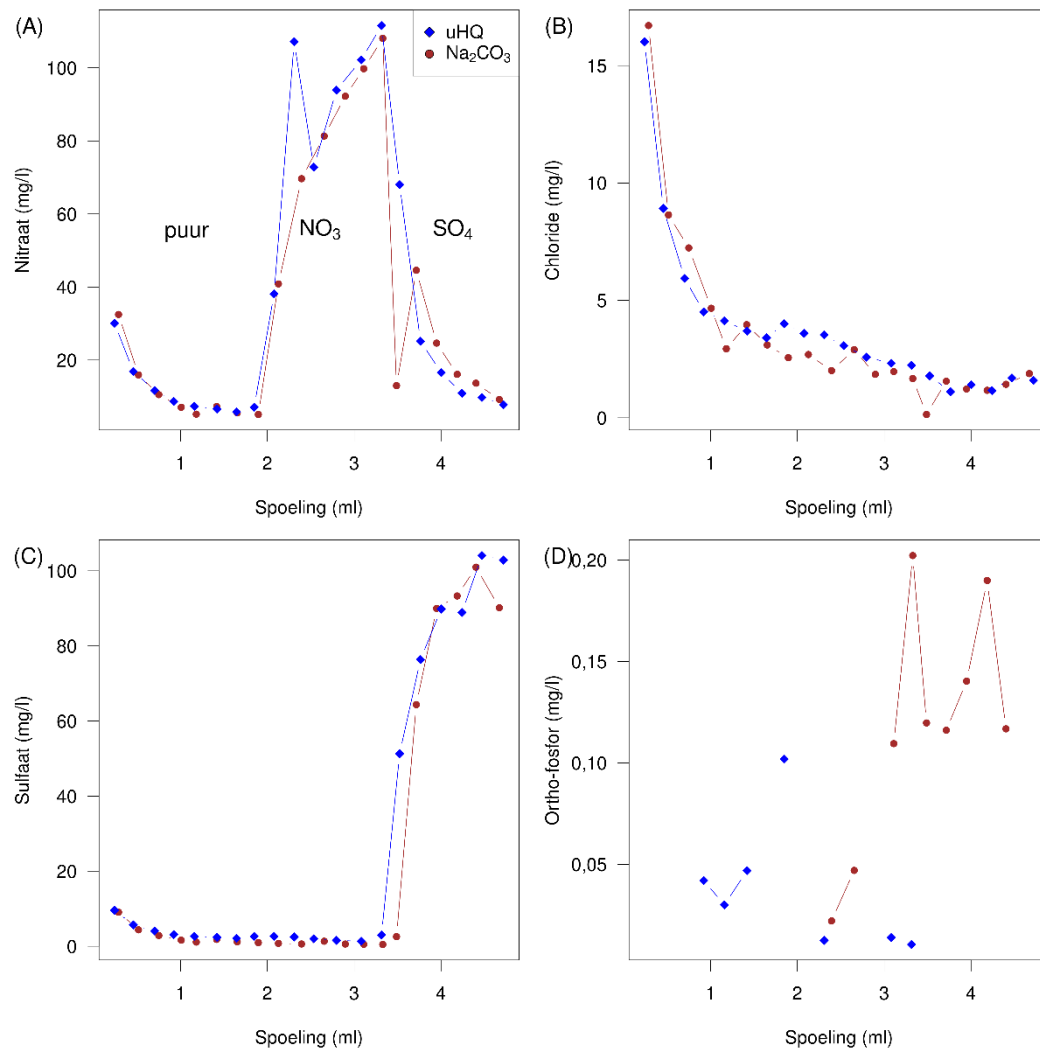
Figuur B7.16 Bedrijf C, diepte 2: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



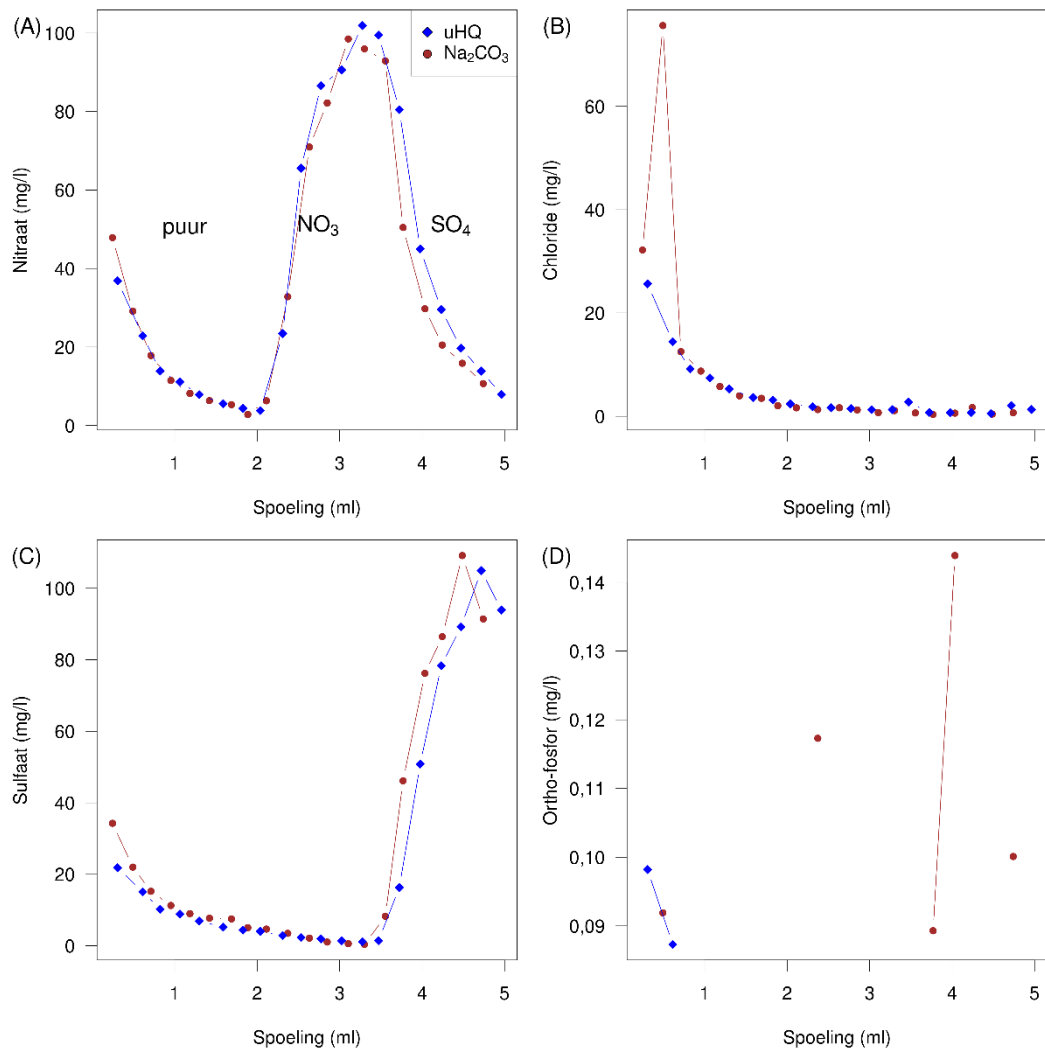
Figuur B7.17 Bedrijf C, diepte 3: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



Figuur B7.18 Bedrijf C, diepte 4: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

