



Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu

Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport



Meten van nitraatconcentraties in de *onverzadigde* *zone* bij lössgronden

Literatuurstudie naar meetmethoden



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

Metten van nitraatconcentraties in de onverzadigde zone bij lössgronden

Literatuurstudie naar meetmethoden

RIVM Rapport 2015-0052

Colofon

© RIVM 2015

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.

B. Fraters, RIVM
L.J.M. Boumans, RIVM

Contact:
Dico Fraters
Centrum voor Milieukwaliteit (MIL)
dico.fraters@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Ministerie van Economische Zaken, in het kader van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (projectnummer 350001)

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

Publiekssamenvatting

Meten van nitraatconcentraties in de onverzadigde zone bij lössgronden

In Zuid-Limburg onderzoeken drie instanties de hoeveelheid nitraat die door landbouwactiviteiten in het grondwater terecht kan komen. Deze instanties hebben verschillen geconstateerd in de gemeten nitraatconcentratie in het bodemvocht dat naar het grondwater wegspoelt. Deze verschillen bleken terug te voeren op de meetmethodiek. Het RIVM heeft een literatuurstudie gedaan naar meetmethoden om nitraatconcentraties te meten. Hieruit blijkt dat de wetenschappelijke literatuur geen voorkeur aangeeft voor één bepaalde meetmethodiek. Het is niet zeker of aanvullend laboratorium- of veldonderzoek die duidelijkheid zal opleveren.

De betrokken drie instanties zijn Waterleidingmaatschappij Limburg (WML), provincie Limburg en het RIVM. WML doet in Zuid-Limburg onderzoek in grondwaterbeschermingsgebieden, de provincie Limburg op de belangrijkste lössplateaus en het RIVM in het gehele lössgebied.

De studie is uitgevoerd op verzoek van een werkgroep die de oorzaak onderzoekt van geconstateerde verschillen in de nitraatconcentraties. WML constateerde namelijk lagere nitraatconcentraties dan het RIVM. Uit een inventarisatie van de WML en het RIVM bleek dat alle meetprotocollen goed zijn onderbouwd. Doordat de gemeten nitraatconcentraties rond de norm liggen (50 milligram per liter), zijn de verschillen vanuit beleidsmatig oogpunt relevant.

Kernwoorden: nitraat, lössgrond, bodemvocht, extractiemethoden, uitspoeling, waterkwaliteit

Synopsis

Measuring nitrate concentrations in the vadose zone of loess soils

Three organisations investigate the potential nitrate load to groundwater due to agricultural activities in the South-Limburg region of the Netherlands. These organisations have recorded discrepancies between networks in measure nitrate concentrations in soil moisture in the unsaturated zone, which is leaching to groundwater. These discrepancies could be attributed to differences in soil moisture extraction methods. RIVM has carried out a review of the scientific, peer review literature about methods that are used to measure nitrate concentrations in and/or leaching from the unsaturated zone. This review showed that there is no preferred method. It is uncertain whether additional laboratory or field research will provide clarification.

The institutions involved are the Water Supply Company Limburg (WML), the Province of Limburg and the RIVM. WML carries out research within the groundwater protection zones in the South-Limburg region, the research of the Province of Limburg is performed on the main loess plateaus, and RIVM does research in the entire region.

The study is performed on request of a task force that looks into the causes of the found discrepancies in nitrate concentrations. WML discovered to measure lower nitrate concentrations than the RIVM. A survey made by WML and RIVM showed that all protocols are sound and well underpinned. Because the measured nitrate concentrations are close to the target value (50 milligram per litre), the differences are relevant from a policy point of view.

Keywords: nitrate, loess soil, pore water, extraction method, leaching, water quality

Voorwoord

Deze literatuurstudie is verricht op verzoek van de groep van deskundigen die zich het afgelopen jaar heeft bezig gehouden met het onderzoeken van de oorzaken van de verschillen in de resultaten tussen de meetnetten in Zuid-Limburg. De studie is gefinancierd vanuit het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM). Het LMM wordt uitgevoerd in opdracht van het ministerie van Economische Zaken.

De auteurs bedanken Ellen Kusters (AgriConnection), Gerard Ros (NMI), Frans Vaessen (WML), Bert Veldstra (Provincie Limburg), Sjef Crijns (DLV Plant) en onze collega's Arno Hooijboer en Eke Buis voor het kritisch doornemen van eerdere concepten van dit rapport, hun commentaar en suggesties voor verbetering, en hun bijdragen aan de discussies over het meten van nitraat in lössgronden. Dank aan onze collega's Julika Vermolen en Emile Schols voor het schrijven van de publiekssamenvatting.

Dico Fraters en Leo Boumans, mei 2015

Inhoudsopgave

Samenvatting — 11

1 Inleiding — 15

- 1.1 Aanleiding — 15
- 1.2 Extractiemethoden in de meetnetten in de Lössregio — 18
- 1.3 Bodemvocht in de onverzadigde zone van lössgronden — 19
- 1.4 Doel en aanpak — 20
- 1.5 Opzet van het rapport — 21

2 Overzicht van gangbare meetmethoden — 23

- 2.1 Classificatie van methoden voor de meting van uitspoeling — 23
- 2.2 Directe meetmethoden in het veld — 24
- 2.3 Directe meetmethoden in het laboratorium — 25
- 2.4 Indirecte meetmethoden in het veld — 26
- 2.5 Indirecte meetmethoden in het laboratorium — 28
 - 2.5.1 Algemeen — 28
 - 2.5.2 Centrifugemethoden — 29
 - 2.5.3 Persmethode — 30
 - 2.5.4 Schudmethoden — 30

3 Meetmethoden gebruikt in meetnetten in Zuid-Limburg — 33

- 3.1 Schudmethode — 33
- 3.2 Centrifugemethode — 35

4 Vergelijking van gangbare meetmethoden — 37

- 4.1 Bevindingen uit overzichtsartikelen — 37
- 4.2 Resultaten van experimentele onderzoeken — 39
 - 4.2.1 Inleiding — 39
 - 4.2.2 Vergelijking van veld- en laboratoriummethoden — 39
 - 4.2.3 Vergelijking van veldmethoden onderling — 51
 - 4.2.4 Vergelijking van laboratoriummethoden onderling — 52

5 Conclusies en aanbevelingen — 59

Literatuurlijst — 63

Bijlage 1 Waterretentiekaracteristieken van leemgrond — 71

Samenvatting

In Zuid-Limburg meten drie instanties nitraatconcentraties op landbouwbedrijven, elk met een eigen meetnet.

Waterleidingmaatschappij Limburg (WML) meet in grondwaterbeschermingsgebieden als onderdeel van het programma Duurzaam Schoon Grondwater (DSG), de provincie Limburg meet op de belangrijkste lössplateaus via het Bodemvochtmeetnet Limburg (BVM) en het RIVM meet in het gehele lössgebied via het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM). De meetnetten verschillen in doel en historie en verschillen daardoor in opzet, uitvoering en meetmethodieken.

In het voorjaar van 2014 is er discussie ontstaan over wat de juiste wijze van het meten is van nitraat in lössgronden. De aanleiding was een verkennend onderzoek van WML, waarbij een verschil werd gevonden in de gemeten nitraatconcentratie tussen de methode gebruikt door WML en de methode gebruikt door het RIVM. Om te achterhalen wat de oorzaak was van dit verschil, is met alle betrokken deskundigen en een aantal onafhankelijke deskundigen overleg gevoerd en is onderzoek uitgevoerd.

De voorlopige conclusie eind 2014 van dit onderzoek was, dat alle drie de meetprotocollen goed zijn onderbouwd en een accurate schatting leveren van de nitraatconcentratie in het verzamelde bodemvocht. Alle methoden zijn geschikt voor het monitoren van de ontwikkeling van de nitraatconcentratie in de tijd. Aangegeven werd dat verder onderzoek nodig is naar de consequenties van het gebruik van verschillende methoden om bodemvocht te winnen uit grondmonsters. In het LMM wordt bodemvocht gewonnen door de grondmonsters te centrifugeren en het uitgeslingerde vocht op te vangen. In DSG en in het BVM worden de grondmonsters geschud met een overmaat vloeistof, waarna de vloeistof wordt gescheiden van de grond. In DSG wordt een zoutoplossing gebruikt, in BVM ultra puur water.

Op basis van de literatuurstudie kon niet worden vastgesteld welke van de drie gebruikte extractiemethoden voor het winnen van bodemvocht uit grondmonsters de beste schatting geeft voor de nitraatconcentratie in het water dat uitspoelt uit de wortelzone bij lössgronden. Daarnaast is in de wetenschappelijke literatuur verkend met welk type onderzoek kwantitatief is aan te tonen welke meetmethode de beste schatting geeft voor de uitspoeling.

Wel is gevonden dat met het centrifugeren het nog in de bodem aanwezige deel van de mobiele fractie van het water wordt gewonnen en mogelijk ook nog een deel van de immobiele fractie, terwijl met schudden zowel het nog aanwezige deel van de mobiele fractie als de volledige fractie immobiel water wordt gewonnen.

Er zijn duidelijke aanwijzingen dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht dat met centrifugeren wordt geëxtraheerd, meer lijkt op het water dat neerwaarts beweegt dan op de concentratie in de immobiele fractie, die niet vrijkomt met centrifugeren. Deze uitspraak geldt voor de situatie dat er in een bodemlaag sprake is van duidelijk

verschillende nitraatconcentraties in het bodemvocht in poriën met verschillende afmetingen. Indien deze randvoorwaarde geldt, zal de centrifugemethode gemiddeld genomen een betere indicatie geven van de concentratie in het uitspoelende water dan de schudmethode. Als er geen concentratieverschillen zijn, leveren de verschillende meetmethoden het zelfde resultaat op.

Het is mogelijk dat zowel de centrifugemethode als de schudmethode de nitraatconcentratie in het mobiele water in de organische-stofrijke wortelzone overschat. Dit komt door afbraak van organische stof en omzetting van ammonium in nitraat (nitrificatie) in het immobiele water in de kleinere poriën. Hierdoor is de nitraatconcentratie in het immobiele water in de kleine poriën hoger dan in het mobiele water in de grotere, watervoerende poriën. De overschatting zal het grootst zijn bij de schudmethode, omdat bij deze methode de gehele immobiele fractie met de hoge nitraatconcentratie wordt meegenomen. Bij de centrifugemethode wordt naast het nog aanwezige mobiele water maar een deel van het immobiele water geëxtraheerd.

Voor de diepere, organische-stofarme bodemlagen, de onderkant van de wortelzone en dieper, geldt precies het omgekeerde. Hier is het mogelijk dat beide methodes de nitraatconcentratie in het werkelijk uitspoelende water onderschatten. Dit is het geval als een gedeelte van het nitraat in het immobiele water in de kleinere poriën wordt afgebroken en omgezet in, onder andere, stikstofgas (denitrificatie). De nitraatconcentratie in de immobiele fractie is dan lager dan in de mobiele fractie. De onderschatting zal het grootst zijn bij de schudmethode, omdat die de gehele immobiele fractie bemonsterd. Bij de centrifugemethode wordt hooguit een deel van de immobiele fractie meegenomen. Hierdoor zal de onderschatting geringer zijn.

De nitraatconcentratie in het mobiele water, onder de wortelzone, kan verschillen van de nitraatconcentratie in het mobiele water op grotere diepte, bijvoorbeeld daar waar het grondwater wordt aangevuld (de grondwaterspiegel), en in de bovenste meters van het grondwater. Een van de factoren die hierbij meespelen is de denitrificatie van het uitspoelende nitraat onderweg in de kleine poriën.

Uitsluitsel over welke methode de beste is, is mogelijk te verkrijgen via onderzoek in het gebied zelf met veldmethoden. Het is zinvol om voorafgaand aan het onderzoek met veldmethoden eerst nog laboratoriumonderzoek uit te voeren. De resultaten van een dergelijk laboratoriumonderzoek zijn te gebruiken om inzicht te krijgen in de bodem- en vochtkenmerken van de lössgronden op potentiële onderzoeklocaties. Met deze resultaten kunnen tevens modellen voor het ontwerpen en uitwerken van de veldproeven worden geparametriseerd en/of getoetst.

Lysimeters lijken de meest geschikte apparaten voor het in het veld bepalen van de nitraatconcentratie in het uitspoelende water. De nitraatconcentraties in het bodemvocht dat is gewonnen met de verschillende extractiemethoden, kunnen dan worden vergeleken met de concentratie die is gemeten in het water dat de lysimeters aan de onderkant verlaat. Dit betekent dat dan tevens grondmonsters moeten

worden genomen. Het bodemvocht dient dan te worden gewonnen met de in de drie meetnetten gebruikte extractiemethoden.

Bij het uitvoeren van een dergelijk onderzoek verdient het de voorkeur om verschillende typen lysimeters te gebruiken en om vooraf na te gaan wat de gewenste meetdiepte is en hoeveel herhalingen nodig zijn. Tevens is het aan te bevelen aanvullende metingen uit te voeren met andere apparatuur, zoals 'time domain reflectometers', tensiometers en poreuze cups. Ook is het van belang na te gaan of het uitvoeren van tracerproeven (^{15}N , kleur, ^{18}O) een meerwaarde heeft. Met aanvullende metingen en tracerproeven kan inzicht worden verkregen in oorzaken van verschillen. Dit onderzoek zou meerdere meetjaren moeten omvatten zodat de effecten van jaarlijkse weersverschillen zichtbaar worden.

Een dergelijke studie kan het best worden uitgewerkt in een plan van aanpak dat wordt opgesteld in combinatie met een voorstudie en in overleg met onderzoekers die ervaring hebben met lysimeteronderzoek. Maar ook dan kan niet worden gegarandeerd dat eenduidig is vast te stellen welke van de nu gebruikte extractiemethoden de beste schatting geeft van de uitspoeling.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

In Zuid-Limburg worden door drie instanties nitraatmetingen gedaan in percelen op landbouwbedrijven.

Waterleidingmaatschappij Limburg (WML) laat metingen uitvoeren in landbouwpercelen in grondwaterbeschermingsgebieden als onderdeel van het programma Duurzaam Schoon Grondwater (DSG). WML neemt op twee locaties per perceel monsters op twee diepten en berekent een gemiddelde concentratie per perceel en per grondwaterbeschermingsgebied. WML is vooral geïnteresseerd in de bescherming van de drinkwaterbronnen. Het is daarom van belang te weten of de nitraatconcentratie de norm zal overschrijden. Als de norm wordt overschreden, dan wordt in samenwerking met de landbouwers uitgezocht hoe de nitraatuitspoeling kan worden verminderd. De metingen worden ook gebruikt als motivatie voor de deelnemers en om hen sturingsmogelijkheden te geven.

De provincie Limburg doet metingen in percelen op de belangrijkste lössplateaus in Zuid-Limburg via het Bodemvochtmeetnet Limburg (BVM). De provincie neemt vijf steken per perceel en analyseert één mengmonster en berekent gemiddelden per gewastype en per plateau.

Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) meet in percelen van bedrijven die deelnemen aan het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) in vier grondsoortregio's (Zand, Klei, Veen en Löss). Die bedrijven liggen in elke regio verspreid over het gehele gebied en voor de Lössregio is dit geheel Zuid-Limburg. Per bedrijf worden op 16 locaties monsters genomen. Het RIVM berekent gemiddelden per landbouwbedrijf, per bedrijfstype en voor de regio als geheel.

De provincie Limburg en het RIVM zijn vooral geïnteresseerd in de trendmatige ontwikkeling van de kwaliteit van het bodemvocht. In het LMM kan de trend in de waterkwaliteit worden gekoppeld aan de trendmatige veranderingen in de landbouwpraktijk. De landbouwpraktijk wordt door LEI, onderdeel van de Wageningen Universiteit en Researchcentrum, op de aan het LMM deelnemende bedrijven gemonitord. Zowel Provincie als het RIVM zijn naast de trend in de nitraatconcentratie, ook geïnteresseerd in de trends van andere stoffen zoals fosfor, macro-elementen (zoals natrium, kalium, chloride en sulfaat) en zware metalen.

Elk meetnet is opgezet vanuit een iets andere doelstelling en met een andere historie. De meetnetten verschillen hierdoor niet alleen in hun opzet, maar ook in de gebruikte meetmethodieken.

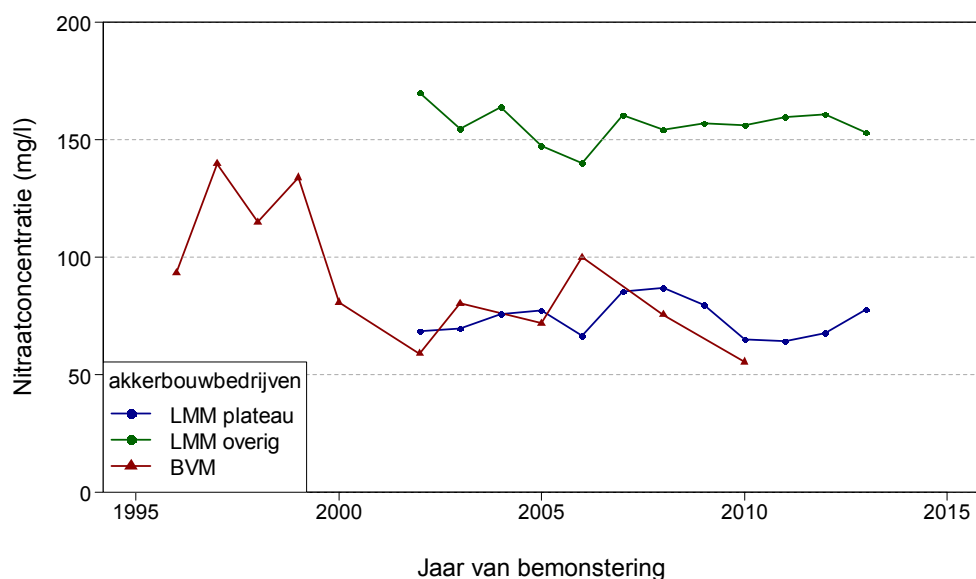
De aanleiding voor deze literatuurstudie zijn de resultaten van een eerder uitgevoerd experimenteel onderzoek (Vaessen et al., 2014). Uit dit onderzoek bleek dat er een verschil tot 40% in de gemeten

nitraatconcentratie kan optreden tussen de meetmethodieken die worden gebruikt in DSG en in het LMM. Nader onderzoek en overleg tussen betrokken deskundigen wees uit dat het gebruik van verschillende methoden voor het winnen van het bodemvocht uit de grondmonsters de meest waarschijnlijk oorzaak is voor het gevonden verschil (Ros, 2014). Daarnaast zouden de verschillen in de meetdiepte en in het meettraject een rol kunnen spelen (Ros, 2014). Op meetnetniveau speelt daarnaast nog mee dat de meetnetten niet precies hetzelfde gebied dekken (grondwaterbeschermingsgebied < lössplateaus < Zuid-Limburg) en dat de definities van bodemgebruikstypen en de verhoudingen in de arealen tussen de bodemgebruikstypen anders zijn.

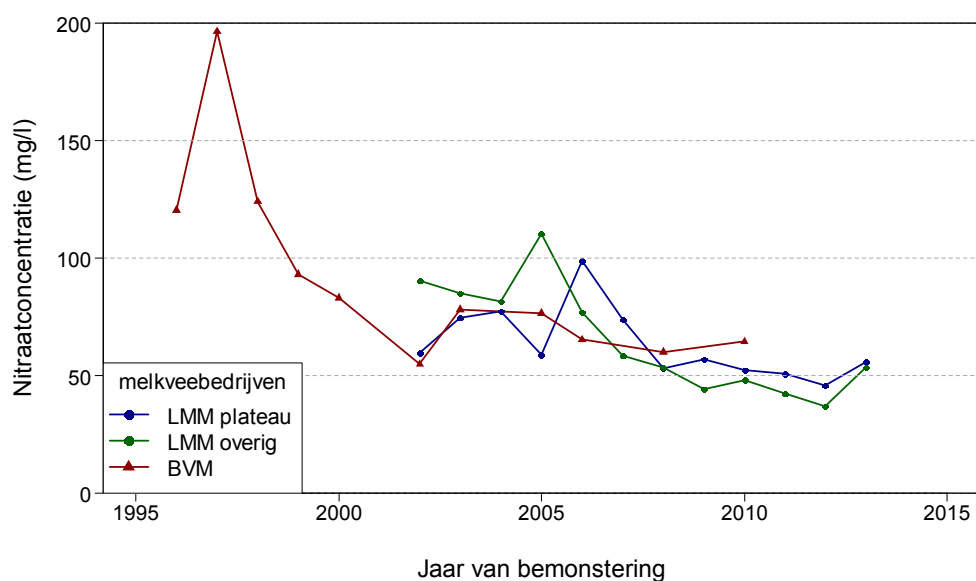
De verschillen in de gemeten nitraatconcentraties tussen de extractiemethoden zijn in de orde van grootte van 20-40% (nog niet gepubliceerde resultaten). Dergelijke verschillen zijn minder groot dan ze op het eerste gezicht lijken; 20% is een verschil tussen 45 mg/l en 55 mg/l en 40% is een verschil tussen 40 mg/l en 60 mg/l, en komt overeen met een verschil in uitspoeling van respectievelijk 7 en 14 kg N/ha.

In de praktijk van de meetnetten spelen echter vele andere factoren een rol die de meetresultaten kunnen beïnvloeden. Als met de bekende factoren rekening wordt gehouden (verschillen in meetgebied en verschillen in definitie en omvang van de bodemgebruikstypen), dan laat een vergelijking van de gegevens van het BVM Limburg en het LMM geen duidelijke verschillen meer zien in de resultaten (Figuur 1.1 en Figuur 1.2) (nog niet gepubliceerde resultaten van onderzoek uitgevoerd met de provincie Limburg). Dit ondanks het feit dat in BVM en LMM verschillende extractiemethoden worden gebruikt. Dit betekent dat er nog onbekende factoren zijn die het verschil, veroorzaakt door het verschil in extractiemethoden, compenseren. Een mogelijke factor is het verschil in meetdiepte. BVM bemonstert de bodemlaag 1,3-1,4 m beneden maaiveld en LMM de bodemlaag 1,5-3,0 m.

In principe zijn alle drie de gebruikte extractiemethoden geschikt om trends in de nitraatconcentraties te kunnen vaststellen. De verschillen tussen de meetmethoden zijn dus niet relevant voor het vaststellen of maatregelen die gericht zijn op het terugdringen van de nitraatuitspoeling, een effect sorteren. Wel is de verwachting dat een methode die hogere concentraties meet, sneller het al dan niet optreden van een effect van maatregelen in beeld zal kunnen brengen. De reden hiervoor is dat het bemonsterde water met de hoogste concentratie blijkbaar het sterkst is beïnvloed door menselijk handelen en/of dat andere invloeden, bijvoorbeeld denitrificatie, nog minder effect hebben. Wijzigingen in het handelen zullen daardoor ook eerder zichtbaar zijn en minder worden gemaskeerd. Dit geldt uiteraard alleen voor bodemlagen, zoals de lagen beneden de wortelzone, waar organische afbraak en nitrificatie geen rol spelen.



Figuur 1.1 Trend in nitraatconcentratie bij akkerbouw in het bodemvochtmeetnet van de provincie Limburg (BVM) (metingen op de plateaus) en het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) (metingen op de plateaus en in de overige delen van Zuid-Limburg)



Figuur 1.2 Trend in nitraatconcentratie bij melkvee in het Bodemvochtmeetnet van de provincie Limburg (BVM) (metingen op de plateaus) en het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) (metingen op de plateaus en in de overige delen van Zuid-Limburg)

Beleidsmatig zijn de gevonden verschillen in de nitraatconcentraties tussen de meetnetten wel relevant. De nitraatconcentraties op landbouwboubedrijven liggen de laatste jaren gemiddeld rond de norm van 50 mg nitraat per liter (zie Figuur 1.1 en Figuur 1.2). De resultaten van de meetnetten worden namelijk ook gebruikt om te toetsen aan de milieukwaliteitsnorm. Bij het gebruik van de centrifugemethode in het LMM wordt een nitraatconcentratie gemeten die gemiddeld, voor Zuid-

Limburg, boven de norm ligt (zie Figuur 1.1 en Figuur 1.2). Bij het gebruik van de schudmethode, in DSG, ligt de gemeten nitraatconcentratie onder de norm, gemiddeld tussen de 40 en 50 mg/l (Ros, 2014). In het eerste geval is de beleidsmatige conclusie waarschijnlijk dat aanvullende maatregelen nodig zijn, bijvoorbeeld door het aanscherpen van de stikstofgebruiksnormen, en in het tweede geval zal beleidsmatig waarschijnlijk minder noodzaak worden gevoeld om aanvullende maatregelen te nemen.

De vraag die daarom voorligt, is: welke van de gebruikte extractiemethoden, voor het winnen van bodemvocht uit grondmonsters, geeft de beste benadering voor de nitraatconcentratie in het water dat uitspoelt uit de wortelzone bij lössgronden.

1.2 Extractiemethoden in de meetnetten in de Lössregio

In de drie, hiervoor genoemde, meetnetten wordt gebruik gemaakt van laboratoriummethoden voor het extraheren van bodemvocht uit grondmonsters uit de bodemlaag beneden de wortelzone. De grondmonsters worden in het veld verzameld. DSG bemonstert de lagen 1,4-1,6 m en 2,4-2,6 m -mv (beneden maaiveld). Het BVM bemonstert de laag 1,3-1,4 m -mv en het LMM bemonstert de laag 1,5-3,0 m -mv. De veldvochtige grondmonsters worden naar het laboratorium gebracht om bodemvocht te winnen en om vervolgens de nitraatconcentratie in het bodemvocht te bepalen.

Er worden twee verschillende typen extractiemethoden gebruikt, ten eerste de zogenaamde centrifugemethode en ten tweede de schudmethode.

Het LMM gebruikt een centrifugemethode. Men centrifugeert de grondmonsters en de nitraatconcentratie wordt gemeten in het centrifugaat.

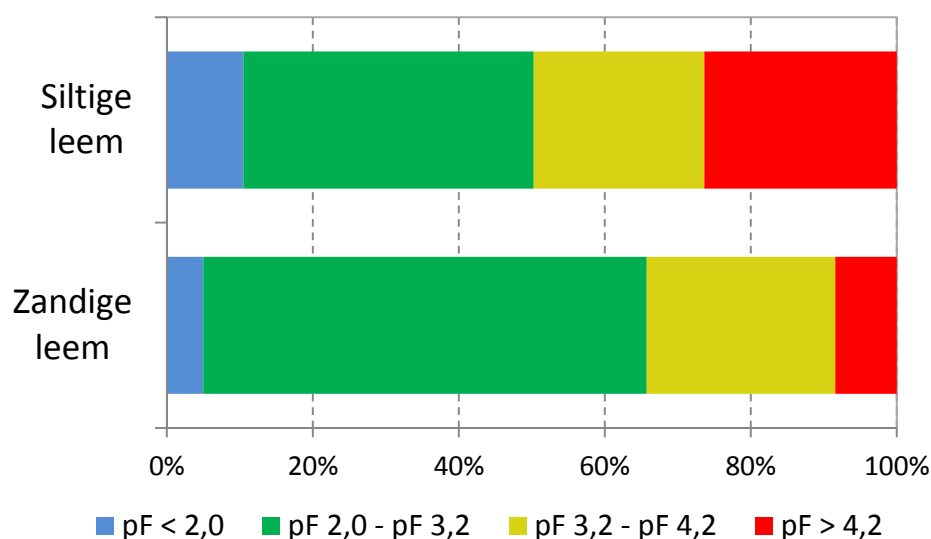
Het BVM en DSG passen de schudmethode toe. Hierbij wordt in het laboratorium een grondmonster eerst gemengd en in tweeën gesplitst. Vervolgens wordt een deel gebruikt voor de bepaling van het vochtgehalte en het andere deel voor het bepalen van de nitraatconcentratie. Aan dat tweede deel wordt een vloeistof toegevoegd, dit mengsel wordt geschud en vervolgens worden de vloeistof en gronddeeltjes gescheiden. In de vloeistof die na scheiden overblijft (het schudextract) wordt de nitraatconcentratie bepaald. De nitraatconcentratie in het oorspronkelijk bodemvocht wordt berekend door de gemeten nitraatconcentratie in het schudextract te vermenigvuldigen met een 'verdunningsfactor'. De verdunningsfactor wordt berekend met het gemeten vochtgehalte in het eerste deel van het grondmonster en de hoeveelheid toegevoegd vocht aan het tweede deel van het grondmonster. DSG schudt een grondmonster met een 0,01 M CaCl_2 -oplossing in een verhouding van 1 op 2 (50 ml grond met 100 ml vloeistof). BVM schudt een grondmonster met Millipore-water in een verhouding van 1 op 20 (50 g grond en 1000 ml vloeistof).

Alle drie de gebruikte extractiemethoden voor bodemvocht zijn internationaal aanvaard en worden veel gebruikt in het onderzoek. Het

is ook bekend uit de literatuur dat met verschillende extractiemethoden verschillende resultaten worden gevonden. Er is bijvoorbeeld literatuur waaruit blijkt dat verschillen in schudmethoden al verschillende resultaten kunnen opleveren (zie paragraaf 2.5.4). Bij de bespreking van het bodemvocht in de onverzadigde zone van lössgronden, in de volgende paragraaf, zal op de mogelijke oorzaak van de verschillen tussen schudden en centrifugeren worden ingegaan.

1.3 Bodemvocht in de onverzadigde zone van lössgronden

Een van de karakteristieke eigenschappen van lössgronden is dat er meer vocht voor planten aanwezig is dan bij andere gronden. Dit heeft twee redenen. Ten eerste zijn deze gronden vaak tot op grote diepte goed bewortelbaar, waardoor planten tot op een diepte van meer dan een meter onder maaiveld nog vocht kunnen winnen. Ten tweede houdt de bodem het water zodanig vast dat het na regen grotendeels in de bodem blijft en niet naar diepere lagen wegstroomt. Het water zit echter niet zo stevig vast dat planten het niet meer zouden kunnen opnemen. Bij een zandige leemgrond is ongeveer 85% van het vocht beschikbaar en bij een siltige leemgrond 65% (Figuur 1.3, groene en gele kleur).



Figuur 1.3 Beschikbaarheid van bodemvocht in een lössondergrond. Percentage vocht van totaal vocht bij verzadiging per zuigspanningsklasse voor een siltige (boven) en zandige (onder) leemondergrond. Bewerking van gegevens van Wösten et al. (2001)

Toelichting Figuur 1.3: De blauw gekleurde fractie van het bodemvocht zal binnen enige dagen weggezakken naar diepere bodemlagen. De groen gekleurde fractie is vocht dat gemakkelijk door planten opneembaar is. Een deel van dit vocht zal langzaam naar grotere diepte wegzakken als het niet door planten wordt opgenomen. De gele fractie is wel opneembaar voor de plant maar dit kost meer energie en zal ten koste kunnen gaan van de gewasproductie. De rood gekleurde fractie is het niet meer voor de plant opneembare bodemvocht. De beschikbaarheid en het vochtgehalte in de bodem hangen af van de zuigspanning (zie Bijlage 1). De zuigspanning wordt uitgedrukt in cm waterkolom. De zuigspanning kan in droge perioden dalen tot

beneden de -10^4 cm. Voor het gemak wordt daarom vaak de logaritme genomen van de absolute waarde van de zuigspanning. Dit is de zogenaamde pF-waarde. Een pF 2,0 komt overeen met -100 cm waterkolom, een pF van 4,2 met -16000 cm.

Op basis van de voorlopige resultaten van een aanvullend onderzoek, dat apart zal worden gerapporteerd, is een hypothese opgesteld voor de oorzaak van de verschillen in resultaten tussen de centrifuge- en de schudmethode. De hypothese is dat met centrifugeren van lössgrond de nitraatconcentratie wordt bepaald in het gemakkelijk winbare bodemvocht (het groene deel en mogelijk een deel van gele deel in Figuur 1.3) en dat met schudden de nitraatconcentratie wordt bepaald in zowel het gemakkelijk als het moeilijk winbare bodemvocht (dus het groene deel en het gehele gele en rode deel in Figuur 1.3).

Het idee is dat er bij lössgronden in de bodemlagen beneden de wortelzone sprake is van verschillen in de nitraatconcentratie in het bodemvocht tussen de verschillende delen (fasen). Uitgaande van een twee-fasenmodel, zijn er:

- een gemakkelijker winbare (mobiele) fase in de relatief grotere poriën van de bodem met een hogere nitraatconcentratie, en
- een moeilijker winbare (immobiele) fase in de kleinere poriën met een lagere nitraatconcentratie.

In de werkelijkheid zal er uiteraard sprake zijn van een geleidelijke overgang van mobiel naar immobiel water. Het idee van een meer-fasensysteem is niet nieuw. Larsson en Jarvis (1999) laten zien dat een model met twee fasen de nitraatuitspoeling uit de onverzadigde zone van een kleigrond beter simuleert dan een 1-fasemodel. Ook bij de uitspoeling van zout uit de onverzadigde zone van een zandgrond kan sprake zijn van twee fasen, waarbij de immobiele fase slechts langzaam stof uitwisselt met de stromende fase (Katepas et al., 2014, bromide en jodide; Padilla et al., 1999, chloride). In deze studies gaat het wel om metingen van het transport aan de hele kolom. Daarom hoeft de mobiele-immobiele fase niet of niet volledig gerelateerd te zijn aan de poriegroottefracties, maar kan mobiel-immobiel ook te maken hebben met de aanwezigheid van voorkeursstroombanen. Of de nitraatconcentratie in het bodemvocht in de verschillende soorten poriën ook verschilt, hangt onder andere af van de mate waarin uitwisseling van water (stroming) en nitraat (stroming met water en diffusie) plaatsvindt tussen poriën (zie Koestel et al., 2012, voor een uitgebreide meta-analyse van de effecten van bodem- en locatie-eigenschappen en van experimentele omstandigheden op stoftransport).