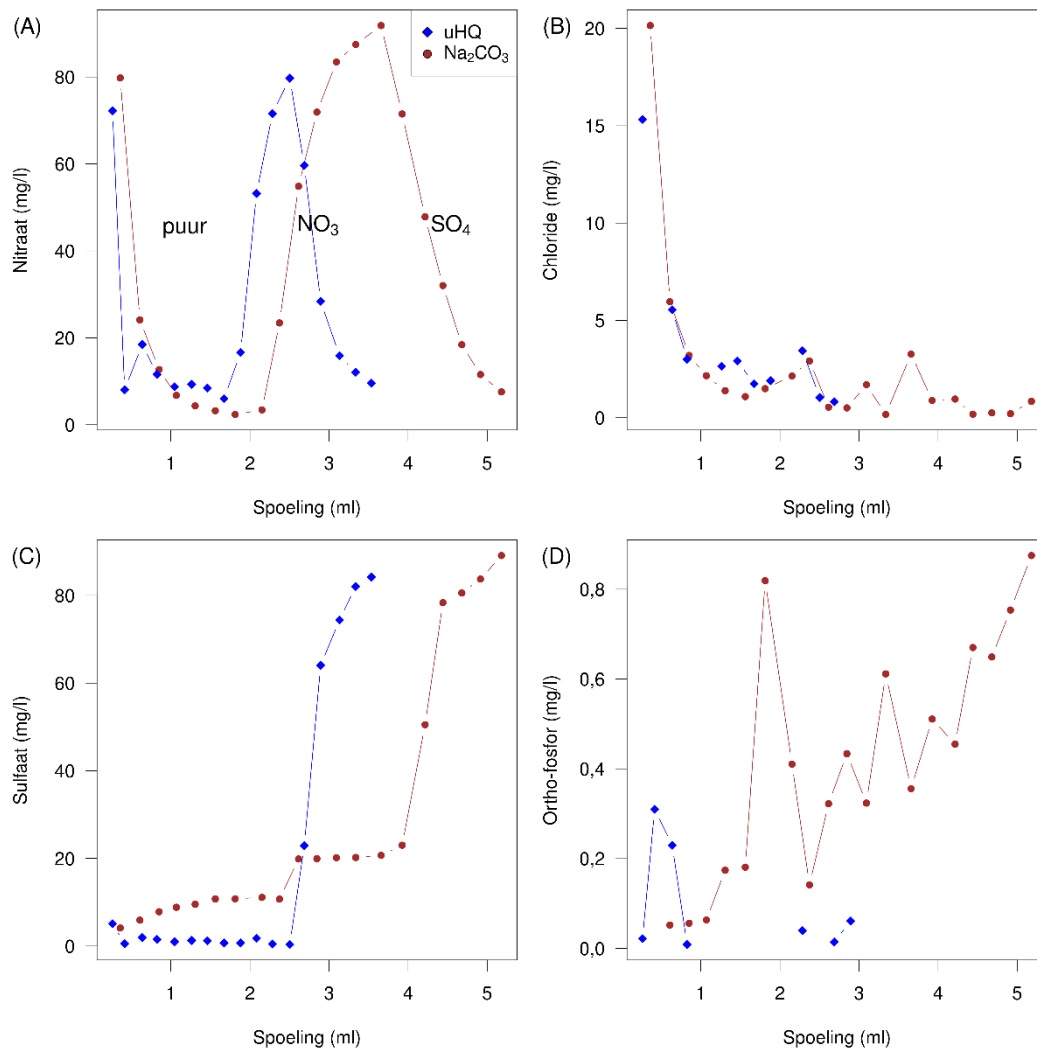


Figuur B7.19 Bedrijf C, diepte 5: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