1.4 Doel en aanpak

Het doel van deze studie is om helder te krijgen welke van de drie gebruikte extractiemethoden de beste benadering geeft voor de nitraatconcentratie in het water dat uitspoelt uit de wortelzone bij lössgronden.

Deze studie beperkt zich tot de wetenschappelijke literatuur. Het voordeel hiervan is dat op relatief eenvoudige wijze vele tientallen jaren onderzoekswerk in een korte periode kunnen worden samengevat. Het nadeel is dat het gepubliceerde onderzoek nooit precies datgene heeft

onderzocht waarin we geïnteresseerd zijn. Bovendien kunnen de experimentele omstandigheden anders zijn, de gebruikte technieken verouderd zijn of zijn bepaalde details die voor ons onderzoek relevant zijn, niet gerapporteerd, bijvoorbeeld omdat ze voor dat onderzoek niet relevant waren. Het is niet doenlijk om bij de presentatie van de resultaten van de onderzoeken al hun beperkingen te benoemen. Bovendien zou het rapport hierdoor onleesbaar worden. De lezer mag er vanuit gaan dat elk onderzoek beperkingen heeft, waardoor bij het gebruik van de resultaten van elk onderzoek voor deze studie vraagtekens zijn te zetten. Het idee is echter dat als meerdere onderzoeken, uitgevoerd onder verschillende omstandigheden en/of met andere methoden en/of een andere aanpak, leiden tot vergelijkbare resultaten, deze resultaten toch een duidelijke aanwijzing geven voor wat er aan de hand is.

Met behulp van literatuurzoeksysteem is een lijst gemaakt van de wetenschappelijke literatuur over dit en aanverwante onderwerpen. Op basis van een vluchtige lezing zijn de meest relevant lijkende artikelen geselecteerd voor een meer gedegen bestudering. Hierbij is in eerste instantie de voorkeur gegeven aan overzichtsartikelen en artikelen waarin veld- en laboratoriummethoden met elkaar vergeleken zijn.

Vervolgens is een kort overzicht gemaakt van verschillende typen van methoden en gangbare varianten. Bij het maken van dit overzicht is aandacht besteed aan het toepassingsgebied en de voor- en nadelen. Daarna zijn resultaten van vergelijkingsstudies, voor zover relevant voor dit onderzoek, op een rij gezet.

1.5 Opzet van het rapport

Hoofdstuk 2 geeft een overzicht van alle gangbare methoden voor het meten van uitspoeling uit, en/of het meten van de concentratie in het bodemvocht in, de onverzadigde zone. Hierbij zijn vier groepen van methodieken onderscheiden. Per groep worden de methoden kort besproken.

Daarna worden de toegepaste extractiemethoden in de meetnetten in Zuid-Limburg, centrifugeren en schudden (met water en met een zoutoplossing), in meer detail behandeld in hoofdstuk 3.

In hoofdstuk 4 wordt een onderlinge vergelijking gemaakt van de gangbare meetmethoden zoals die zijn besproken in hoofdstuk 2. Hierbij zal de nadruk liggen op de vergelijking van de centrifuge- en schudmethode enerzijds, met methoden waarbij in het veld direct de concentratie in het uitspoelende water wordt gemeten anderzijds.

Het rapport sluit af met conclusies en aanbevelingen in hoofdstuk 5.

2 Overzicht van gangbare meetmethoden

2.1 Classificatie van methoden voor de meting van uitspoeling

Er zijn verschillende classificatiesystemen mogelijk voor de methoden om de uitspoeling van nitraat en andere stoffen in de onverzadigde zone van de bodem te meten (Fares et al., 2009; Di Bonito et al., 2008; Di Bonito, 2005; Csillag et al., 1999; Lajtha et al., 1999). De hier gepresenteerde indeling in vier groepen (Tabel 2.1) heeft dus geen algemene geldigheid, maar sluit op hoofdlijnen wel aan bij de gebruikelijke wijzen van indelen.

Tabel 2.1 Overzicht van de verschillenden soorten van methoden voor het meten van uitspoeling in de onverzadigde zone. Indeling op basis van de locatie van de vochtextractie en het type meting

Locatie vochtextractie	Type metingen	
	Direct (concentratie en flux)	Indirect (concentratie)
Veld (<i>in situ</i>)	lysimeters	actieve monsternamen
	- vrije drainage - onderdruk	- poreuze cups - VMS ¹ - poreuze plaat
Laboratorium (<i>ex situ</i>)	kolommen	passieve monsternamen
		- glasvezelmeters - panlysimeter - waterfrontdetectoren - ionenuitwisseling
	- vrije drainage - onderdruk - circulatie (ESPS) ²	centrifuge-extracties
		- drainagemethoden - verdringingsmethoden
		persextracties
		- compactie - gasdruk
		schudextracties
		- waterextracties - zoutextracties

1 VMS staat voor Vadose zone Monitoring System; dit zijn gekoppelde poreuze cups in combinatie met 'time domain reflectometers' (zie paragraaf 2.4).

2 ESPS staat voor Equilibrium Soil Pore Solution; dit is een gesloten systeem waarbij door een kolom water wordt gecirculeerd (zie paragraaf 2.3).

Voor deze studie maken we op het hoogste niveau onderscheid tussen directe metingen van de uitspoeling en indirecte metingen. Bij de directe metingen wordt aan de onderkant van een bodemkolom gedurende een bepaalde periode water verzameld en in dit water wordt het nitraat gemeten. In principe is dan door de hoeveelheid water en de concentratie te vermenigvuldigen de precieze hoeveelheid nitraat bekend die in deze periode is uitgespoeld. Bij de indirecte metingen wordt een of meerdere malen in een bepaalde tijdsperiode een concentratie gemeten op een bepaalde plek in de bodem. De uitspoeling kan worden berekend door een schatting te maken van de hoeveelheid

bodemvocht die in die periode naar beneden is getransporteerd en die hoeveelheid met de gemeten concentratie te vermenigvuldigen.

Bij zowel de directe als de indirecte uitspoelingsmeetmethoden kunnen we onderscheid maken tussen veldmetingen (*in situ*) en laboratoriummetingen (*ex situ*). Bij die laatste worden de bodemonsters in het veld genomen, maar vindt de vochtextractie plaats in het laboratorium.

2.2 Directe meetmethoden in het veld

Voor directe metingen van de uitspoeling in het veld worden lysimeters gebruikt. Er zijn vele verschillende uitvoeringen. Een belangrijk onderscheid is of het water wordt verzameld door te wachten tot het vanzelf uit de bodemkolom stroomt (vrije drainage of wel passieve monsternamen) of dat men een onderdruk aan de onderkant van de lysimeterkolom aanbrengt (actieve monsternamen). Deze onderdruk is meestal gelijk aan de natuurlijke onderdruk in de naastgelegen bodem, waardoor het water er op semi-natuurlijke wijze wordt uitgetrokken (Siemens en Kaupenjohann, 2004). Verder kan onderscheid worden gemaakt tussen lysimeters geïnstalleerd *in situ* (geen verplaatsing van de lysimeter) en *ex situ* lysimeters, waarbij de lysimeters naar een gemeenschappelijke locatie worden overgebracht, bijvoorbeeld een onderzoeksstation. Tot slot kan nog onderscheid worden gemaakt tussen ongestoorde lysimeters, waarbij de bodem (nagenoeg) in zijn natuurlijke toestand blijft, en gestoorde lysimeters, waarbij de bodem wordt uitgegraven en in de lysimeter wordt ingebracht. In dat laatste geval worden meestal wel alle maatregelen genomen om de natuurlijke situatie zo goed mogelijk na te bootsen.

Vrije drainage versus onderdruk

Water zal de bodemkolom pas verlaten als de druk groter is dan de atmosferische luchtdruk. Hierdoor zal bij systemen met een vrije drainage altijd een (dunne) waterverzadigde laag ontstaan aan de onderkant van de bodemkolom (zie bijvoorbeeld Giesler et al., 1996). Die waterverzadigde laag is er van nature niet. In een dergelijke laag kunnen daarom processen optreden, bijvoorbeeld denitrificatie, die normaal niet zouden optreden. Het aanleggen van onderdruk aan de onderkant van de kolom maakt het systeem ingewikkelder en kwetsbaarder voor storingen. Bovendien is het vaak moeilijk te bepalen wat de natuurlijke onderdruk van het systeem is op de betreffende diepte, ook al omdat die gedurende het jaar zal schommelen. Indien een te grote onderdruk wordt aangelegd, kan dit leiden tot een afwijkend stromingspatroon en daarmee tot een niet-normaal water- en stoftransport. Grote verschillen in hoeveelheid ingevangen water en in gemeten concentratie tussen vrij drainerende systemen en onderdrukssystemen kunnen daardoor optreden. Haines et al. (1982) vinden grote verschillen als zij (vrij drainerende) panlysimeters vergelijken met (met onderdruk werkende) poreuze platen. Dit zijn systemen waarbij de bodemkolom niet aan de zijkant afgesloten is, zoals bij lysimeters wel het geval is.

In situ versus ex situ

De meest natuurlijke situatie is dat de bodemkolom op zijn plaats blijft en in contact is met zijn directe omgeving. Dit levert echter vaak allerlei praktische problemen op, vooral als onderzoek aan verschillende bodems en/of gewasrotaties moet worden uitgevoerd. Verder kan het leiden tot veel reistijd tussen locaties en tot mogelijk problemen met installaties of tot het creëren van een lastige situatie voor de landgebruiker. Een oplossing is om een bodemkolom te steken, met bijvoorbeeld een metalen ring, en deze te verplaatsen naar een locatie waar gemakkelijk onderzoek kan worden uitgevoerd. Als het om een veld op een onderzoekslocatie gaat, zouden de kolommen via damwanden gescheiden kunnen worden. Het aanbrengen van scheidingswanden (zowel op locatie als bij verplaatsing) levert gevaar op voor preferent watertransport langs deze wand. Het effect is groter naarmate de omvang van de kolom kleiner is. Daarnaast zal bij het steken van een kolom en/of bij het transport het risico bestaan dat deze toch 'gestoord' wordt, bijvoorbeeld omdat er een breuk of verdichting in de kolom optreedt, wat gevolgen voor het watertransport in de kolom kan hebben.

Ongestoord versus gestoord

Uiteraard is verrichten van onderzoek aan ongestoorde lysimeters de meest ideale situatie. Helaas is het inrichten van dergelijke lysimeters soms te duur of fysiek onmogelijk vanwege het bodemtype. In die gevallen wordt de bodem per laag uitgegraven en per laag teruggebracht in de lysimeter; zie bijvoorbeeld Deneufbourg et al. (2013), Fonder et al. (2010) en Van der Laan et al. (2010).

Samenvatting

Lysimeters representeren de meest natuurlijke situatie. Dat neemt niet weg dat er bijna altijd sprake is van beïnvloeding bij het installeren en gedurende het meten. Vaak zijn aanvullende metingen en experimenten noodzakelijk om de orde van grootte van het effect van deze beïnvloeding te kunnen bepalen.

2.3**Directe meetmethoden in het laboratorium**

Uitspoelingsproeven met bodemkolommen in het laboratorium hebben als groot voordeel dat nagenoeg alle omstandigheden volledig gecontroleerd kunnen worden. Men kan dus heel precies de effecten van datgene waarin men geïnteresseerd is onderzoeken (zie bijvoorbeeld Moir et al., 2013).

De bodemkolommen die in het laboratorium worden gebruikt, zijn per definitie *ex situ* (zie paragraaf 2.2). Er wordt soms gewerkt met in het veld gestoken kolommen die dan onder laboratoriumomstandigheden worden gebruikt voor testen (Aislabie et al., 2011; Akhtar et al., 2011; Mosaddeghi et al., 2009; Pang et al., 2008). Bij kolomproeven is er echter risico op randeffecten (Corwin et al., 1991). Aangezien de omvang van de kolommen bijna altijd veel kleiner is in het laboratorium dan in het veld, is het risico op randeffecten en verstoring van de kolommen gebruikt in het laboratorium groter. Er zijn wel methoden om dit zoveel mogelijk te voorkomen (Corwin, 2000). Bij veel proeven wordt overigens met een volledig gestoorde kolom gewerkt, omdat men vooral

geïnteresseerd is in het bestuderen van processen of de potentiële uitloging van het materiaal wil meten (MacDonald et al., 2004; Corwin et al., 1991).

Ook in het laboratorium kan men met of zonder onderdruk aan de onderkant van de kolom de experimenten uitvoeren. Naast water kan gebruikgemaakt worden van een zoutoplossing (MacDonald et al., 2004). Verder is er vaak sprake van een relatief grote aanvoer van water/vloeistof per tijdseenheid aan de bovenkant van de kolom vergeleken met de natuurlijke situatie. Voorbeelden hiervan zijn terug te vinden bij Moir et al. (2013) en Corwin et al. (1991).

Een speciale versie van de kolommethode is de zogenaamde Equilibrium Soil Pore Solution (ESPS). Het principe van deze methode is om een quasi-evenwicht te verkrijgen door in een gesloten systeem water door een bodemkolom te laten circuleren totdat evenwicht is bereikt (Ludwig et al., 1999).

2.4 Indirecte meetmethoden in het veld

De indirecte veldmethoden, waarbij alleen concentraties van stoffen worden gemeten, zijn onder te verdelen in methoden waarbij actief moet worden bemonsterd en waarbij passief wordt bemonsterd.

a) Actieve monsternamen

In veldexperimenten en in, op modellen gebaseerde, monitoringprogramma's wordt veelvuldig gebruikgemaakt van poreuze cups (actieve monsternamen). Poreuze cups worden ook wel, en ons inziens verwarrend, mini- of micro-lysimeters genoemd (Di Bonito, 2005).

Deze cups worden op de gewenste meetdiepte(n) aangebracht en vervolgens worden deze bemonsterd met enige regelmaat (vaak één keer per één of twee weken) en gedurende enige tijd (meestal gedurende het seizoen waarin het watertransport naar de diepere bodemlagen plaatsvindt). Bemonstering vindt plaats door een lichte onderdruk aan te brengen in de cup en zo het water te verzamelen. De onderdruk varieert veelal tussen de -30 en -80 kPa (pF 2,5-2,9); Gheysari et al. (2009): -30 kPa, Premrov et al. (2014): -50 kPa, Jabloun et al. (2015) en Lord en Shepherd (1993): -80 kPa. Met deze onderdruk wordt alleen het wegzijgende water en een deel van het voor planten gemakkelijk beschikbare bodemvocht bemonsterd (zie Figuur 1.3). Op basis van weersgegevens wordt met watertransportmodellen berekend wat de totale hoeveelheid water is, die gedurende de meetperiode door het meetvlak passeert. Hierbij wordt rekening gehouden met de gewashistorie en de bodemopbouw. Zie voor recente voorbeelden voor dergelijk berekening Jabloun et al. (2015) en Premrov et al. (2014).

Deze cups bemonsteren maar een heel klein deel van de bodem (puntmeting) en er zijn daardoor veel metingen nodig om een representatief beeld te krijgen. De aanname is dat, mede doordat slechts een klein deel van de bodem wordt bemonsterd, het effect van de monsternamen op het water- en stoftransport verwaarloosbaar is

(Curley et al., 2011). Er wordt vanuit gegaan dat binnen korte tijd, en zeker bij de volgende meting, weer sprake is van de natuurlijke situatie.

Het is bekend dat poreuze cups ongeschikt zijn voor het meten van uitspoeling in gestructureerde gronden, zoals de meeste wat zwaardere kleigronden. De metingen representeren dan de concentratie in de poriën van de bodemaggregaten, maar missen de (snelle en vaak tijdelijke) waterstroom tussen de aggregaten (Grossmann en Udluft, 1991).

Een bekend keuzeprobleem is verder of men de cup in een loodrecht gemaakt gat plaatst (verstoorde kolom boven de cup, maar de diepte is precies bekend) of in een schuin geboord gat (ongestoorde kolom boven de cup, maar de diepte is slechts bij benadering bekend) (Curley et al., 2010, p.21). Dit probleem is te omzeilen door de cup in de zijkant van een diepe sleuf in te brengen (Grossmann en Udluft, 1991), maar een dergelijke sleuf is niet altijd gewenst of mogelijk.

Tot slot is het soms moeilijk om een goed contact tussen de wand van de poreuze cup en de bodem te realiseren (Curley et al., 2010, p.22-23). Hiervoor wordt wel gebruik gemaakt van speciale gels, waarbij de vraag dan rijst welke invloed die hebben op de stofconcentraties in het bemonsterde water (Curley et al., 2010, p.23).

Een speciale variant is het zogenaamde onverzadigde zone monitoring systeem (VMS: vadose zone monitoring system). De VMS wordt geplaatst in een (schuin) geboord gat. De VMS bestaat uit een serie poreuze cups voor bemonstering van bodemvocht die gekoppeld zijn aan FTDR-meters (flexible time-domain reflectometry) voor het meten van de variatie in het vochtgehalte in de bodem (Dahan et al., 2009).

Naast de poreuze cups zijn er ook poreuze platen (Siemens en Kaupenjohann, 2004). Deze worden vaak gebruikt in onderdruk-lysimeters, maar kunnen ook los ingegraven worden en worden dan verwarrend genoeg ook 'low-tension lysimeters' genoemd. Echter, in het geval ze los zijn ingegraven, is het niet zeker meer wat de horizontale omvang is van het 'intrekgebied'. Hierdoor is onduidelijk wat de hoeveelheid water is, die werkelijk per oppervlakte-eenheid naar beneden stroomt.

b) Passieve monsternamen

Bij passieve monsternamen wordt een apparaat in de bodem ingegraven. Het water verzamelt zich hierin of het stroomt er doorheen. De meters waarin het water zich verzamelt, zijn feitelijk een klein formaat lysimeters. De hoeveelheid opgevangen water is vaak niet één-op-één te relateren aan de totale waterflux door het bodemprofiel (Di Bonito et al., 2008; Weihermüller et al., 2007; Raos en Kücke, 2001). Dit hangt waarschijnlijk samen met het feit dat de omvang van het intrekgebied niet vast ligt, wat bij lysimeters wel het geval is. Hierdoor kan de hoeveelheid stof die is uitgespoeld per periode (stofflux), niet direct worden berekend. Er zijn vier typen passieve meters:

1. *Panlysimeter*. Een panlysimeter is een soort bak met aan de bovenkant gaas of een geperforeerde deksel (Barbee en Brown, 1986; Haines et al., 1982). De pan wordt tegen de onderkant van

een bodemkolom bevestigd. Speciaal materiaal moet het contact met de bodem verzekeren en voorkomen dat grond in de bak valt en een opstaande rand zorgt ervoor dat water in de bak stroomt en niet er langs. De panlysimeter wordt ook 'zero-tension lysimeter' genoemd, echter in tegenstelling tot echte lysimeters is de omvang van het intrekgebied niet precies bekend. Dit komt omdat er geen wanden zijn rondom de bodemkolom boven de pan.

2. *Waterfrontdetector* (wetting front detector). Een waterfrontdetector kan melden wanneer een vochtfront voorbij komt. Het in de detector verzamelde water kan ook worden bemonsterd en geanalyseerd. De detector kan tot maximaal 0,6/0,8 m diepte worden ingebracht (Van der Laan, 2010, p.1779).
3. *Glasvezelmeter* of *passieve capillaire monsternemer* (Passive capillary samplers (PCAPS)). Dunne glasvezels trekken het vocht uit de bodem en voeren dit als capillair af naar een verzamelvat. Dit water kan dan worden bemonsterd en geanalyseerd (Cambier et al., 2014; Siemens en Kaupenjohann, 2004; Knutson en Selker, 1996).
4. *Ionenuitwisselingsbus* (ion-exchange resin box). Dit zijn meters die gebruikmaken van ionuitwisselingsharsen (Siemens en Kaupenjohann, 2004). Het bodemvocht stroomt door een met speciale harsen gevulde bus. De stof in het bodemvocht, waarin men geïnteresseerd is, wisselt uit met ionen aan de harsen. In het laboratorium keert men dit proces om en bepaalt zo hoeveel stof is geadsorbeerd aan de hars gedurende de meetperiode.

2.5 Indirecte meetmethoden in het laboratorium

2.5.1 Algemeen

Indirecte lab-meetmethoden zijn zeer gebruikelijk in situaties waarbij vooral naar ruimtelijke spreiding wordt gekeken en de variatie op korte termijn (binnen een jaar) en/of op dezelfde locatie van minder belang is. Ook worden deze methoden gebruikt voor onderzoek naar specifieke processen of naar toekomstige risico's voor uitspoeling of gewasopname, dat wil zeggen als gekeken wordt naar potentiële beschikbaarheid van stoffen en niet alleen de actuele beschikbaarheid.

Het voordeel van de indirecte lab-meetmethoden is dat ze eenvoudig en gestandaardiseerd kunnen worden uitgevoerd. De nadelen van deze methoden zijn:

1. dat ze destructief zijn, dat wil zeggen dat herhaling van een niet-beïnvloede meting op exact dezelfde locatie niet is mogelijk, en
2. dat er tussen de monsternamen in het veld en de analyse in het laboratorium veranderingen in de monsters kunnen optreden (Chapman et al., 1997; Dahlgren et al., 1997; Ron Vaz et al., 1994).

Pogingen om dit verouderingseffect te minimaliseren door de monsters te conserveren leiden vaak tot andere problemen (Mian et al., 2011; Pérez et al., 2004; Van Erp et al., 2001; Tyler, 2000; Jones en Edwards, 1993; Walworth, 1992).

De indirecte lab-methoden zijn te verdelen in twee groepen. Ten eerste de methoden waarbij wordt getracht het bodemvocht onveranderd te winnen (centrifugemethoden en persmethoden) en, ten tweede, de methoden waarbij aan het grondmonster vocht wordt toegevoegd dat 'in evenwicht' moeten komen met het bodemvocht en de grond

(schudmethoden). Van beide typen methoden zijn vele varianten in omloop. Deze worden in onderstaande paragrafen besproken. Voor de verschillende centrifugemethoden (paragraaf 2.5.2) en persmethoden (paragraaf 2.5.3) speelt vooral een rol welk (aan)deel van het aanwezige bodemvocht wordt bemonsterd. Dit kan zoals we later in hoofdstuk 4 zullen zien van invloed zijn op de gemeten concentraties. Bij de schudmethoden is er een directe invloed van de wijze van uitvoering op de gemeten concentratie (zie paragraaf 2.5.4).

2.5.2 *Centrifugemethoden*

Er zijn twee type centrifugemethoden, de drainagemethode waarbij het bodemvocht uit een grondmonster wordt 'uitgeslingerd' en de verdringingsmethode waarbij het bodemvocht met behulp van een niet met water mengbare vloeistof uit een grondmonster wordt verdrongen.

Typen centrifuges en rotoren

Centrifuges verschillen vooral in regelbaarheid van de snelheid, de maximaal haalbare snelheid en de mate waarin de condities (vooral temperatuur) constant kunnen worden gehouden. De snelheid die gerealiseerd kan worden, hangt ook af van de rotor die in de centrifuge wordt geplaatst. De rotor is het onderdeel waarin de centrifugebuis met de grondmonsters worden geplaatst. Er zijn twee soorten rotoren. Ten eerste zijn er de zogenaamde uitdraaibare rotoren (swing-out rotors) waarbij de buis eerst in een verticale stand staat (opvangbakje beneden) maar die bij centrifugeren in een horizontale stand komt en als de rotor weer stil staat weer verticaal komt te staan. Een speciale uitvoering hiervan is de zogenaamde centrifuge permeameter waarbij het mogelijk is een vloeistof door het monster te laten lopen tijdens het centrifugeren (Parks et al., 2012; McCartney, 2007). Ten tweede zijn er de vaste-hoekrotoren (fixed angle rotors) waarbij de centrifugebuis altijd in dezelfde stand blijft staan. De hoek is meestal tussen de 25 en 40 graden, hoewel er ook verticale rotoren zijn (0 graden).

De drainagemethode

Een grondmonster wordt bij deze methode in een centrifugebuis geplaatst waarbij de onderkant van het compartiment met het grondmonster geperforeerd is zodat het bodemvocht er uit kan en de grond niet (Gillman, 1976). Vaak wordt nog filterpapier op het geperforeerde deel geplaatst (Gillman, 1976). Het bodemvocht wordt opgevangen in een aan het monstercompartiment vastgeschroefd opvangbakje. De buis wordt geplaatst in de rotor. Dit kan zowel een uitdraaibare als een vaste-hoekrotor zijn. De fractie van het bodemvocht in het monster die wordt gewonnen hangt van de grondsoort, de zuigspanning ofwel de kracht waarmee het vocht wordt vastgehouden door de bodem (pF), de uitgeoefende kracht (een functie van de snelheid) en de centrifugeduur af. In hoofdstuk 3 wordt deze methode in meer detail besproken.

De verdringingsmethode

Het grondmonster wordt in dit geval in een afgesloten centrifugebuis gebracht. Hieraan wordt een vloeistof toegevoegd die zwaarder is dan water en hiermee niet mengt (Elkhatib et al., 1987; Kinniburgh en Miles, 1983). Voor dit onderzoek wordt meestal een vaste-hoekrotor gebruikt. Na centrifugeren kan het water dat op de dichtere vloeistof drijft,

worden verzameld en geanalyseerd. Deze methode is complexer dan de drainagemethode. In principe zou hiermee wel een groter fractie van het aanwezig bodemvocht bemonsterd kunnen worden (Bufflap en Allen, 1995a, p.170).

2.5.3 *Persmethode*

Bij de persmethode (pressure filtering, ook wel squeezing genoemd in het Engels) wordt aan de bovenkant van een grondmonster een druk aangebracht zodat het bodemvocht er aan de onderkant uit komt. Het wordt gezien als een methode met weinig kans op verontreiniging van het bodemvocht (Moncur et al., 2013; Di Bonito, 2005, pp. 90-91).

Een speciale variant is de desorptiemethode. Een veldvochtig grondmonster wordt in een drukkamer op een membraanfilter aangebracht. Met synthetische lucht wordt een druk uitgeoefend gelijk aan de gewenste druk (Schlotter et al., 2012).

2.5.4 *Schudmethoden*

Bij de schudextracties kan men enerzijds onderscheid maken op basis van het type schudvloeistof en anderzijds op basis van monstervoorbehandeling. Wat betreft type vloeistof zijn er methoden die extraheren met puur water (demiwater, MilliQwater) en methoden die extraheren met een zoutoplossing. Wat betreft de voorbehandeling zijn er methoden die veldvochtige monsters gebruiken en methoden die gedroogde monsters gebruiken die al dan niet eerst opnieuw op 'veldcapaciteit' zijn gebracht alvorens ze in behandeling te nemen.

De samenstelling van de bodemoplossing wordt gemeten door een bodemmonster met een bepaalde hoeveelheid vloeistof te schudden. Nadat de vloeistof en het bodemvocht in evenwicht zijn, worden de bodemdeeltjes gescheiden van het vocht (het extract). Daarna wordt de hoeveelheid elementen gemeten in het extract. De mate waarin een bepaald element in oplossing komt, hangt samen met de extractiecondities en de chemische eigenschappen van het element. In het algemeen kan gesteld worden dat de schudverhouding bij het extraheren (het schudden) een grote invloed kan hebben. De schudverhouding is de verhouding tussen de hoeveelheid grond en bodemvocht enerzijds en de hoeveelheid schudvloeistof anderzijds. De schudverhouding is vooral van belang voor metalen (Li et al., 2012; Rennert et al., 2010; Schuwirth en Hofman, 2006; Smethurst et al., 1997). Schudverhoudingen (grond:vloeistof) variëren veelal tussen 1:1 tot 1:20. De schudverhouding is soms op basis van volume (ml grond en ml vloeistof) en soms op basis van gewicht (gram grond en gram vloeistof). Een speciale variant is het verzadigd papje (saturated paste) waarbij water wordt toegevoegd totdat het water-grondmengsel net kan worden geroerd (Schlotter et al., 2012; Marquis et al., 1999; Smethurst et al., 1997). Verder hebben duur en intensiteit van schudden en de temperatuur waarbij wordt geschud, invloed op het resultaat (Li et al., 2012).

Type schudvloeistof

Indien geschud wordt met puur water, dan verandert de ionsterkte (zoutconcentratie). Hierdoor kunnen er veranderingen optreden in het evenwicht tussen de hoeveelheid van een stof die geadsorbeerd of

gedesorbeerd is, en tussen de hoeveelheid stof in opgeloste vorm en hoeveelheid stof in vast vorm (neerslag). Tevens kan er een verandering in de zuurgraad (pH) optreden, die invloed heeft op deze evenwichten en daarmee op de concentratie van een stof in oplossing. Bij het gebruik van een zoutoplossing wordt óf geprobeerd om te voorkomen dat de toevoeging van vocht leidt tot een andere ionsterkte, óf wordt juist geprobeerd de ionsterkte te verhogen om potentieel beschikbare ionen ook vrij te maken (desorberen). De ionsterkte heeft invloed op de mate waarin ionen, zoals zware metalen, aan de bodem zijn gebonden. Zoutoplossingen die vaak gebruikt worden, zijn 0,01 M CaCl_2 en 1 of 2 M KCl. In België bijvoorbeeld gebruikt men voor de bepaling van de hoeveelheid minerale stikstof in de bouwvoor (N-mineraal) een 1 M KCl-oplossing en een schudverhouding van 1:5 (Ruysschaert et al., 2014, Tabel 2). Hierbij bemonstert men de wortelzone (0,0-0,9 m). In Nederland wordt N-mineraal vooral bepaald voor het bemestingsadvies (CBAV, 2015); de analyse gebeurt met 0,01 M CaCl_2 in een verhouding van 1:2. Bibiso et al. (2012) en Li et al. (2012) laten zien dat onder sommige omstandigheden (onder andere voorbehandeling en grondsoort) het type vloeistof ook effect kan hebben op de nitraatconcentratie (Li et al., 2012).

Monstervoorbehandeling

Het grondmonster kan direct in behandeling worden genomen. Omdat bij de schudmethode het van belang is om het vochtgehalte te bepalen, dient het monster te worden gemengd en gesplitst in een deel voor de vochtbepaling en een deel voor de schudextractie. In sommige onderzoeken wordt de veldvochtige grond fijngemaakt en gezeefd en de delen groter dan 2 mm verwijderd voordat het monster in behandeling wordt genomen (Tiensing et al., 2001; Lorenz et al., 1994). Li et al. (2012) laten zien dat de zeefmaat (1-3 mm) van invloed is op het resultaat.

Soms wordt echter het grondmonster voor de schudextractie eerst gedroogd om het zo langer te kunnen bewaren (Houba et al., 1986, Adams et al., 1980). Drogen van de grond kan bij verschillende temperaturen worden uitgevoerd en al dan niet met geforceerde afvoer van de vochtige lucht, dit leidt tot verschillen in de resultaten (Li et al., 2012, Van Erp et al., 2001).

De schudmethode, inclusief de scheiding van grond en vloeistof, wordt in meer detail besproken in hoofdstuk 3.

3 Meetmethoden gebruikt in meetnetten in Zuid-Limburg

3.1 Schudmethode

De schudmethode bepaalt de concentratie in het bodemvocht indirect. Er zijn twee metingen nodig om de concentratie te kunnen berekenen zoals die was in het oorspronkelijk aanwezige bodemvocht. Ten eerste is er de bepaling van het vochtgehalte van het monster en ten tweede is er de meting van de concentratie in het bodemvocht dat is aangelengd met een schudvloeistof. Om die reden wordt een grondmonster uit het veld gemengd en gesplitst om beide analyses te kunnen doen aan (bijna) hetzelfde monster. Het ene deel wordt gebruikt voor de vochtbepaling en aan het andere deel van het grondmonster wordt vloeistof toegevoegd. Nadat deze vloeistof in evenwicht is gekomen met het grondmonster, wordt de vloeistof gescheiden van de grond (het extract). In dit extract wordt de concentratie gemeten. De oorspronkelijke concentratie in het bodemvocht kan vervolgens worden berekend.

De schudmethode is een veelvuldig gebruikte extractiemethode. Deze methode wordt toegepast voor de bepaling van:

- de concentratie van stoffen in het bodemvocht (Yuan et al., 2012; Rennert et al., 2010, Schuwirth en Hofman, 2006);
- de beschikbaarheid van stoffen voor plantopname (Mian et al., 2012, Houba et al., 1986);
- de sorptie van stoffen (Hamdi et al., 2013, Jones et al., 2012) en
- de uitspoeling van stoffen (Colombani et al., 2015, Bobier et al., 1993).

Een exacte beschrijving van de methoden zoals die worden gebruikt in het project Duurzaam Schoon Grondwater (DSG) van de Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) en in het Bodemvochtmeetnet van de provincie Limburg (BVM), is opgenomen in het rapport van Ros (2014, Bijlage I). Hieronder wordt volstaan met het beschrijven en bediscussiëren van de hoofdlijnen.

In DSG wordt een versie van de schudmethode gebruikt die is ontwikkeld door Houba et al. (1986) en die was gebaseerd op een methode beschreven door Schachtschabel in 1954 (zie Houba et al., 1986). De vloeistof is een 0,01 M CaCl_2 -oplossing, waarbij voor DSG 50 ml verse, veldvochtige grond wordt geschud met 100 ml vloeistof (verhouding 1:2). Dit wijkt af van oorspronkelijke door Houba et al. (1986) beschreven methode waarbij 10 g luchtdroge grond met 100 ml werd geschud (verhouding 1:10). Van Erp et al. (2001) hadden echter laten zien dat de duur en temperatuur van drogen, een manier om grondmonsters te conserveren, een duidelijk effect had op het resultaat. Hierbij waren er verschillen in het effect van drogen tussen grondsoorten. Het voordeel van een kleinere verdunning, dat wil zeggen een krappere schudverhouding, is dat bij metingen van stoffen met lage concentraties, het resultaat minder snel beneden de onderste analysegrens zal liggen.