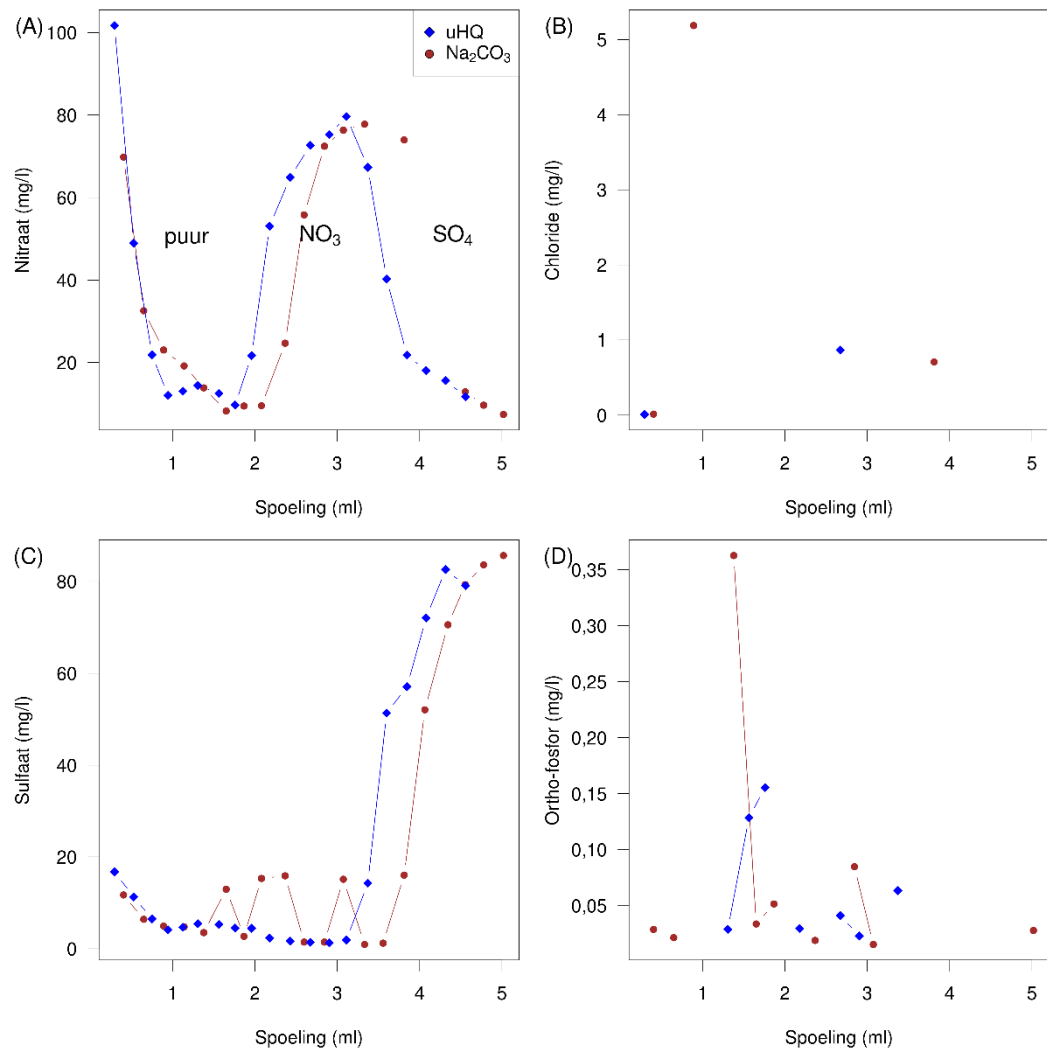


B7.3.4 Locatie D

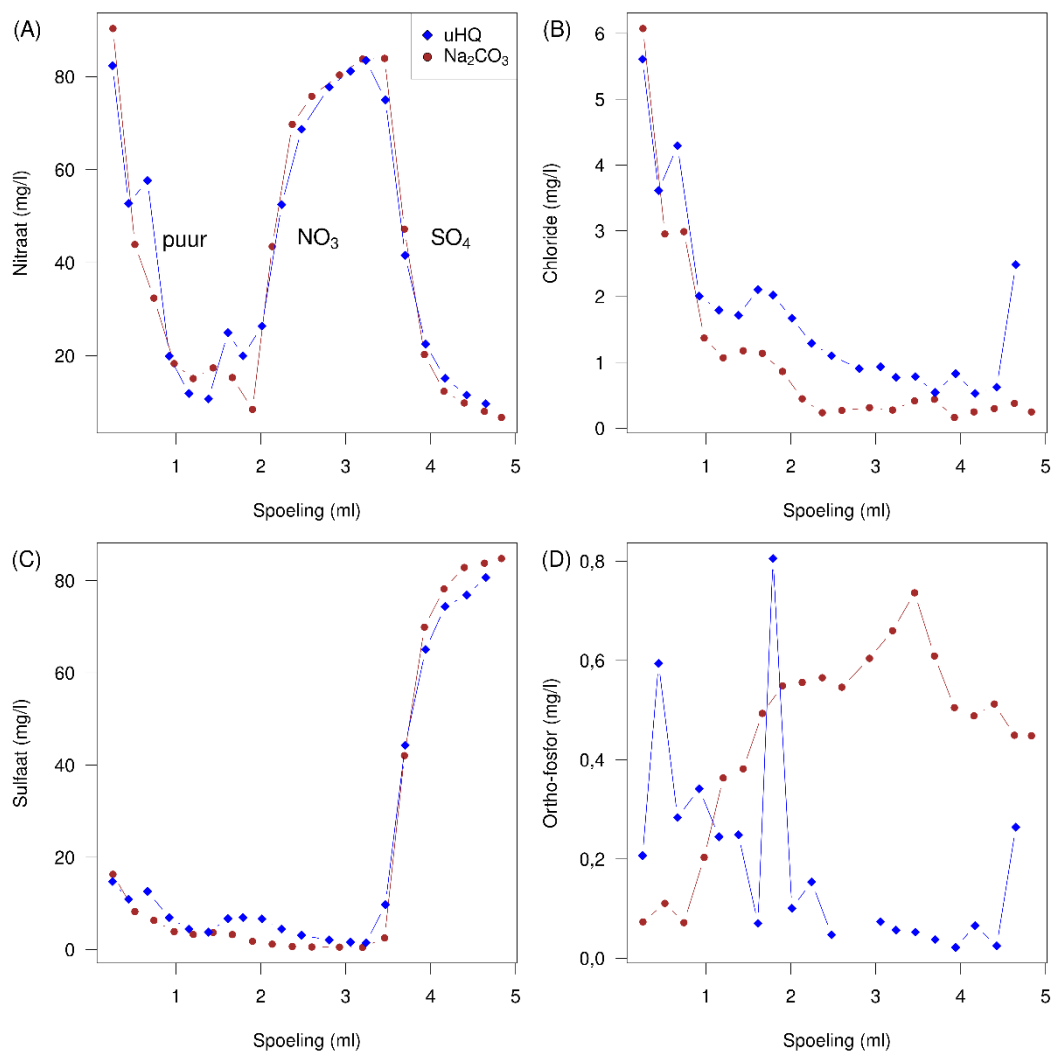
Figuur B7.20 **Bedrijf D, diepte 1**: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



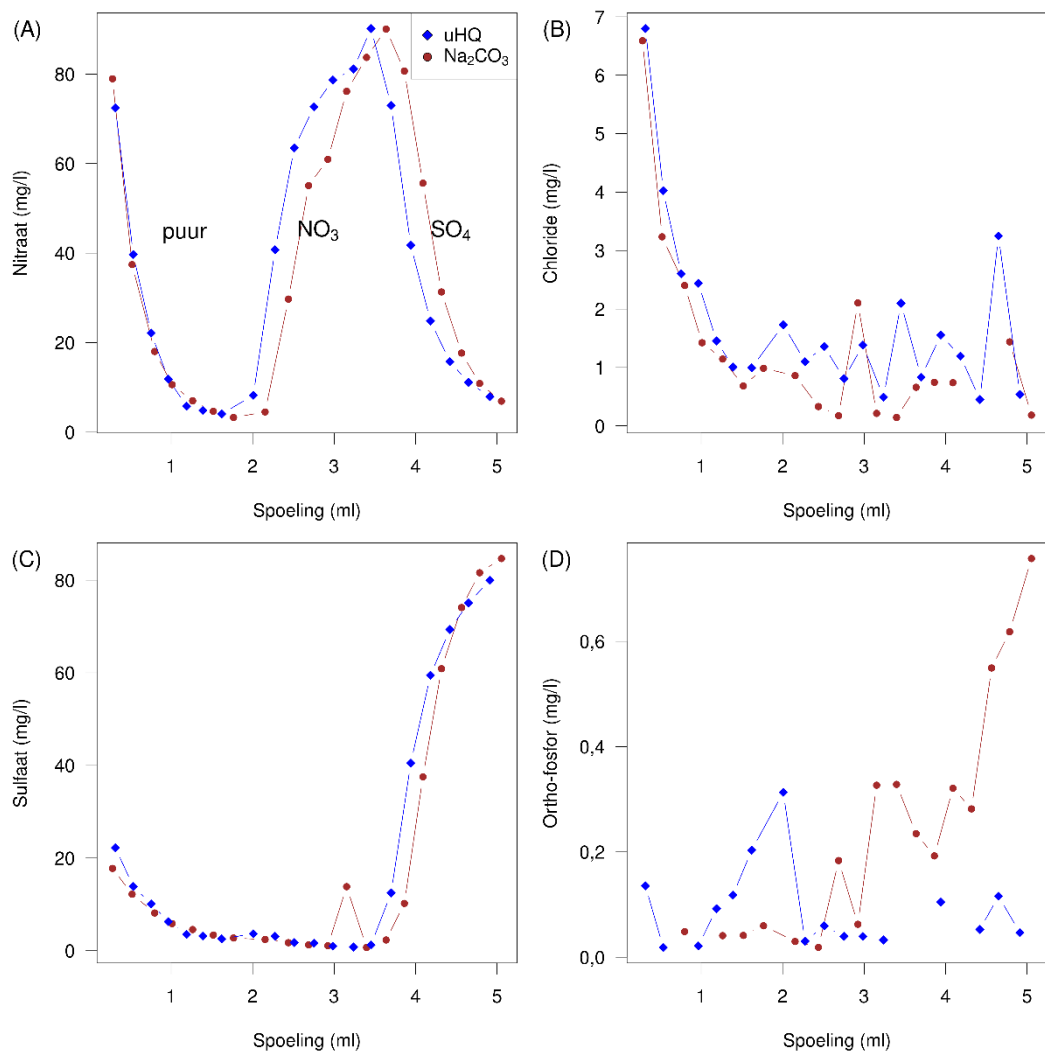
Figuur B7.21 Bedrijf D, diepte 2: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



Figuur B7.22 Bedrijf D, diepte 3: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.