De extractie van grondmonsters in BVM wordt uitgevoerd met MilliQ-water. Hierbij wordt een ruimere schudverhouding gehanteerd dan bij DSG, namelijk 1:20 (50 g verse veldvochtige grond op 1000 ml water). De verwachting is dat voor goed oplosbare stoffen, zoals nitraat en chloride, de schudverhouding geen invloed heeft op de berekende concentratie in het oorspronkelijk bodemvocht (Schuwirth en Hofmann, 2006). Voor lössgronden verwachten we ook geen effect van type vloeistof, omdat anionen-adsorptie meestal nauwelijks of geen rol speelt. Effecten zijn echter niet helemaal uit te sluiten. Gebaseerd op een analyse van twee bodemprofielen (1,8-17 m -mv), veronderstellen Herbel en Spalding (1993) dat bij gronden met microstructuren, zoals gronden rijk in smectiet (>40%), de water-extractie een betere schatting geeft de grondwaterbelasting met nitraat dan een extractie met een zoutoplossing (1 M KCl; 1:10). In het KCl-extract werden 15-25% hogere nitraatconcentraties gevonden dan in het waterextract. Het gebruik van een zoutoplossing leidt niet altijd tot een hogere concentratie. Li et al. (2012) vinden bij een schudverhouding van 1:20 (en bij 1:5) 10-15% lagere nitraatconcentraties dan bij een schudverhouding van 1:10, zowel bij het gebruik van een 1 M KCl als een 0,01 M CaCl_2 -oplossing, waarbij opgemerkt moet worden dat de grond (bouwvoor) wel eerst is gezeefd. Lindau en Spalding (1984) rapporteren een toename van de nitraatconcentratie met een factor 1,7 als de schudverhouding wordt gewijzigd van 1:1 naar 1:10 (2 M KCl). Dit onderzoek omvat vijf bodemprofielen uit de ondergrond van landbouwpercelen (diepte 0,9-2,3 m -mv). Het betreft lössbodems met glaciële kleiondergrond en lössbodems met alluviaal dek.

De duur van het schudden van het grondmonster met vloeistof is in beide gevallen 60 minuten. De schudfrequentie verschilt licht tussen DSG en BVM; bij DSG schudt men met een frequentie van 200 min^{-1} en bij BVM van 180 min^{-1} (bij kamertemperatuur met amplitude = 0,03 m). Grote effecten van duur van schudden en frequentie worden niet verwacht, tenzij er sprake is van behoud van de structuur. Li et al. (2012) vonden gemiddeld 6% hoger nitraatconcentraties bij 60 minuten dan bij 30 of 120 minuten schudden (1 M KCl-oplossing). Smethurst et al. (1997) vonden bij drie kleiige leemgronden (bovengrond, 0-0,1 m) grote en significante effecten tussen 1 kwartier en 1 uur 'schudden' bij verzadigde papjes (verhouding 4 gram grond:1 ml demiwater), maar geen effecten tussen 1 en 16 uur 'schudden' voor onder andere nitraat, ammonium en fosfaat. Fuhrman et al. (2005) vond voor fosfaat geen effect van tijd van schudden (10-900 minuten; schudverhouding variërend tussen 1:2 en 1:50 met demiwater).

Het scheiden van grond en vloeistof is wel anders bij DSG dan bij BVM. Bij DSG blijven de mengsels een nacht gekoeld staan en de bovenstaande vloeistof wordt vervolgens afgeschonken en gefiltreerd (2-3 μm). Bij BVM worden vloeistof en grond via centrifugeren gescheiden (10 minuten, 55.000 g). Del Castilho et al. (1999) vinden geen verschillen tussen filtratie met 0,45 μm filters en super-centrifugeren (Relatieve Centrifugaal Kracht van 44.000 g gedurende 15 minuten). Voor nitraat maakt filtratie over 2-3 μm of 0,45 μm filters waarschijnlijk weinig uit. Ros (2014) verwacht geen relevante effecten op de nitraatconcentratie van het een nacht gekoeld laten staan van het mengsel voor bezinking.

3.2 Centrifugemethode

Met de centrifugemethode kan de concentratie in het bodemvocht direct worden bepaald. Bij de drainage-variant van deze methode, waar deze paragraaf zich tot beperkt, wordt het bodemvocht met behulp van de middelpuntvliedende kracht uit een grondmonster geslingerd. Deze kracht wordt vaak uitgedrukt als de Relatieve Centrifugaal Kracht en met de Engelse afkorting RCF. De RCF neemt evenredig toe met de centrifugesnelheid, die wordt uitgedrukt in het aantal 'rondjes per minuut' (rpm). De relatie tussen RCF en centrifugesnelheid verschilt per centrifuge en rotor. Het extract wordt opgevangen en de concentratie wordt hierin gemeten.

De centrifugemethode wordt eveneens veelvuldig gebruikt voor verschillende doeleinden zoals de bepaling van:

- concentraties in het bodemvocht (Reitzel et al., 2014; Ali et al., 2011; Perez et al., 2004; Toifl et al., 2003; Tyler, 2000; Grieve, 1996; Bath en Edmunds, 1981) en
- de meting van uitspoeling (Figueroa-Johnson et al., 2007; Giesler et al., 1996; Wellings en Bell, 1980).

De centrifugemethode is al ruim een eeuw oud en werd ook toen al toegepast voor de studie van nutriënten in bodemvocht (Landa en Nimmo, 2003).

In het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) van het RIVM en LEI, onderdeel van Wageningen Universiteit en Researchcentrum, wordt bodemvocht uit grondmonsters gewonnen met centrifugeren. Een veldvochtig grondmonster van een individueel meetpunt weegt circa 500 g en wordt gesplitst en verdeeld over twee centrifugebuizen (de mengmonsters afkomstig van acht meetpunten wegen circa 1500 g en wordt verdeeld over zes buizen). In een vaste-hoekrotor worden de monsters gedurende 35 minuten gecentrifugeerd bij 7500 rpm (RCF 6600 g). De extracten van de twee deelmonsters (zes in geval van mengmonsters) worden samengevoegd, gefiltreerd over een 0,45 µm filter en geanalyseerd.

De belangrijkste beïnvloedbare parameters bij het centrifugeren zijn de grootte van de middelpuntvliedende kracht en de duur. De grootte van de middelpuntvliedende kracht is een functie van de snelheid (aantal rondes per minuut) en de grootte wordt verder bepaald door het type rotor (afstand van onder- en bovenkant monster tot het midden van de rotor) en het gewicht van het monster. Omdat de uitgeoefende kracht een functie is van de snelheid, kunnen met centrifugeren in principe verschillende fracties van het bodemvocht worden geëxtraheerd door stap voor stap op een iets hogere snelheid te centrifugeren en elk fractie apart op te vangen. In de bodem zijn meestal poriën van verschillende grootte aanwezig, waardoor de kracht, waarmee het water wordt vastgehouden, varieert (zie Figuur 1.3 in hoofdstuk 1). Onder andere Edmunds en Bath (1976), Csillag et al. (1999) en Bonito et al. (2008) brengen deze relatie tussen capillaire diameter en centrifugesnelheid in beeld. In speciale centrifuges wordt dit principe gebruikt om bodemvochtkarakteristieken voor een bodem te bepalen (McCartney, 2007).

Uit veel onderzoek blijkt dat langer of sneller centrifugeren leidt tot een hogere wateropbrengst, dat wil zeggen een grotere hoeveelheid geëxtraheerd bodemvocht (Toifl et al., 2003; Grieve, 1996; Shand et al., 1994; Reynolds, 1984; Gillman, 1976). De fractie van het in de bodem aanwezige vocht dat wordt geëxtraheerd bij een bepaalde snelheid en duur, varieert tussen grondsoorten (Elkhatib et al., 1987; Gillman, 1976). De fractie is eveneens afhankelijk van het vochtgehalte, of beter gezegd de zuigspanning van het vocht, in het veldvochtige monster (Davies en Davies, 1963). Gillman (1976) vond echter geen relatie tussen relatieve wateropbrengst en het klei- of organische-stofgehalte van de bodem. In het algemeen geldt dat slechts een fractie van de totale hoeveelheid bodemvocht wordt geëxtraheerd (Edmunds en Bath, 1976). Dit punt komt in hoofdstuk 4 aan de orde, als de resultaten van verschillende meetmethoden worden vergeleken.

De effecten op de gemeten concentratie verschillen echter tussen onderzoeken. Dit heeft waarschijnlijk te maken met verschillen tussen onderzoeken in het snelheidstraject, of beter gezegd in het traject van de Relatieve Centrifugaal Kracht (RCF). Grieve (1996) rapporteerde een afnemende totaal organische-koolstofconcentratie bij toenemende snelheid, maar Grieve verklaarde dit door een betere werking van het filter bij hogere snelheid. Perez et al. (2002) vinden beperkte effecten van de duur (30 of 60 minuten), maar duidelijke effecten van snelheid op de gemeten concentratie (RCF 560-5080). Voor nitraat en ammonium nam de concentratie toe met de snelheid, terwijl die voor natrium en kalium afnamen. Er waren verschillen tussen grondsoorten in het effect van de centrifugesnelheid op de concentratie. Perez et al. (2002) meldden dat Gillman (1976) en Edmeades et al. (1985) geen verschillen in concentratie hadden gevonden tussen centrifugesnelheden, en dat Ross en Bartlett (1990) en Elkhatib (1987) wel significante maar inconsistente verschillen hadden gevonden. Toifl et al. (2003) vinden geen effect van snelheid of duur van centrifugeren op de concentratie totaal-opgelost fosfor (RCF 220 – 2700). De bepalende factor voor de concentratie was de grondsoort. Tyler (2000) vindt voor de meeste kationen een afname van de concentraties in opeenvolgende fracties bij een toename van de centrifugesnelheid (RCF 24 – 18.900), behalve voor mangaan en kalium. De fosforconcentratie neemt toe en die van molybdeen en sulfaat hebben een u-vorm; de concentraties nemen eerst af en dan weer toe. Walworth (1992) rapporteert een effect van centrifugetijd op de concentratie (RCF 750, tijd van 20 tot 240 minuten). De concentraties van nitraat, chloride en kalium nemen bij alle drie de onderzochte kleiige leemgronden (Bt-horizonten) toe met centrifugeduur (stapsgewijze extractie van verse monsters).

4 Vergelijking van gangbare meetmethoden

4.1 Bevindingen uit overzichtsartikelen

Er is een beperkt aantal (10) overzichtsartikelen gevonden waarin de methoden voor bemonstering van bodemvocht worden vergeleken. Hiervan zijn er negen zowel veld- als laboratoriummethoden beschouwen (Tabel 4.1), waarvan twee artikelen van relatief recente datum zijn (Di Bonito et al., 2008; Fares et al., 2009). De overzichtsartikelen zijn vaak met een bepaald doel gemaakt en hierdoor focussen ze zich op bepaalde aspecten. Ramos en Kücke (2001) kijken bijvoorbeeld vooral naar metingen van nitraatuitspoeling, terwijl Bufflap et al. (1995a) alleen kijken naar sporenelementen. Ströbel (2001) doet onderzoek naar de invloed van vegetatie op organische zuren in de bodemoplossing en daarvoor beschouwt hij een aantal methoden voor het meten van bodemvocht. Lajtha et al. (1999) beschrijven vooral de procedures. Het is verder nagenoeg ondoenlijk voor de auteurs van overzichtsartikelen om alle varianten van specifieke methoden te bespreken, terwijl er tussen die varianten grote verschillen in resultaten kunnen bestaan. Zo laten bijvoorbeeld Schuwirth et al. (2006) zien dat een aantal varianten van de schudmethoden heel verschillende resultaten oplevert voor metalen.

Fares et al. (2009) concluderen dat er (in 2009) nog steeds geen algemene consensus is over wat de beste methode is voor het bemonsteren van bodemvocht in het veld of in het laboratorium. Elke methode heeft voor- en nadelen en kent beperkingen en valkuilen bij gebruik. Of, zoals Di Bonito et al. (2008) opmerken: 'een van de belangrijkste obstakels bij de standaardisering is echter dat het bemonsteren van poriewater zowel conceptuele als technische problemen kent'. Weihermüller et al. (2007) merken hierover op dat het moeilijk, zo niet onmogelijk lijkt om poriewatermonsters te verkrijgen die niet veranderd zijn door het bemonsteringsproces, of te leiden hebben van selectieve monstername. Dit nog even afgezien van het probleem dat er steeds sprake is van een in de tijd en de ruimte beperkte waarneming aan het bodemvocht (representativiteit). Dat is waarschijnlijk de reden dat aan het pleidooi van Del Castilho (1994) voor standaardisering van meetmethoden nog geen vervolg is gegeven.

Wat dat betreft is er in bijna 20 jaar weinig veranderd, want ook Litaor (1988) merkte op dat er geen enkele apparaat is waarmee perfecte bodemvochtmonsters kunnen worden genomen bij alle omstandigheden die in het veld voorkomen. Helaas zijn Ramos en Kücke (2001), die juist naar uitspoeling van nitraat kijken, niet positiever. Zij stellen dat poreuze cups vaak worden gebruikt, maar dat vragen over hun validiteit blijven bestaan, terwijl er bij lysimeters vragen zijn over hun efficiëntie van wateropvang en dat passieve capillaire-meters (glasvezelmeters) nog verder zullen moeten worden getest.

In de hierna volgende paragraaf gaan we na of de specifieke onderzoeken een positiever beeld opleveren. Dit zijn deels onderzoeken die ook zijn meegenomen in de in deze paragraaf genoemde

overzichtsstudies. Toch is het zinvol om deze specifieke onderzoeken zelf door te nemen, omdat ons doel niet hetzelfde is. Wij gaan na of deze artikelen inzicht kunnen geven in de oorzaak van de verschillen tussen schudmethode, centrifugemethode en veldwaarnemingen. Hierbij zullen de specifieke voor- en nadelen ook aan de orde komen.

Tabel 4.1 Lijst van overzichtsartikelen waarin methoden voor onderzoek naar de kwaliteit van bodemvocht worden besproken per type vergelijking (van recent naar oud)

Type vergelijking	Methoden in het onderzoek	Focus	Periode	Referentie
Veld- en Lab-methoden	geen schudmethode, behalve 'verzadigd extract' (VE)	poreuze cups, bodemvocht chemie, selectie op basis van chemische stof	1923-2008	Fares et al. (2009)
	poreuze cups (ook SMS), vrij-drainerende metingen, centrifuge (drainage), persmethode, schudextracties	vier lab-methoden intensief besproken en gerelateerd aan type poriën	1911-2005	Di Bonito et al. (2008)
	schudmethoden, centrifuge (drainage) en poreuze cups	theoretische beschouwing over en relaties tussen schudmethoden	1976-2005	Schuwirth en Hofmann (2006)
	vrij-drainerende lysimeters, centrifuge, kolommen, schudextracties	Invloed van vegetatie op organische zuren	1970-2000	Ströbel (2001)
	grondbemonstering, poreuze cups, vrij-drainerende en onderdruk lysimetrie, glasvezelmeters	meten water- en stoftransport	1975-1999	Ramos en Kücke (2001)
	ionenuitwisseling, lysimetrie (vrij-drainerend en onderdruk), schudmethode (alleen VE), centrifuge (drainage en verdringing)	beschrijving procedures en specificatie gebruikstype	1954-1998	Lajtha et al. (1999)
	centrifuge (drainage en verdringing), persmethoden,	Bemonstering waterbodem/sediment	1961-1992	Bufflap et al. (1995)

Type vergelijking	Methoden in het onderzoek	Focus	Periode	Referentie
	poreuze cups, dialyse			
	centrifuge (drainage), lysimeter, poreuze cups, poreuze plaat	Standaardisering van meetmethoden	1870-1993	Del Castillo (1994)
	vrij-drainerende en onderdruk lysimeters, poreuze cups, ionenuitwisseling, schudmethode	poreuze cups	1904-1987	Litaor (1988)
Veld methoden	poreuze cups, onderdruk lysimeters, vrije drainage lysimeters, glasvezelmeters, ionenuitwisseling	Beslissysteem voor keuze van geschikte veldmethode	1970-2006	Weihermüller et al. (2007)

4.2 Resultaten van experimentele onderzoeken

4.2.1 Inleiding

De verzamelde literatuur is opgedeeld in drie groepen. Ten eerste zijn er de onderzoeken waarbij veldmethoden en laboratoriummethoden worden vergeleken (Tabel 4.2). Deze kunnen we gebruiken om resultaten van centrifuge- en schudmethoden te vergelijken met 'werkelijke' uitspoeling. Ten tweede zijn er de artikelen waarin veldmethoden onderling worden vergeleken (Tabel 4.3). Dit kan ons meer inzicht geven in hoe hard de resultaten van metingen van 'werkelijke' uitspoeling zijn. Dat wil zeggen in hoeverre de uitspoeling, zoals die wordt gemeten met directe veldmethoden, wordt beïnvloed door de methode zelf. Hiermee krijgen we een beeld van in hoeverre de gemeten uitspoeling kan afwijken van de in werkelijkheid optredende uitspoeling. Tot slot zijn er de onderzoeken waarbij laboratoriummethoden onderling worden vergeleken (Tabel 4.4). Deze vergelijking kan ons hopelijk meer inzicht geven hoe de resultaten van schudden en centrifugeran zich verhouden. Alle literatuur waarbij alleen specifiek onderzoek is uitgevoerd aan (varianten van) één specifieke methode zijn buiten beschouwing gelaten. Deze literatuur zou in een vervolgonderzoek nader kunnen worden beschouwd.

4.2.2 Vergelijking van veld- en laboratoriummethoden

Er zijn 22 artikelen waarin een of meerdere veldmethoden met een of meerdere laboratoriummethoden worden vergeleken (Tabel 4.3). Hiervan zijn er vijf verschenen na 2008, het jaar dat nog meegenomen is de in het meest recente overzichtsartikel (Fares et al., 2009).

Opvallende punten zijn:

1. Het betreft meestal eenmalig onderzoek of onderzoek met een beperkte duur (1 jaar of minder) (16 artikelen).

2. De meeste onderzoeken zijn uitgevoerd in natuurgebieden, meestal bos (11) of andere weinig representatieve omstandigheden (5) voor de vergelijking van LMM, DSG en BVM.
3. Veel onderzoeken beperken zich tot de wortelzone (<1 m diepte) (16).

Tabel 4.2 Overzicht van literatuur over experimenteel onderzoek waarin vergelijkingen tussen veld- en laboratoriummethoden worden gerapporteerd (van recent naar oud)

Methoden in het onderzoek	Bodemtype en gewas	Diepte (m)	duur, land, referentie ¹
poreuze cups, schudmethoden (1:5, water en 0,5 M K ₂ SO ₄)	organisch; toendra	0,0-0,1	1 zomer; USA, AK; Darrouzet-Nardi en Weintraub (2014)
<i>ex situ</i> poreuze cups, schudextracties (water, meerdere verhoudingen)	leem; onbekend	0,0-0,3	2 maanden; Brazilië; De Souza et al. (2013)
poreuze cups, schudextracties (verschillende typen), persmethode, circulatie-extractie	zand t/m kleiige leem; loof- en naaldboslocaties	0,4-0,5	eenmalig; Germany; Schlotter et al. (2012)
poreuze cups, kolom, schudmethoden (VE en 1:2, water)	veensubstraat; geranium	potproef	8 weken; USA, AR; Sambo et al. (2011)
poreuze cups, kolom (waterverzadigd), schudextractie (twee methoden)	kleiige leem; (natuurlijke?) uiterwaarden	0,1-0,4	pc=4 jaar, ov=éénmalig; Duitsland; Rennert et al. (2010)
centrifuge (drainage), schudmethoden (verschillende typen), poreuze cups	zand-leem; gras- en akkerland (vervuild met As)	bovengrond (deels potproef)	eenmalig; Tjechië; Száková et al. (2009)
dialyse, centrifuge (drainage)	pyrietrijke rivierafzetting met veenlaag; suikerriet	0,2-2,0 (verzadigde zone)	eenmalig; Australië, NSW, #254 Van Oploo et al. (2008)
poreuze cups, centrifuge (drainage), azeotrope distillatie	Zandgrond in infiltratie bassin en siltige leem met kleiige ondergrond onder landbouw	0,0-0,4 en 0,4-0,8 (alleen bij siltige leem)	eenmalig; USA, FL; Figueroa-Johnson et al. (2007)
panlysimeters, poreuze cups, schudextractie (1:5, 2 M KCl)	zand; geïrrigeerde groententeelt	0,75, 0,9 en 0,6-0,9	1 jaar; USA, CA; Zotarelli et al. (2007)
panlysimeter, poreuze cups, Rhizon SMS, centrifuge (drainage)	zandige-leem (glaciale till); naaldbos	tot 0,25-0,30	eenmalig; Zweden; Geibe et al. (2006)
Panlysimeter (vrij drainerend), poreuze cups, centrifuge (drainage)	leem (vulkanisch); naald bos	0,15, 0,3, 0,6 (data voor 1,2 niet	3,5 jaar; Frankrijk; Ranger et al.

Methoden in het onderzoek	Bodemtype en gewas	Diepte (m)	duur, land, referentie ¹
		aanwezig	(2001)
glasvezelmeter, centrifuge (drainage)	leem en klei; potexperiment, braak	bovengrond	eenmalig Australië; Menzies en Guppy (2000)
poreuze cups, centrifuge(drainage)	zand, zandige leem; naaldbos	tot 0,2-0,25	1-1,5 jaar; Finland; Nissinen et al. (2000)
poreuze cups, persmethode, centrifuge (drainage), schudextractie (verschillende methoden), kolom (ESPS)	(lemig) zand; naaldbos	0,05-0,15 en 0,35-0,45	eenmalig; Duitsland; Ludwig et al. (1999)
poreuze cups, centrifuge (verdringing), schudmethode (N-mineraal, 2 M KCl)	leem op kalk; bouwland en grasland	tot 0,6-0,9	1-2 jaar; UK; #074 Williams en Lord (1997)
poreuze cups, schudmethode (verzadigd papje, demiwater)	kleiige leem; productie bos	0-0,1	1 jaar; Australië; Smethurst et al. (1997)
<i>in situ</i> gestoorde vrij-drainerende lysimeters, centrifuge (drainage)	zand (glaciofluviaal); naaldbos	tot 0,7-0,8	2 jaar; Zweden; Giesler et al. (1996)
poreuze cups, persmethode	leem; bos	0,0-2,0	eenmalig; Duitsland; Heinrichs et al. (1996)
poreuze cups, schudmethode (1:2, 1 M KCl)	zand, zandige leem; braak	0,8 / 0,6-0,8	1 jaar; Denemarken; Djurhuus en Jacobsen (1995)
<i>ex situ</i> en <i>in situ</i> ongestoorde vrij-drainerende lysimeters, poreuze cups, schudextractie (1:5, 2 M KCl)	zandige leem en lemig zand op zand; akkerbouwgewassen	1,2-1,5 en 1,2-1,4	3 jaar; UK; Webster et al. (1993)
Poreuze plaat, centrifuge (drainage) (zie ook volgende)	zand (vulkanisch); naaldbos	tot 0,9-1,2	1 jaar; USA, WA; Zabowski en Ugolini (1992)
Poreuze plaat, centrifuge (drainage) (zie ook vorige)	zand (vulkanisch); naaldbos	tot 0,9-1,2	1 jaar; USA, WA; Zabowski en Ugolini (1990)

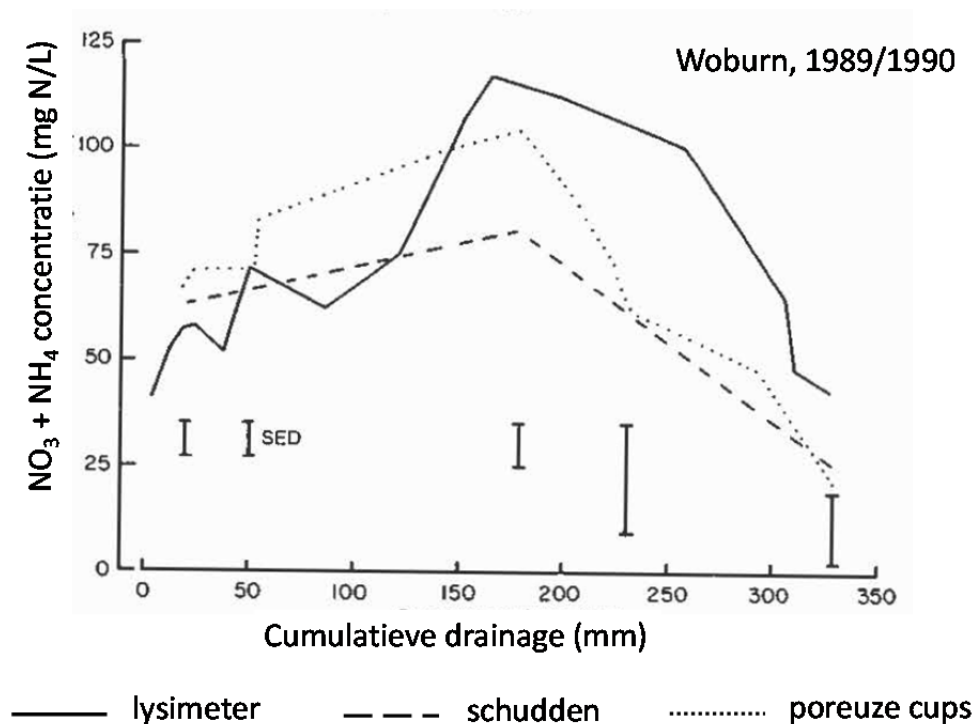
¹ Referentie in vet als artikel in de tekst in detail wordt besproken.

Er is geen referentie gevonden naar onderzoek aan een lemige bodem waarbij een veldmethode wordt vergeleken met centrifugerende (drainage methode) en/of met de schudextractie (water of verdunde zoutoplossing zoals 0,01 M CaCl₂) voor een bodemlaag duidelijk beneden de wortelzone (in ieder geval dieper dan 1,2 m beneden maaiveld). Dit wil zeggen dat we moeten kijken naar de processen en proberen een

vertaling te maken van wat gemeten is onder andere omstandigheden naar de situatie waarover we iets willen weten. Om die reden kijken we niet alleen naar nitraat, maar ook naar andere stoffen.

Schudmethode

Het meest uitgebreide experiment is uitgevoerd eind jaren tachtig – begin jaren negentig in Engeland (Webster et al., 1993, zie tekstblok). De textuur van de gronden in dit onderzoek is lichter dan die van de lössgronden in Zuid-Limburg, maar het onderzoek is uitgevoerd met een akkerbouwrotatie en de diepte van bemonstering is onder de wortelzone. Het onderzoek laat zien dat in het tweede seizoen na de installatie van de lysimeter, de gemiddelde nitraatconcentratie in het schudextract en de daarmee berekende nitraatuitspoeling lager zijn dan die voor de metingen met de lysimeter en de poreuze cups (Figuur 4.1 en Tabel 4.3). In het eerste seizoen na installatie was dit minder duidelijk.



Figuur 4.1 Anorganisch stikstofconcentratie in uitspoelend water op locatie Woburn in 1989/1990 als functie van berekende cumulatieve drainage (poreuze cups en schudmonsters) en lysimeter drainage (lysimeters) (Webster et al., 1993)

Tabel 4.3 Vergelijking van nitraatstikstofuitspoeling¹ (kg N/ha) gemeten met drie verschillende methoden (schudmethode, poreuze cups, lysimeters) op twee locaties (Webster et al., 1993)

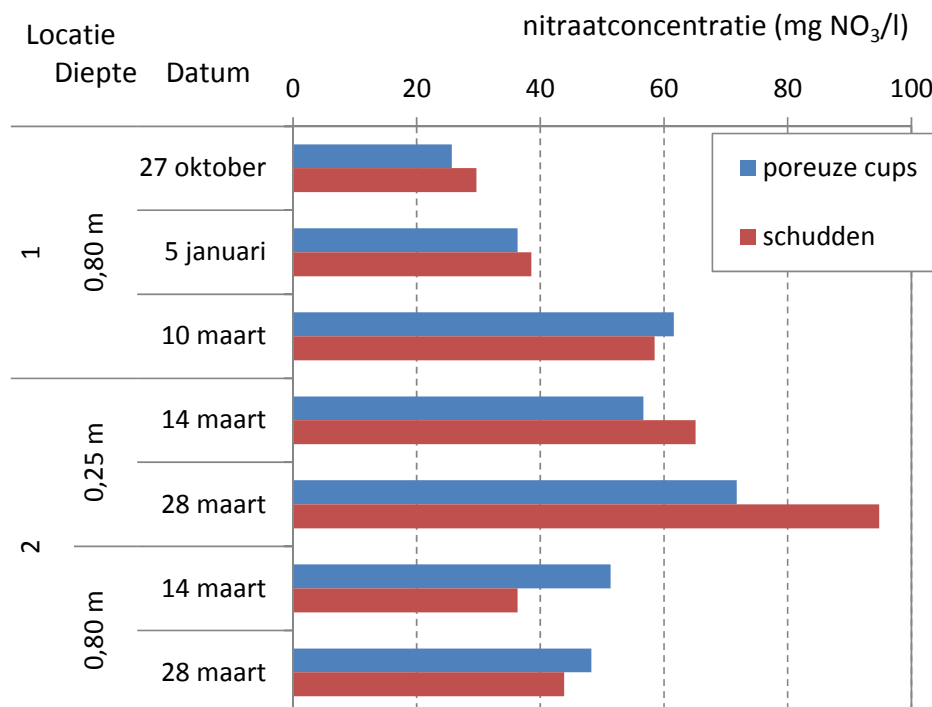
Jaar	Lysimeter	Woburn		Gleadthorpe	
		Poreuze cups	Schudden	Lysimeter	Poreuze cups
1988/1989	52 ± 4,7	95 ± 5,6	67 ± 2,7	33 ± 3	41 ± 2
1989/1990	263 ± 9,1	246 ± 20,5	215 ± 8,4	93 ± 5	91 ± 5
1990/1991	84 ± 8,9	102 ± 4,1	-	71 ± 6	64 ± 4

¹ gemiddelde en standaardfout

Korte beschrijving Webster et al. (1993): Op twee locaties zijn in totaal 20 lysimeters geïnstalleerd en in de nabijheid van deze lysimeters zijn poreuze cups geplaatst. Gedurende twee winters zijn op de locatie met een zandige leemgrond elke 4-6 weken grondmonsters genomen voor schudextractie aan veldvochtig monsters (invriezen – ontdooien; verhouding 1:5 met 2 M KCl) eveneens in de nabijheid van de lysimeters. Op de andere, zandiger locatie zijn slechts twee keer grondmonsters genomen. Naast de metingen van de nitraatuitspoeling werd er ook een bromide-tracerproef uitgevoerd. Verschillen in de berekende grondwateraanvulling per jaar en de lysimetermetingen varieerden tussen de 1% en 13% afhankelijk van locatie, jaar en model. De lysimeters reageerden altijd trager dan de berekeningen voorspelden. De nitraat- en bromidepiek werden altijd eerder gemeten in poreuze cups dan in de lysimeters. Dit kan, volgens de auteurs, zijn veroorzaakt doordat de onderdruk aangelegd bij de lysimeter toch afweek van die in het veld. Het kan ook het gevolg zijn van andere oorzaken, zoals de preferente bemonstering van grotere poriën door de poreuze cups en de beïnvloeding van de stofstroom door bemonstering. Deze laatste twee werden voor dit onderzoek als niet waarschijnlijke oorzaken gezien. De concentraties in de poreuze cups waren gemiddeld 8% lager ($p < 0,05$) dan in de lysimeter, maar dit kon ook veroorzaakt zijn (a) doordat de metingen met de poreuze cups slechts een momentopname zijn en (b) door de iets ondiepere installatie van de poreuze cups. De concentraties in de schudmonsters piekte tegelijk met die in de poreuze cups, maar de concentraties in de schudmonsters waren lager (één jaar significant). Op de locatie waar slechts twee keer grondmonsters zijn genomen, waren de verschillen groot maar niet consistent. Oorzaak van een verschil kan het verschil in poriën dat wordt bemonsterd, zijn. Echter, de auteurs merken op dat proeven met verschillende onderdruk geen verschillen in concentraties gaven bij de poreuze cups. Volgens hen zou, als de poreuze cups mobieler water bemonsteren, dit een beter beeld geven van het percolerende water. De afwijkende resultaten voor het eerste meetjaar worden verklaard door 'bodemverstoring' bij de installatie van lysimeters en poreuze cups. Als we deze waarnemingen buiten beschouwing laten, dan zien we verschillen in (berekende) N-uitspoeling van -21% tot +10% tussen lysimeter en poreuze cups. De N-uitspoeling is 9-16% lager bij de schudextractie dan gemiddeld voor lysimeter en poreuze cups (twee jaar, inclusief eerste jaar, één locatie).

Onderzoek in Denemarken uitgevoerd op twee locaties (grof zand en zandige leem) in dezelfde periode (Djurhuus en Jacobsen, 1995) was beperkter in opzet (2-3 bemonsteringsdata waarop beide methoden werden toegepast) en metingen waren ondieper ($< 0,9$ m). Voor de zandige locatie werden geen verschillen gevonden tussen de twee

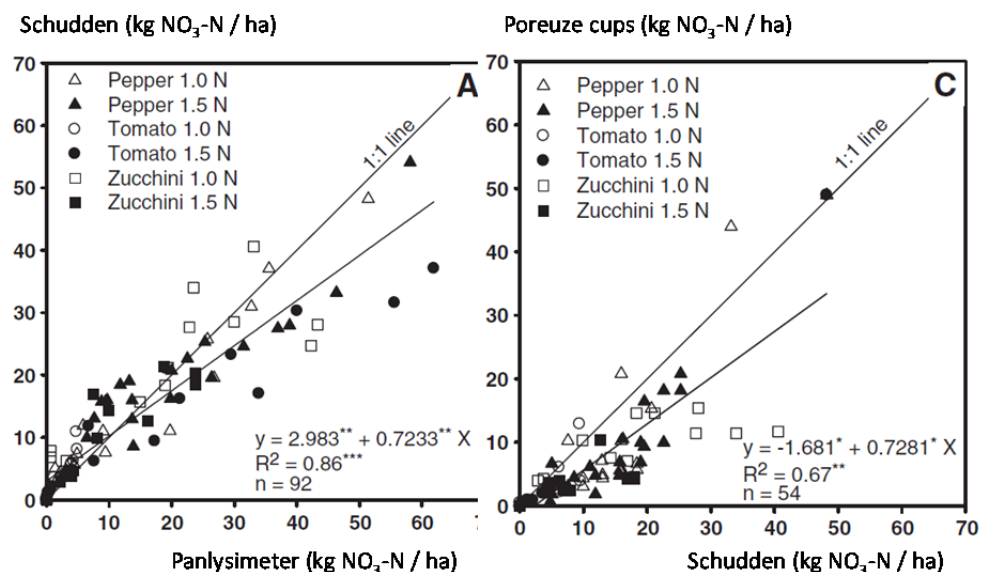
methoden (zie Figuur 4.2, locatie 1). Bij de zandige leemgrond was op 0,8 m diepte de nitraatconcentratie in de schudmonsters 9-29% lager dan bij de poreuze cups, maar op 0,25 m diepte was de concentratie 15-32% hoger in de schudmonsters (zie Figuur 4.2, locatie 2). Mogelijk speelt hier mineralisatie in de micro-poriën een rol (zie bespreking centrifuge-onderzoeken hierna).