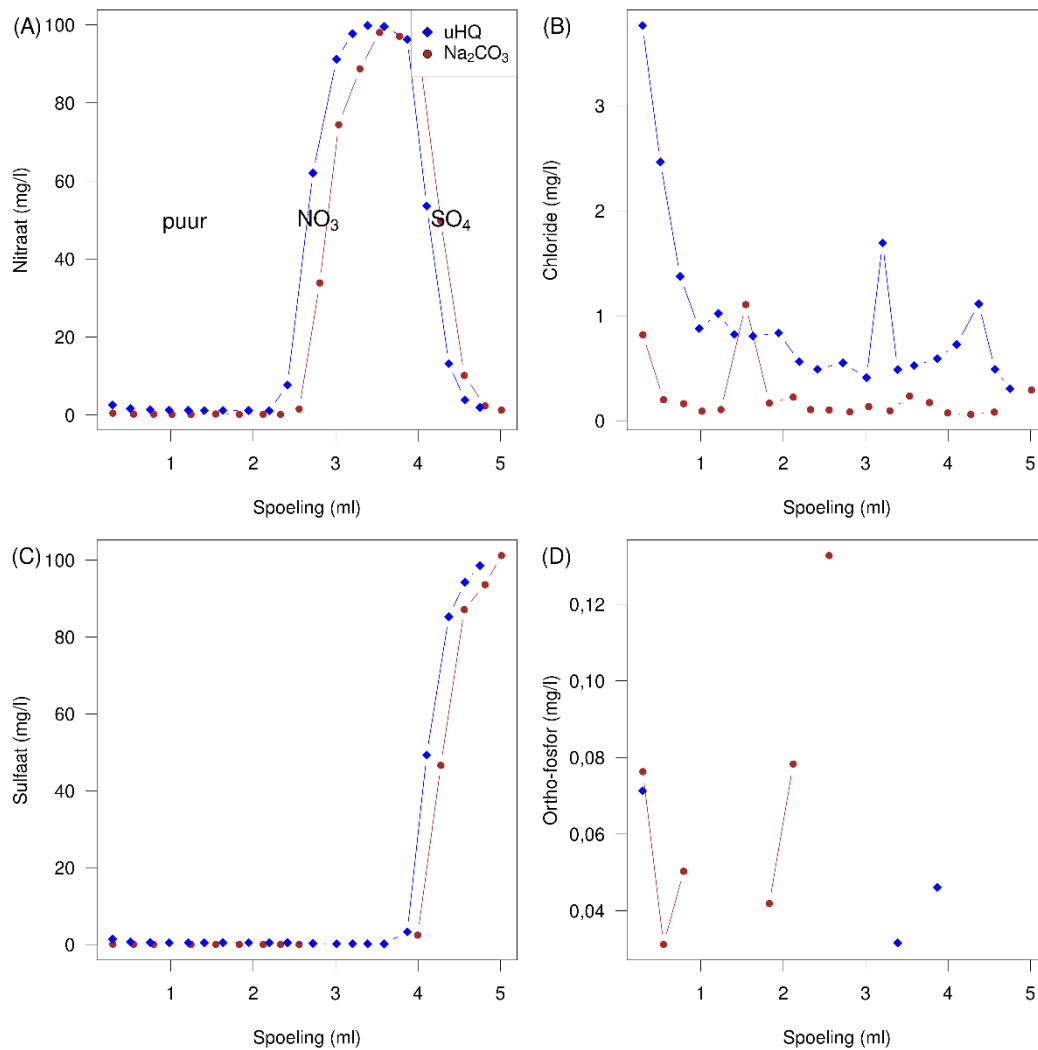


Figuur B7.22 Bedrijf D, diepte 4: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de kolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



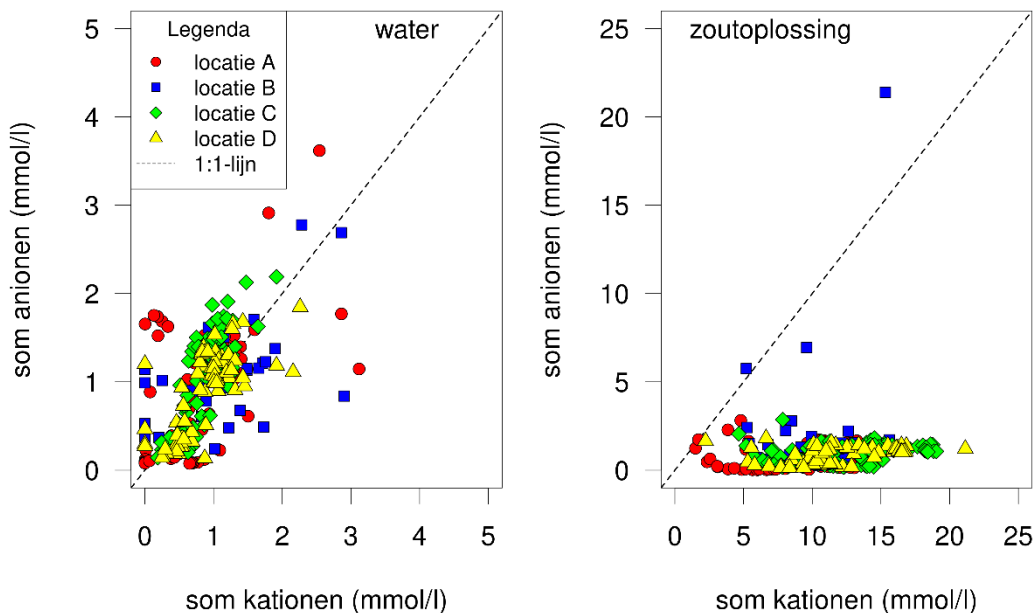
B7.3.5 Referentiekolom

Figuur B7.23 Kwartzsand: Verloop van de concentraties van nitraat (A), chloride (B), sulfaat (C) en ortho-fosfor (D) tijdens het doorspoelen van de referentiekolom met achtereenvolgens de pure vloeistof (uHQ-water of Na_2CO_3), de vloeistof waaraan 100 ppm KNO_3 is toegevoegd en de vloeistof waaraan 150 ppm K_2SO_4 is toegevoegd.



B7.3.6 Ionenbalansen

Figuur B7.24 Ionenbalans voor monsters doorgespoeld met uHQ-water (links) en met Na_2CO_3 -oplossing (rechts).



De bicarbonaatconcentratie is niet bepaald.

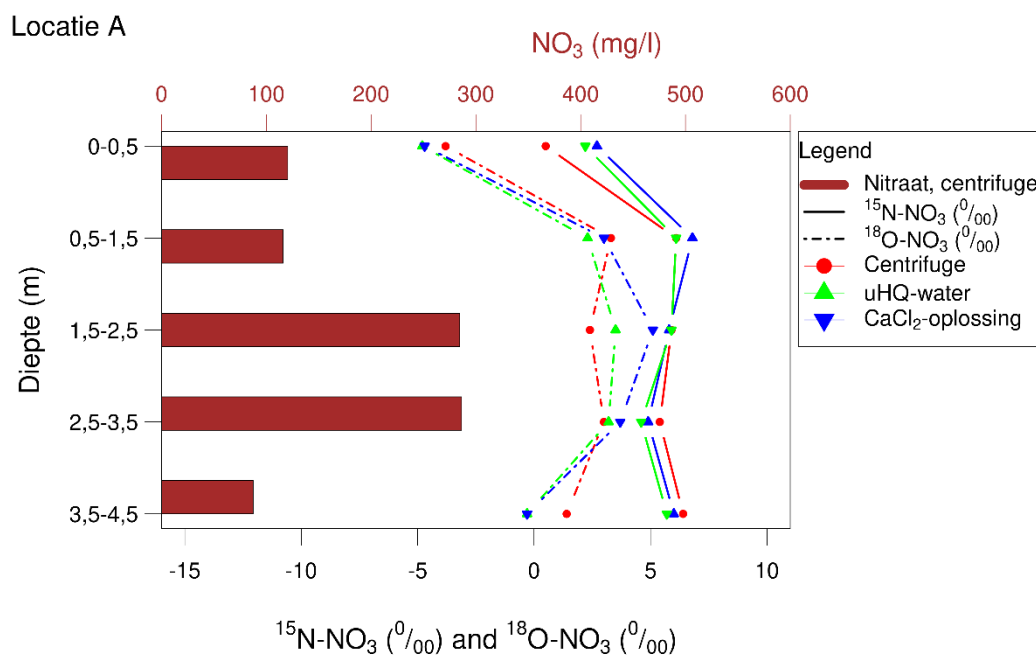
B7.4 Resultaten isotoopanalyses

Deze bijlage bevat de resultaten van de isotoopanalyses. De analyses betreffen de ^{15}N - en ^{18}O -isotopen van nitraat en de ^{34}S - en ^{18}O -isotopen van sulfaat.

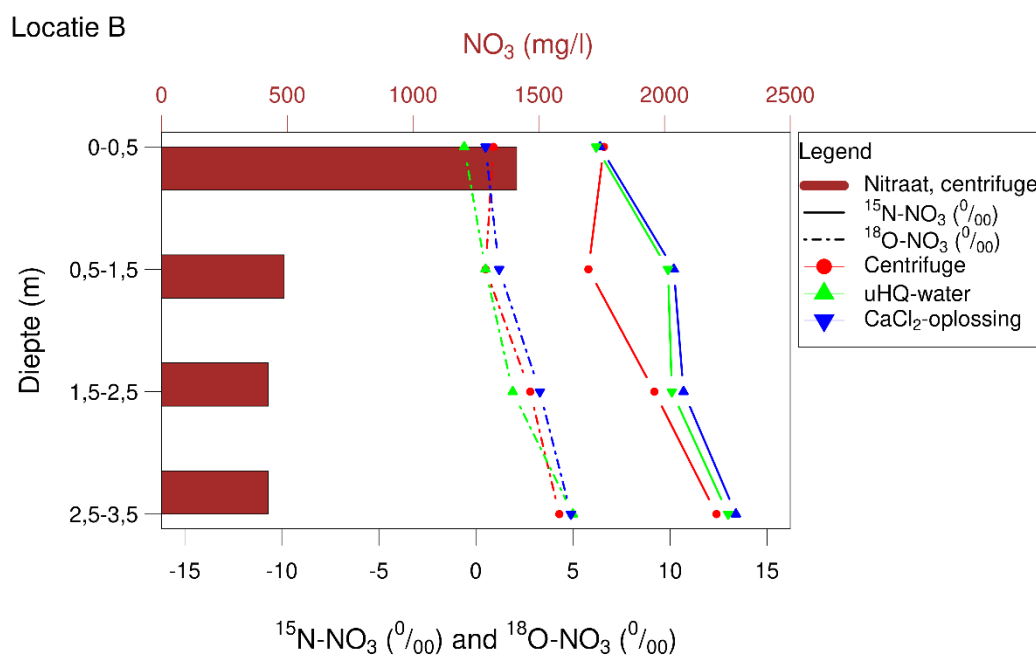
Nitraat isotopen per locatie

De figuren laten het verloop met de diepte zien van de nitraatconcentraties (centrifuge-extract) en de isotoopsignatuur (zowel centrifuge- als schudextracten).

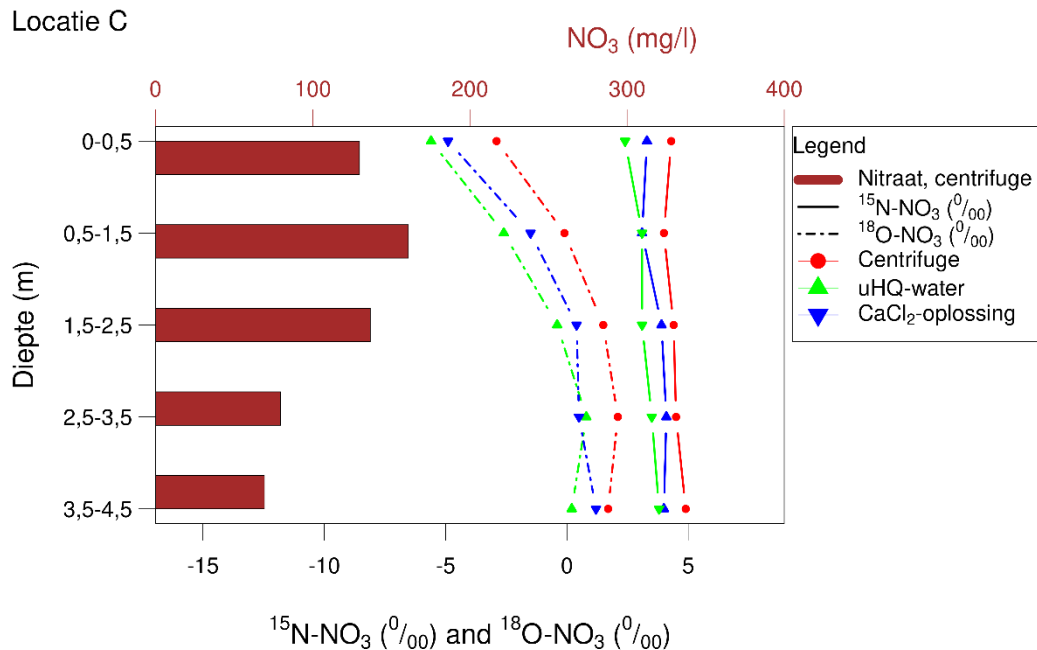
Figuur B7.25 Locatie A, Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagrammen) en van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract en het water- en CaCl₂-schudextract (lijnen- en punten).



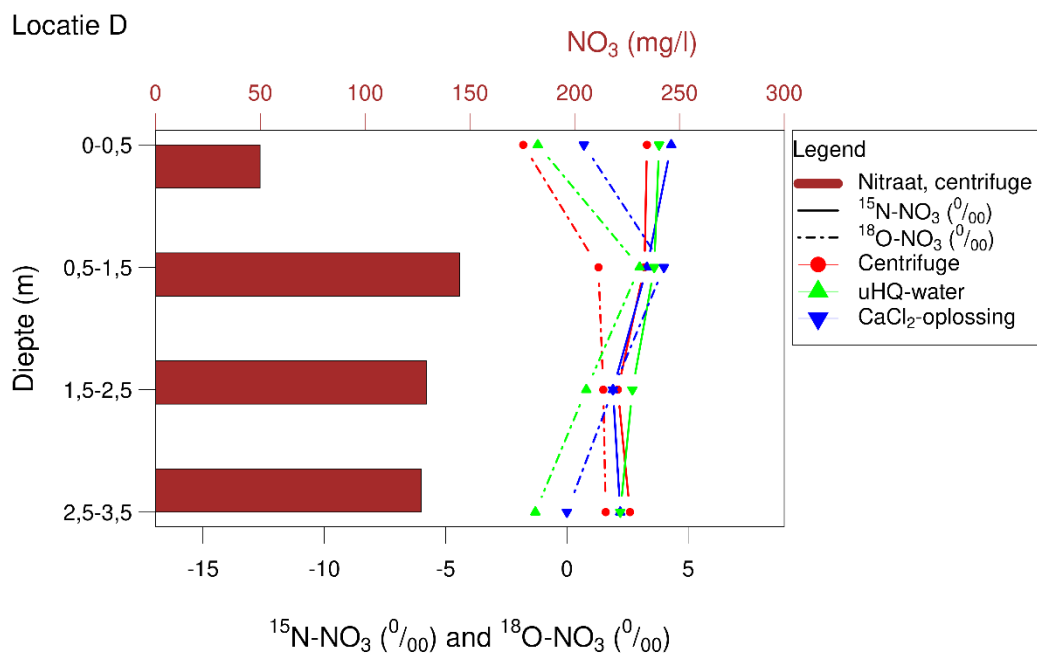
Figuur B7.26 Locatie B, Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagrammen) en van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract en het water- en CaCl₂-schudextract (lijnen- en punten).



Figuur B7.27 Locatie C, Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagrammen) en van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract en het water- en CaCl₂-schudextract (lijnen- en punten).



Figuur B7.28 Locatie D, Verloop van de nitraatconcentraties met de diepte in het centrifuge-extract (staafdiagrammen) en van de stikstof- en zuurstofisotoopsignatuur in het centrifuge-extract en het water- en CaCl₂-schudextract (lijnen- en punten).



Bijlage 8 Statistische kentallen (ongewogen) 2011–2024

Tabel B8.1 Parameters en statistische kentallen (niet-gewogen naar jaar, areaal of bedrijfstype) voor de bodemvochtmonsters (mengmonsters of puntmonsters) in de Lössregio in het LMM in de periode van het najaar van 2011/2012 tot en met het najaar van 2024/2025.