*Figuur 4.2 Nitraatstikstofconcentratie (mg N/l) in uitspoelend water op locatie met zandige grond (1) en locatie met lemige grond (2; op twee dieptes) gemeten met poreuze cups en via schudden
Bewerking van gegevens van Djurhuus en Jacobsen (1995).*

Recenter onderzoek maar eveneens beperkt in tijd (90 dagen), ruimte (één locatie) en diepte (0,75 m) is uitgevoerd op een zandgrond in Californië (Zotarelli et al., 2007). Zij constateren dat met poreuze cups lagere nitraatconcentraties worden gemeten dan met panlysimeters (vrij drainerend) en dat poreuze cups niet geschikt zijn om onder natte omstandigheden (irrigatie) de uitspoeling goed te meten. Poreuze cups gaven ook lagere berekende uitspoeling te zien dan de schudextracten (Figuur 4.3C). Er was een consistent patroon te zien in berekende uitspoeling op basis van de resultaten verkregen met de panlysimeter en op basis van de schudextracten (Figuur 4.3A). Bij een lage stikstofbelasting gaven de schudextracten iets hoger waarden, bij een hogere stikstofbelasting (>10 kg N uitspoeling per ha) was het omgekeerde het geval en waren de schudextracten 28% lager.

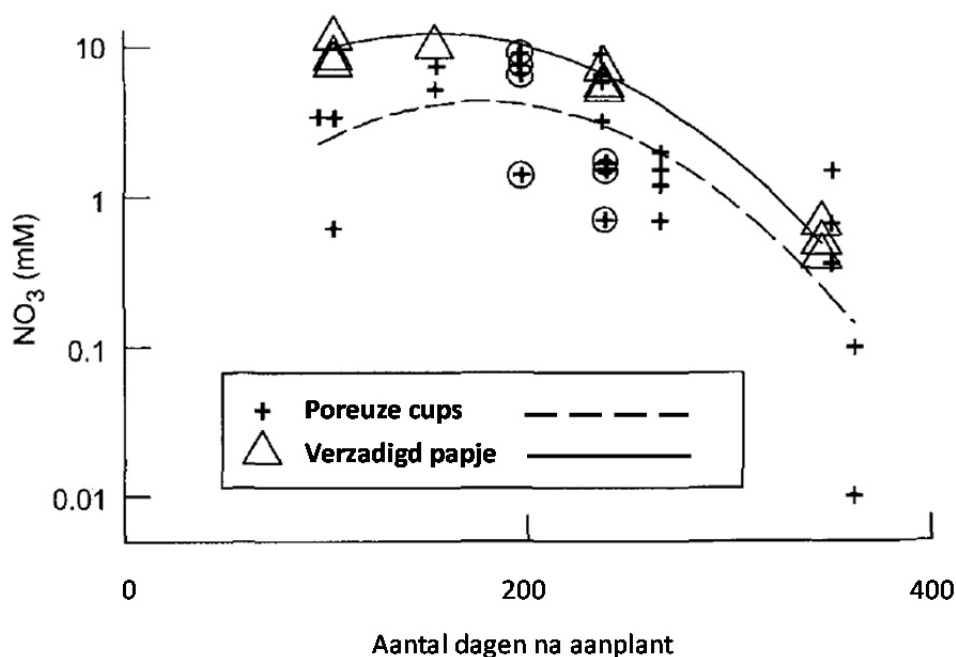
Samenvattend, op basis van de meest relevante studies, lijkt de schudextractie gemiddeld iets lagere concentraties op te leveren dan de veldmethoden, als het gaat om metingen van uitspoeling uit de wortelzone. In de wortelzone zijn de concentraties juist iets hoger in de schudextracten.



Figuur 4.3 Correlatie tussen nitraatuitspoeling (kg N/ha) gemeten via schudden en met panlysimeters (A) en gemeten via schudden en met poreuze cups (C) bij drie gewassen (paprika, tomaat en courgette) en twee N-bemestingsniveaus (adviesgift = 1.0 N en 1,5 keer adviesgift = 1.5 N) (Zotarelli et al., 2007)

Dit beeld van iets hoger nitraatconcentraties met schudden dan in veldmetingen wordt bevestigd in het onderzoek van Schlotter et al. (2012) en Smethurst et al. (1997). Schlotter et al. (2012) vergelijken meting in de wortelzone (0,4-0,5 m diepte) gedaan met poreuze cups op 10 boslocaties (textuur variërend van zand tot kleiige leem) met grondmonsters van dezelfde locatie en diepte die zij 1:2 schudden met demiwater. Smethurst et al. (1997) vergelijken poreuze-cupmetingen met resultaten van verzadigde papjes (verdunningsfactor bodemvocht ≈ 2). Metingen zijn gedaan in de klei-lemige toplaag (0-0,1 m) van een onbemest en een bemest net aangeplant productiebosperceel (vier blokken per behandeling, vier metingen per blok). De nitraatconcentraties in het papje waren hoger dan in het water bemonsterd met de poreuze cups vooral in de periode 100-200 dagen na aanplant (zie Figuur 4.4).

Meerdere onderzoeken wijzen wel uit dat er verschillen in resultaten kunnen zijn tussen verschillende schudmethoden. Onder andere Ludwig et al. (1999) laten zien dat er verschil kan zitten in gemeten nitraat- en ammoniumconcentraties tussen methoden als gevolg van verschillen in het optreden van processen als mineralisatie en denitrificatie. In paragraaf 4.2.3 wordt dit in meer detail besproken.



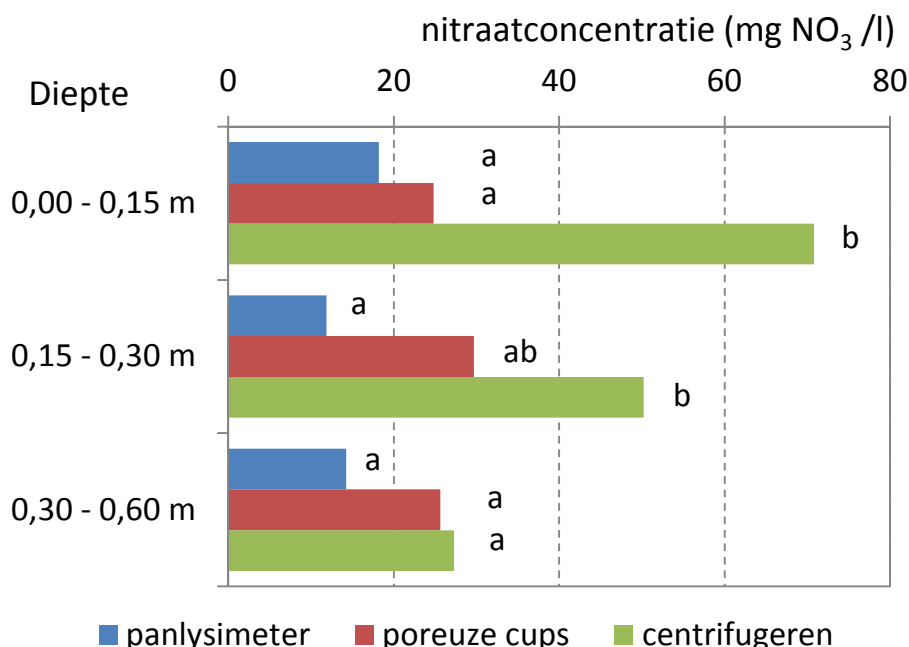
Figuur 4.4 Ontwikkeling in nitraatconcentratie in toplaag (0-0,1 m) van net aangeplant productiebos op bemest perceel (Smethurst et al., 1997) gemeten met poreuze cups en met extractie via verzadigd papje
Omcirkelde '+' korte meting (0-2 dagen), overige '+' 3-28 dagen.

Drainage-centrifugemethode

Er zijn vijf onderzoeken (zes publicaties) die gezien bemonsteringsdiepte, omvang en duur voldoende relevant lijken. Vertaling van de resultaten naar de situatie in Zuid-Limburg blijkt ook hier moeilijk omdat de opzet in de details toch weer allerlei interpretatie problemen oplevert.

Ranger et al. (2001) gebruiken de verschillende methoden om processen te onderzoeken. Zij hebben gedurende 3,5 jaar metingen gedaan met zowel panlysimeters (vrij drainerend), poreuze cups, (drainage) centrifugeren van grondmonsters en 1 M KCl schudextractie van gedroogde en gezeefde grond uit de laag 0-0,15 m (1:2,5 demiwater). Centrifugeren gebeurde eerst op lage toeren, dit water werd niet geanalyseerd, omdat dit geacht werd al via de poreuze cups te zijn bemonsterd. Daarna werd hetzelfde monster op hoge toeren gecentrifugeerd; dit is volgens de auteurs water dat een zuigspanning kent van pF 3-4 (ook al voor planten moeilijker winbaar water). Dit water werd geanalyseerd. Het onderzoek omvatte drie lagen (tot 0,6 m) in een lemige bodem van vulkanische oorsprong onder naaldbos. De vergelijking wordt bemoeilijkt doordat met een panlysimeter een hele laag continu wordt bemonsterd, terwijl met poreuze cups en grondmonsters een moment opname (14 bemonsteringen) van beperkte omvang (0,05 m) plaatsvindt. De centrifugemethode geeft in de bovenste twee lagen (0-0,15 m en 0,15-0,30 m) duidelijk hogere nitraatconcentraties dan de andere twee methoden (Figuur 4.5). In de derde laag (0,30-0,60 m) is het verschil tussen de methoden niet meer significant door een significant lagere nitraatconcentratie in het centrifuge-extract voor deze laag dan voor het hogere lagen

(Figuur 4.5). De oorzaak van de hogere concentratie in de bovenste lagen wordt door Ranger et al. (2001) toegeschreven aan nitrificatie (omzetting van ammonium in nitraat). Nitrificatie is het dominante proces dat van invloed is op de samenstelling van het bodemvocht in de bovenste lagen. Nitrificatie vindt plaats in de micro-poriën en het gevormde nitraat verplaatst zich via diffusie over de andere poriën. In de bovenste lagen is in de centrifugemonsters een duidelijke seizoensinvloed aanwezig. In die bovenste laag (0-0,15 m) is dit ook zeer duidelijk in de schudmonsters. De nitraatconcentraties in de schudextracten van deze laag is hoger en meer variabel dan in de centrifuge-extracten. In de diepere laag (0,30-0,60) ontbreekt de seizoensinvloed. De resultaten van de schudextracten konden niet weergegeven worden in Figuur 4.5, omdat deze in de publicatie van Ranger et al. (2001) op een andere manier zijn gepresenteerd.



Figuur 4.5 Verschillen in nitraatconcentraties tussen drie meetmethoden op drie diepteniveaus

Nitraatconcentraties binnen een zelfde bodemlaag met eenzelfde letter zijn niet-significante verschillen ($p > 0,05$). Bewerking van gegevens van Ranger et al. (2001); bewerking van data van schudextracten was niet op dezelfde manier mogelijk.

Zabowski en Ugoline (1992, 1990) hebben een vergelijkbaar, maar korter lopend onderzoek (1 jaar) uitgevoerd in een zandige bodem van vulkanische oorsprong onder naaldbos. Het aantal grondbemonsteringen was echter maar iets kleiner, omdat zij elke maand en niet elke drie maanden monsters namen. Zij analyseerden zowel het lage- als hogetoeren-centrifugaat. In dit onderzoek werd een onderdruk variant (poreuze plaat) gebruikt in plaats van een (vrij drainerende) panlysimeter. Bovendien waren er geen metingen met poreuze cups. De bevindingen komen overeen met die van Ranger et al. (2001), dat wil zeggen hogere nitraatconcentraties en sterkere seizoensinvloed in centrifugaat dan gemeten met de poreuze platen in hogere bodemlagen

en het verdwijnen van de verschillen tussen de twee methoden met de diepte (tot en met C-horizon op 0,9-1,2 m). De verschillen verdwijnen doordat de concentratie van nitraat en sulfaat in het centrifugaat afnemen met de diepte. De verschillen tussen de diepten worden toegeschreven aan biologische activiteit in combinatie met beperkte uitwisseling tussen micro-poriewater en macro-poriewater. De resultaten voor nitraat zijn niet door hen in figuren of tabellen gerapporteerd.

In een meer theorie-onderbouwende studie uitgevoerd onder laboratoriumomstandigheden laten Figueroa-Johnson et al. (2007) zien dat met poreuze cups vooral het mobiele water wordt bemonsterd en met centrifugeren ook een deel van het minder mobiele water. Zij gebruiken bromide (KBr) en gelabeld water ($H_2^{18}O$) voor dit onderzoek. Met centrifugeren wordt deels ook immobiel water bemonsterd. De derde methode die zij gebruiken (azeotrope distillatie) bemonstert al het water; het resultaat lijkt daardoor waarschijnlijk op dat van de schudmethode. De concentratie (in de bovenste bodemlaag) neemt toe in de volgorde lysimeter – centrifugeren – azeotrope distillatie, en bevestigt het beeld uit beide hierboven beschreven onderzoeken van Ranger et al. (2001) en Zabowski en Ugoline (1992, 1990).

Giesler et al. (1996) concluderen echter dat verschillen tussen centrifugeren en lysimeters toe te schrijven zijn aan inherente verschillen tussen de methoden zelf en niet alleen aan de verschillen tussen het type water dat zij bemonsteren. Zij vergelijken vrij-drainerende lysimeters met (drainage) centrifugeren (hoge toeren) waarbij al het water wordt geanalyseerd. Hun onderzoek omvatte de gelijktijdige bemonstering gedurende twee zomers (4-5 keer tussen mei en oktober) van meerdere bodemlagen (diepste 0,8 m) van een zandgrond van glaciofluviale oorsprong onder naaldbos. Daarnaast zijn bodemonsters genomen in twee van de tien lysimeters op het eind van het experiment. Giesler et al. (1996) schrijven verschillen in hun resultaten vooral toe aan problemen met de vrij-drainerende lysimeters die onvoldoende in staat zijn de natuurlijke situatie na te bootsen, vooral wat betreft de hydrologie.

Hiervan hebben de poreuze cups die Williams en Lord (1997) testen en vergelijken met analyses aan bodemonsters ook last. Gedurende een vierjarige studie meten zij met poreuze cups in drie veldjes de uitspoeling gedurende de winter uit de lagen 0-0,3 m, 0,3-0,6 m en 0,6-0,9 m. Grondmonsters werden maandelijks genomen voor N-mineraalanalyses (2 M KCl schudextractie), poreuze cups werden 2-wekelijks of na elke 25 mm drainage bemonsterd. Gedurende één winter werden bij één veld de grondmonsters van de twee dieptes lagen gecentrifugeerd (14.000 rpm), echter hiervoor werd de verdringingsvariant gebruikt. Het uitspoelingspatroon van nitraat en bromide op basis van de N-mineraalanalyses en de centrifugemetingen zijn onderling consistent en laten vooral zien dat poreuze cups niet goed functioneren in een dunne leembodem (0,3 m) met kalkondergrond.