Stof / element / component	Gem.	Medi.	scheefheid ^a (skewness)	kurtosis ^b	p05	p95	AG ^c	eenheid
aluminium	34,3	4,2	25,2	761	0	139,8	10	µg/l
arseen	0,37	0,3	7,1	84	0,11	0,8	0,2	µg/l
barium	17,0	12	3,7	20	5,5	48,2	2	µg/l
calcium	51,7	47,5	4,4	41	20,0	95,5	6,7	mg/l
cadmium	0,09	0,01	7,4	73	0	0,46	0,05	µg/l
chloride	21,5	18,1	2,1	9	3,9	48,3	3,2	mg/l
chloride (punt)	21,3	15,8	4,4	47	1,3	59,0	3,2	mg/l
chromium	1,1	0,9	2	9	0,11	2,7	0,5	µg/l
koper	3,13	1,8	30,5	1014	0,76	6,5	0,5	µg/l
DOC	4,9	4,2	4,6	41	1,1	10,3	3,2	mg/l
ijzer	0,06	0,01	31	1017	0	0,08	0,05	mg/l
kalium	1,6	0,9	11	185	0,3	5,0	0,1	mg/l
magnesium	3,3	2,4	3	13	1,0	8,5	0,75	mg/l
mangaan	0,02	0	6,9	69	0	0,16	0,004	µg/l
natrium	9,8	8,3	3,1	14	4,9	21,0	4,3	mg/l
ammonium	0,12	0,09	7,3	83	0	0,29	0,06	mg/l
ammonium (punt)	0,16	0,1	29,6	1312	0,04	0,43	0,06	mg/l
nikkel	3,1	1,1	4,6	27	0,4	15,4	0,5	µg/l
nitraat	72	56	5,7	57	13	166	0,13	mg/l
nitraat (punt)	70	42	7,6	138	2,4	225	0,13	mg/l
stikstof totaal	16,8	13,2	5,5	50	3,5	37,5	0,2	mg/l
lood	0,05	0,01	28,5	916	0	0,14	0,2	µg/l
ortho-fosfaat	0,03	0,02	5,6	51	0	0,09	0,013	mg/l
totaal-fosfor	0,03	0,03	5,9	58	0	0,08	0,05	mg/l
sulfaat	35,4	28,8	4,8	43	11,8	84,9	1	mg/l
sulfaat (punt)	34,8	26,2	14,3	341	5,1	83,5	1	mg/l
strontium	128	115	3,4	26	56	244	43	µg/l
zink	6,6	2,41	14,2	265	0,48	19	4	µg/l

^a Scheefheid ('skewness') geeft aan in hoeverre de verdeling van de data asymmetrisch is. Bij een positieve skewness heeft de verdeling een langere staart naar rechts (meer uitschieters aan de hoge kant). Bij een negatieve skewness is de staart naar links langer.

^b Kurtosis zegt iets over de 'spitsheid' of 'platheid' van de verdeling in vergelijking met een normale verdeling. Een hoge kurtosis betekent dat er veel uitschieters zijn (spitse verdeling), terwijl een lage kurtosis duidt op een plattere verdeling met minder uitschieters.

^c Aantoonbaarheidsgrens van het laboratorium in de periode 2020–2025. Dit verschilt voor sommige stoffen van de AG uit Bijlage 1.1.

Bijlage 9 Meetonzekerheid grond- en oppervlaktewater

Tabel B9.1 Meetonzekerheid en boven- en onderkant van het meetbereik van laboratoriumanalyses in het LMM in 2022.

Stof / element / component	Meetbereik		eenheid	Meetonzekerheid (%)	
	onder	boven		oppervlaktewater	grondwater
aluminium	10	5000	µg/l	14,8	14,7
arseen	0,2	200	µg/l	27,3	4,6
barium	2	1000	µg/l	12,0	6,0
cadmium	0,05	20	µg/l	15,9	9,6
calcium	6,7	500	mg/l	6,3	8,7
chloride	3,2	500	mg/l	21,1	7,0
chromium	0,5	200	µg/l	7,0	9,4
DOC	3,2	100	mg/l	10,3	7,3
ijzer	0,05	20	mg/l	8,7	10,0
kalium	0,1	500	mg/l	5,7	7,1
koper	0,5	1000	µg/l	16,2	9,1
lood	0,2	200	µg/l	13,2	12,5
magnesium	0,75	500	mg/l	8,6	7,9
mangaan	0,004	2000	mg/l	14,8	5,6
natrium	4,3	500	mg/l	8,3	11,4
nikkel	0,5	200	µg/l	23,6	6,7
nitraat	0,13	277	mg/l	13,3	5,8
ammonium	0,06	3,85	mg/l	10,8	17,5
ortho-fosfaat	0,013	3,06	mg/l	22,4	20,6
strontium	43	1000	µg/l	7,7	14,0
sulfaat	1	500	mg/l	17,0	5,4
zink	4	1000	µg/l	12,6	10,7
totaal opgelost stikstof	0,2	20	mg/l	9,3	9,7
totaal opgelost fosfor	0,05	5	mg/l	10,8	13,8

Bijlage 10 Statistische kentallen van duplometingen in bodemvocht > AG

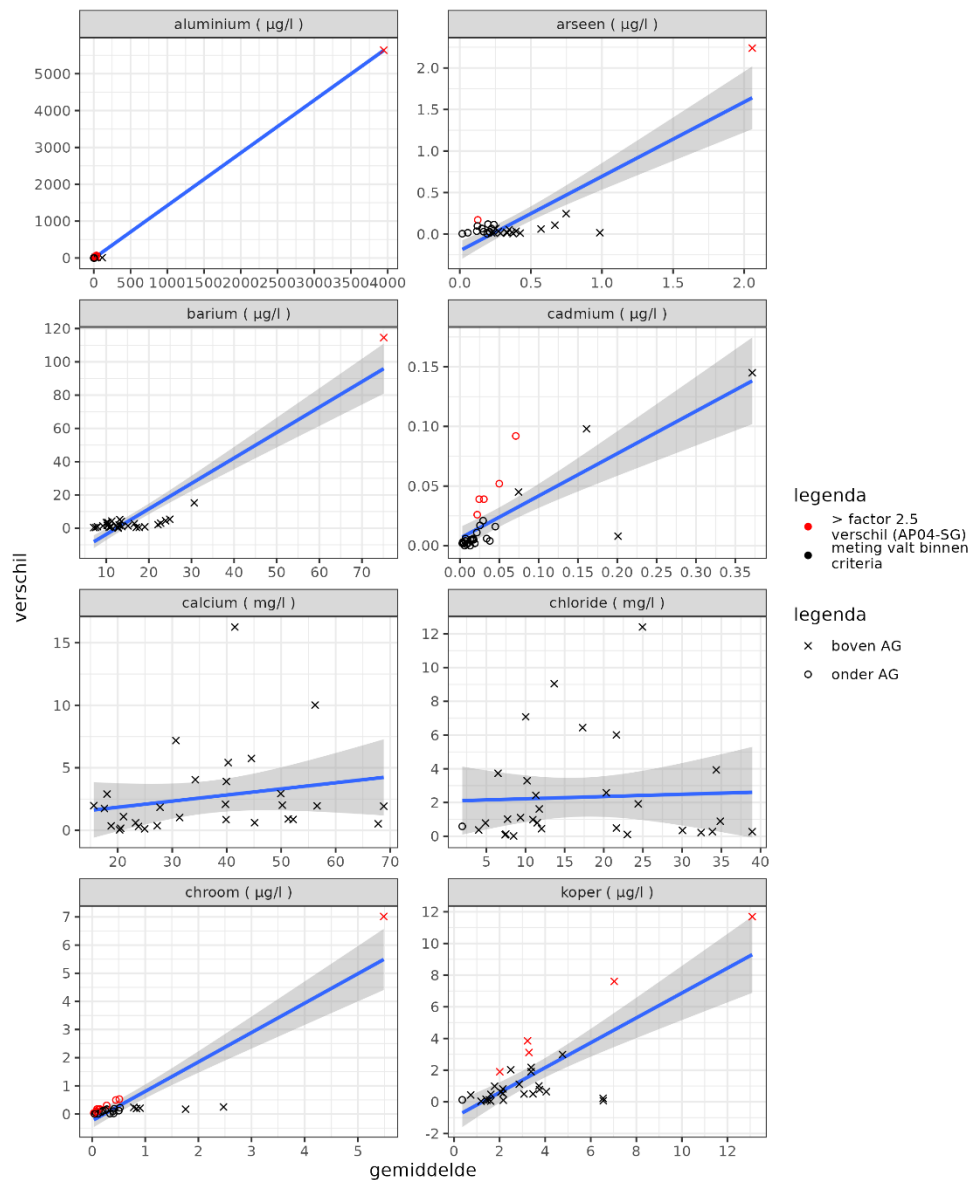
Tabel B10.1 Statistische kentallen voor de duplobodemvochtmonsters in de Lössregio in het LMM in de periode van het najaar van 2022/23, 2023/24 en 2024/25.

Stof/element	n	n < AG	Gem.	p05	p95	eenheid
barium	30	30	16,4	7,74	28,1	µg/l
calcium	30	30	36,6	17,8	62,8	mg/l
chloride	30	29	17,4	5,5	34,7	mg/l
chloride (punt)	36	28	12,4	1,28	35,3	mg/l
kalium	30	29	1,94	0,49	5,74	mg/l
koper	30	29	3,33	1,27	6,84	µg/l
magnesium	30	30	2,81	1,10	6,58	mg/l
natrium	30	30	9,39	5,66	14,02	mg/l
nitraat	30	30	44,1	16,9	84,9	mg/l
nitraat (punt)	36	36	31,0	3,2	105	mg/l
stikstof totaal	30	30	10,6	4,48	19,1	mg/l
sulfaat	30	30	54,4	11,3	69,6	mg/l
sulfaat (punt)	36	36	28,3	5,69	67,2	mg/l
vochtgehalte	30	-	23,2	20,6	27,7	% g/g
vochttopbrengst	30	-	26,1	15,7	33,1	% van totaal

Van links naar rechts het aantal duplo's, het aantal duplo's met minimaal één meting < AG en het gemiddelde, 5- en 95-percentiel van de duplometingen.

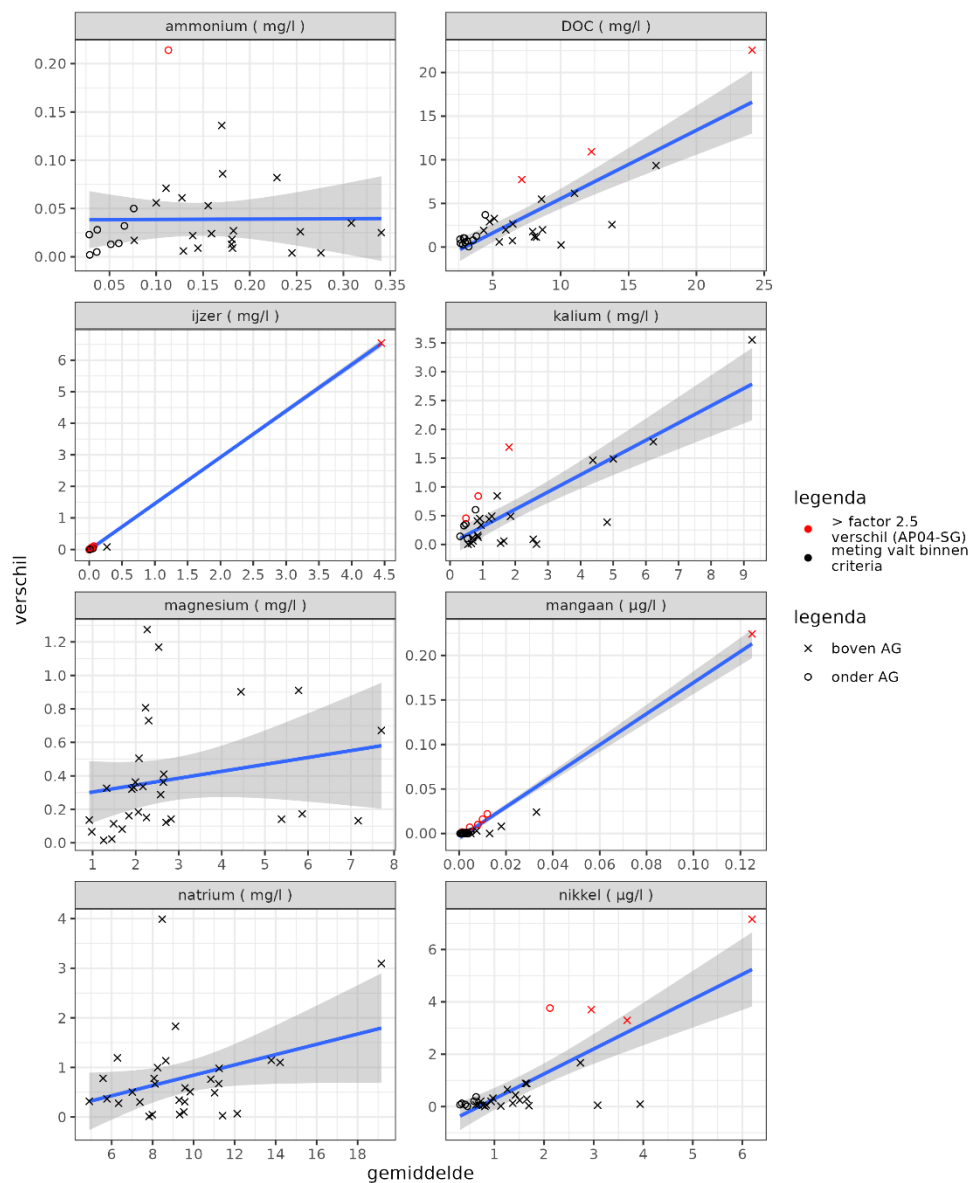
Bijlage 11 Grafieken van duplometingen in bodemvocht

Figuur B11.1 Duplomeetresultaten van mengmonsters weergegeven voor de stoffen aluminium, arseen, barium, cadmium, calcium, chloride, chroom en koper in bodemvocht.



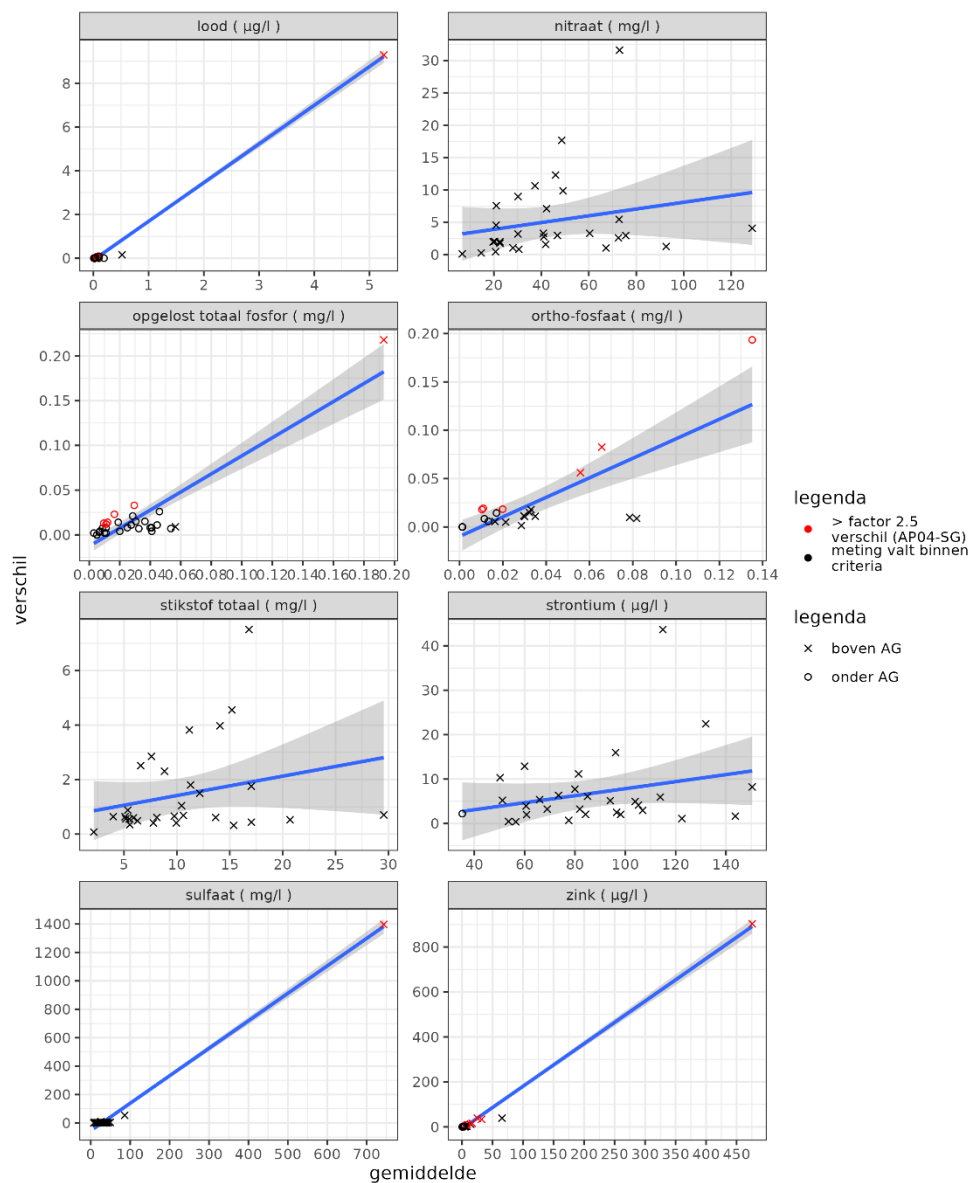
Op de horizontale as het gemiddelde van de twee duplometingen. Op de verticale as het verschil tussen beide duplometingen. Rode metingen voldoen niet aan AP04-SG criteria, zwarte wel. Indien de concentratie van een van beide duplo's onder de AG gemeten is, wordt dit met een punt als cirkel getoond; duplo's > AG staan als kruis getoond.

Figuur B11.2 Duplomeetresultaten van mengmonsters weergegeven voor de stoffen ammonium, opgelost organische koolstof (DOC), ijzer, kalium, calcium, magnesium, mangaan, natrium en nikkel in bodemvocht.



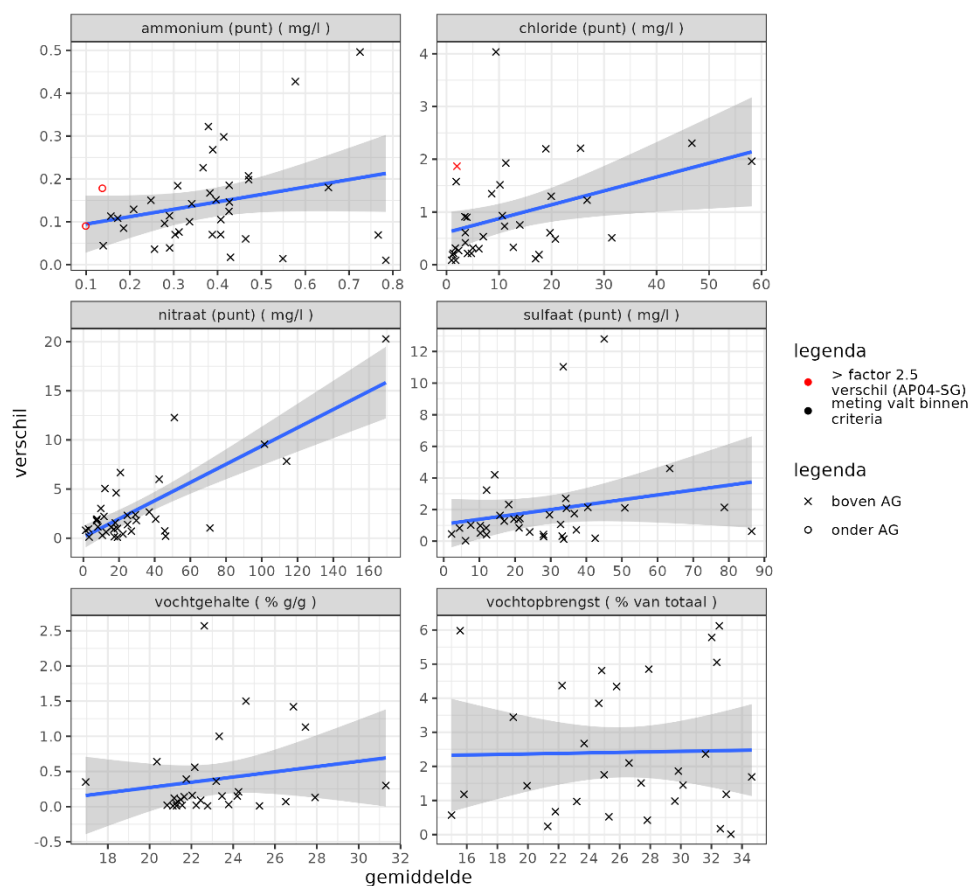
Op de horizontale as het gemiddelde van de twee duplometingen. Op de verticale as het verschil tussen beide duplometingen. Rode metingen voldoen niet aan AP04-SG criteria, zwarte wel. Indien de concentratie van een van beide duplo's onder de AG gemeten is, wordt dit met een punt als cirkel getoond; duplo's > AG staan als kruis getoond.

Figuur B11.3 Duplomeetresultaten van mengmonsters weergegeven voor de stoffen lood, nitraat, opgelost totaal fosfor, ortho-fosfaat, stikstof-totaal, strontium, sulfaat en zink in bodemvocht.



Op de horizontale as het gemiddelde van de twee duplometingen. Op de verticale as het verschil tussen beide duplometingen. Rode metingen voldoen niet aan AP04-SG criteria, zwarte wel. Indien de concentratie van een van beide duplo's onder de AG gemeten is, wordt dit met een punt als cirkel getoond; duplo's > AG staan als kruis getoond.

Figuur B11.4 Duplomeetresultaten van puntmonsters, weergegeven voor de stoffen ammonium, nitraat, chloride en sulfaat in bodemvocht, alsook het vochtgehalte en de vochttopbrengst, weergegeven van de mengmonsters.



Op de horizontale as het gemiddelde van de twee duplometingen. Op de verticale as het verschil tussen beide duplometingen. Rode metingen voldoen niet aan AP04-SG criteria, zwarte wel. Indien de concentratie van een van beide duplo's onder de AG gemeten is, wordt dit met een punt als cirkel getoond; duplo's > AG staan als kruis getoond.

T.J. Brussée | B. Fraters | M. Wolters | M. Verheul

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

november 2025

De zorg voor morgen
begint vandaag