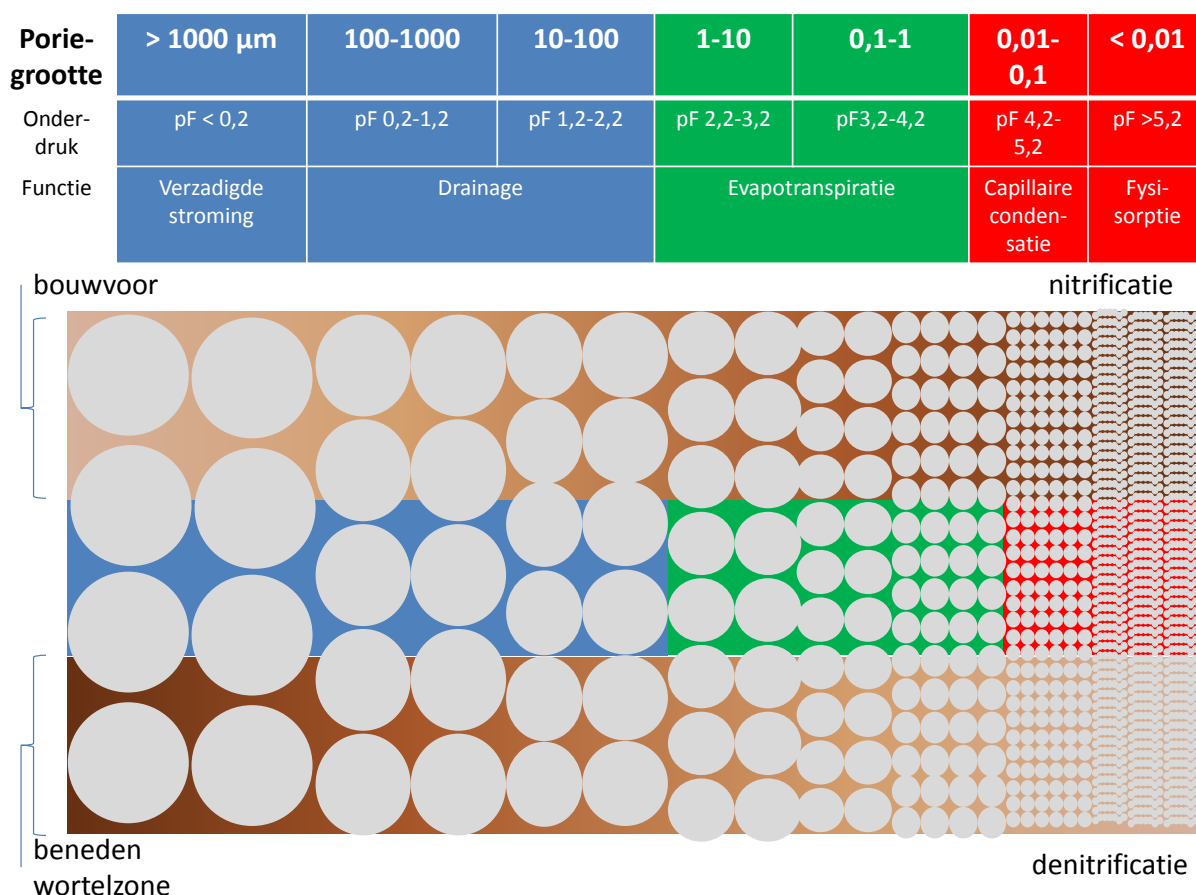
Szákóvá et al. (2009) vonden bij met arseen verontreinigde gronden (zowel antropogeen als van nature) overigens een goede correlatie tussen de arseenconcentratie in het centrifuge-extract en in het via poreuze cups gewonnen water. De concentratie in het centrifuge-extract

was lager dan in het water van de poreuze cups. Voor beide waren de concentraties een factor 10-20 lager dan in een schudextract met demiwater (1:10). Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat arsenaat net als fosfaat kan binden aan bodemdeeltjes. Furhman et al. (2005) vinden voor fosfaat een toename van de concentratie in bodemvocht als de schudverhouding grond:water in stappen wordt verruimd van 1:2 naar 1:50. Voor arsenaat en fosfaat geldt dat de concentratie in het schudextract wordt gereguleerd door sorptie-desorptie. Hierdoor levert terugrekenen naar de concentratie in het bodemvocht met behulp van de verdunningsfactor een te hoge concentratie op (Schuwirth en Hofman, 2006).

Samenvattend lijkt zich de volgende situatie voor te doen. Met centrifugeren (drainagemethode) wordt het bodemvocht uit de middelgrootte poriën geëxtraheerd (groen in Figuur 4.6), terwijl met de schudmethode een beeld voor al het in de bodem aanwezig vocht wordt verkregen. Dus naast het vocht in de middelgrootte poriën, wordt ook het vocht in de kleinere poriën geëxtraheerd (groen en rood in Figuur 4.6).

Er lijken duidelijke verschillen te zijn tussen de wortelzone en de bodemlaag onder de wortelzone in het verloop van de nitraatconcentratie. In de wortelzone en vooral in de organische-stofrijke bouwvoor vindt in de kleine poriën nitrificatie plaats waarbij nitraat wordt gevormd. In lemige en kleiige gronden kan de uitwisseling van water en stoffen tussen de kleine en de middelgrootte poriën beperkt zijn. In die gevallen neemt de nitraatconcentratie af naarmate de poriegrootte toeneemt (donkerbruine naar lichtbruine kleur in Figuur 4.6). Voor de diepere bodemlagen, waar organische stofafbraak en nitrificatie geen rol van betekenis meer spelen, maar juist denitrificatie (nitraatafbraak) het belangrijkste proces kan zijn, zien we het omgekeerde beeld. Nitraat dat met water of via diffusie van de grootte naar de middelgrootte en vervolgens naar de kleine poriën wordt getransporteerd, wordt afgebroken, waardoor de concentratie in de kleine poriën lager (lichtbruine kleur) is dan in de (middel)grootte poriën (donkerbruine kleur).

In bovenstaande situaties lijkt de nitraatconcentratie in het centrifuge-extract een goede benadering te geven voor de uitspoelende concentratie. De nitraatconcentratie in het centrifuge-extract ligt waarschijnlijk in tussen de concentratie in het uitspoelende water in de grotere poriën en de concentratie in het vocht in de kleinere poriën van de bodemmatrix. Dit wil zeggen dat indien nitrificatie het belangrijkste proces is in de matrix, de nitraatconcentratie in het centrifugaat de uitspoelconcentratie overschat, en als denitrificatie het belangrijkste proces is in de matrix, de concentratie in het centrifugaat de uitspoelconcentratie onderschat. Dit geldt als er sprake is van twee of meer waterfasen in de bodem met duidelijk verschillende nitraatconcentraties en met verschillende bijdragen aan de waterstroming.



Figuur 4.6 Schematische weergave van poriegrootteverdeling in de bodem en de samenhang van de functie van de poriën (zie Tabel 1 in Di Bonito et al., 2008) en de verschijnselen met deze verdeling en met de diepte in het bodemprofiel. De grotere poriën (blauw, equivalentgrootte >100 μm) dragen zorg voor beluchting en afvoer van overtollig water. De middelgrootte poriën (groen, 0,1-100 μm) voorzien de planten van vocht; in de kleinste poriën (rood, <0,1 μm) kunnen allerlei bodemprocessen plaatsvinden zoals adsorptie en desorptie en nitrificatie en denitrificatie. Nitrificatie speelt vooral in de bouwvoor een rol, waardoor de nitraatconcentratie hoger is (donkerbruin) in het water in de kleine poriën dan in het water in de grote poriën (lichtbruin). In de bodemlaag beneden de wortelzone zal eerder denitrificatie optreden, waardoor bij nitraatuitspoeling de nitraatconcentratie eerder lager zal zijn (lichtbruin) in de kleine poriën dan in de grote poriën (donkerbruin).

Onderzoek van Van Oploo et al. (2008) geeft een aanwijzing dat centrifugerende voor diepere bodemlagen vergelijkbare resultaten oplevert als 'grondwatermetingen', aangezien concentraties van stoffen niet betrokken bij redoxreactie (chloride, natrium, kalium en calcium) gemeten in de verzadigde zone niet verschillen tussen 'peepers' (dialyse) en centrifuge (geen nitraat gemeten in dit onderzoek). Concentraties van stoffen wel betrokken bij redoxreactie kwamen minder goed overeen omdat de grondmonsters eerst bevroren en ontdooid moesten worden om uit deze ongeconsolideerde kleigronden water te kunnen winnen. De onderzoeken van Geibe et al. (2006), Nissen et al. (2000) (0-0,3 m; zandige leemgronden onder naaldbos) en Ludwig et al. (1999) (0-0,45 m; loofbos op zandsteen/löss-bodem)

bevestigen dat met centrifugeren van grondmonsters uit de rijkere bovengrond meestal hogere stofconcentraties worden gevonden dan in panlysimeters en verschillende typen poreuze cups. Bij Ludwig et al. (1999) zijn de nitraatconcentraties een factor 2-4 hoger bij centrifugeren dan gemeten met poreuze cups, waarbij het verschil groter is in de laag 0,05-0,15 m dan in de laag 0,35-0,45 m. Echter, Nissen et al. (2000) rapporteren niet over nitraat en de resultaten van Geibe et al. (2006) zijn voor nitraat juist minder duidelijk; centrifugeren levert ten opzichte van twee veldmethoden lagere concentraties op en ten opzichte van een derde veldmethode hogere concentraties. Menzies en Guppy (2000) laten zien dat met centrifugeren hogere stofconcentraties in bovengrondmateriaal worden gemeten dan met glasvezelsmeters (wick samplers), maar ook zij hebben nitraat niet meegenomen in hun onderzoek. Het onderzoek van Ludwig et al. (1999) laat zien dat centrifugeren voor bovengrond (0-0,45 m) materiaal minder geschikt kan zijn om uitspoeling te voorspellen omdat grote hoeveelheden organisch gebonden materiaal werden omgezet in opgeloste organische stof.

4.2.3 *Vergelijking van veldmethoden onderling*

De onderzoeken waarin veldmethoden onderling met elkaar worden vergeleken (Tabel 4.4), maken duidelijk dat ook de veldmethoden allerlei mitsen en maren kennen. Uit het overzicht in Tabel 4.4 blijkt dat langdurig vergelijkend onderzoek zeldzaam is en de omstandigheden in de meeste onderzoeken sterk verschillen van de situatie waarover we uitspraken willen doen (uitspoeling uit lössgrond onder landbouw beneden 1,5 m onder maaiveld). Het bodemtype is meestal zand of klei en de metingen zijn, met één uitzondering, verricht binnen 1 m beneden maaiveld.

Poreuze cups lijken minder geschikt in geval van:

1. gestructureerde gronden (kleigronden)(metingen van chloride door Barbee en Brown, 1986; nitraatmetingen door Mirasol et al., 2000);
2. de aanwezigheid van (andere) preferente stroombanen (nitraatmetingen door Williams en Lord, 1997; metingen chloride en opgelost anorganisch en organisch fosfaat door Magid et al., 1992);
3. overvloedige irrigatie (nitraatmetingen door Van der Laan et al., 2010) en/of hevige regens.

In al die gevallen kunnen de gemeten stofconcentraties duidelijk afwijken van die in het neerwaarts stromende water. De poreuze cups lijken vooral 'stagnant' water te bemonsteren (Magid et al., 1992). Ook glasvezelsmeters (wick sampler) en ionenuitwisselingsbussen (resin boxes) functioneren onder sommige omstandigheden zeer matig vergeleken met poreuze platen (chloridemetingen door Siemens en Kaupenjohann, 2004).

Tabel 4.4 Overzicht van literatuur over experimenteel onderzoek waarin vergelijkingen tussen veldmethoden worden gerapporteerd (van recent naar oud)

Methoden in het onderzoek	Bodemtype en gewas	Diepte (m)	duur, land, referentie
<i>ex situ</i> ongestoorde onderdruk lysimeter, poreuze cups (Rhizon)	zand; (vliegveld) gras	1,0 en tot 0,9	2 maanden; Noorwegen; Wehrer et al. (2014)
<i>ex situ</i> gestoorde vrij-drainerende lysimeters, poreuze cups, waterfrontdetectoren	zandige leem; snijbiet	1,3	1 jaar; Zuid Afrika; Van der Laan et al., (2010)
Poreuze plaat, glasvezelmeter, ionuitwisselingbus	zand (eolisch); raai gras	0,52 en 0,6	1 jaar; Duitsland; Siemens en Kaupenjohann (2004)
panlysimeter, poreuze cups, ionenuitwisseling, drainbuizen	klei; uien	tot 0,8	1 jaar; Japan; Pampolino et al. (2000)
<i>in situ</i> 'on'gestoorde vrij-drainerende lysimeter, poreuze cups	zand op zandige leem; verschillende gewassen	0,9	3 jaar; Denemarken; Magid et al. (1992)
panlysimeter, poreuze cups	lemig zand, siltige leem, klei; braak	0,61	130 dagen; TX, USA; Barbee en Brown (1986)
panlysimeter, poreuze plaat	onbekend; naaldbos	0,0 en 0,3	1 jaar; NC, USA; Haines et al. (1982)

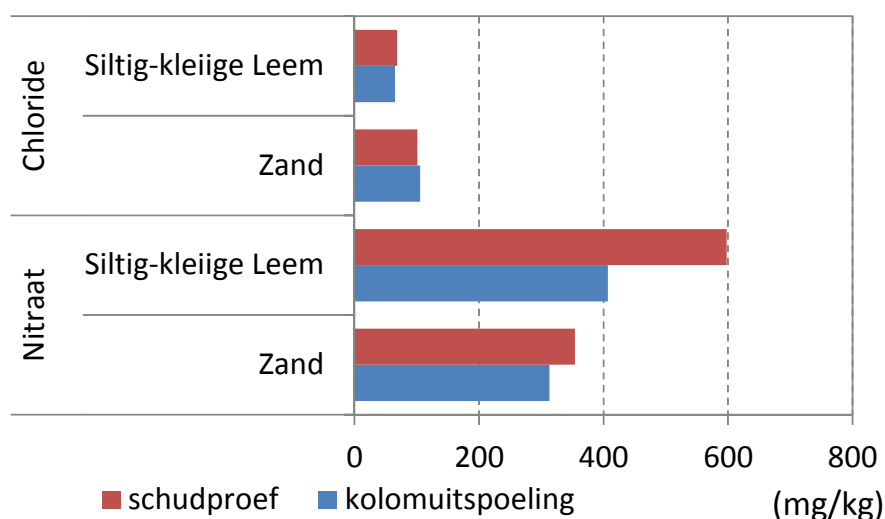
Het meten van de concentraties in het uitspoelende water kan waarschijnlijk het meest nauwkeurig met (echte) lysimeters, panlysimeters (geen onderdruk) en poreuze platen (wel onderdruk). Zowel vrij-drainerende als met onderdruk werkende systemen kennen voor- en nadelen. Welke problemen kunnen optreden, is vaak afhankelijk van de omstandigheden zoals meetdiepte (Haines et al., 1982). Lysimeters worden als de meest geschikte methoden beschouwd om uitspoeling (flux) te meten (Siemens en Kaupenjohann, 2004; Magid et al., 1992). Pampolino et al. (2000) laten zien dat de nitraatconcentratie in panlysimeters redelijk overeenkomt met die gemeten in water uit de drainagebuizen bij een kleigrond.

4.2.4 *Vergelijking van laboratoriummethoden onderling*

Er zijn twaalf onderzoeken gevonden waarin verschillende laboratoriummethoden met elkaar vergeleken worden (Tabel 4.5). Dit betreft echter bijna allemaal onderzoek aan bovengrond materiaal of niet natuurlijke materialen als mijnafval (1) en kwartszand (1). Er is één onderzoek waarin een volledig bodemprofiel is meegenomen (Goody et al., 1995), maar deze studie richt zich volledig op het afleiden van partiticoëfficiënten voor sporenelementen. Zij beschouwen de

concentratie gemeten met centrifugeren als de concentratie in het bodemvocht. De extracties met 0,01 M CaCl_2 , 0,1 M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en 0,43 M HNO_3 gebruiken ze om de hoeveelheid sporenelementen te bepalen die in verschillende mate gebonden is aan de bodemdeeltjes. In het hier gepresenteerde overzicht zijn onderzoeken waarin bijvoorbeeld alleen verschillende schudmethoden onderling worden vergeleken, buiten beschouwing gelaten.

Het probleem met de onderzoeken aan materiaal uit de bovengrond is de aanwezigheid van organische stof en biologische activiteit, die meestal in de diepere ondergrond in veel mindere mate aanwezig zijn. Dit maakt het moeilijk conclusies te trekken uit de bevindingen uit dergelijke onderzoeken die relevant zijn voor de vergelijking van de drie methoden gebruikt in de meetnetten in Zuid-Limburg. Colombani et al. (2015), bijvoorbeeld, concluderen op basis van metingen van nitraat en chloride aan met zeoliet en varkensmest verrijkte zandgrond en siltig-kleiige leemgrond dat schudexperimenten de concentraties overschatten ten opzichte van kolomproeven (zie Figuur 4.7). Als reden geven ze dat bij schudproeven (kinetische) reacties tot evenwicht komen, waar dat onder natuurlijke omstandigheden niet gebeurt. Het proces zal ook in de ondergrond gelden, maar de vraag is of het daar ook in alle gevallen tot hogere concentraties leidt. Zoals we hiervoor hebben laten zien (Figuur 4.6), kan in de ondergrond de nitraatconcentratie in de kleinere poriën, door denitrificatie, juist lager zijn.



Figuur 4.7 Uitspoelbare hoeveelheid nitraat en chloride (mg/kg) uit een bovengrond van een zandgrond en siltig-kleiige leemgrond. Aan de grond is met ammonium verrijkt zeoliet toegevoegd. Vaststelling op basis van een kolomproef en een schudproef. Bewerking van gegevens van Colombani et al. (2015).

Nambu et al. (2005) laten zien dat centrifugeren van grond (kwarts) met wortels kan leiden tot beschadiging van wortelcellen waardoor de gemeten concentraties van verscheidene organische verbindingen afwijken van die in het oorspronkelijke bodemvocht.

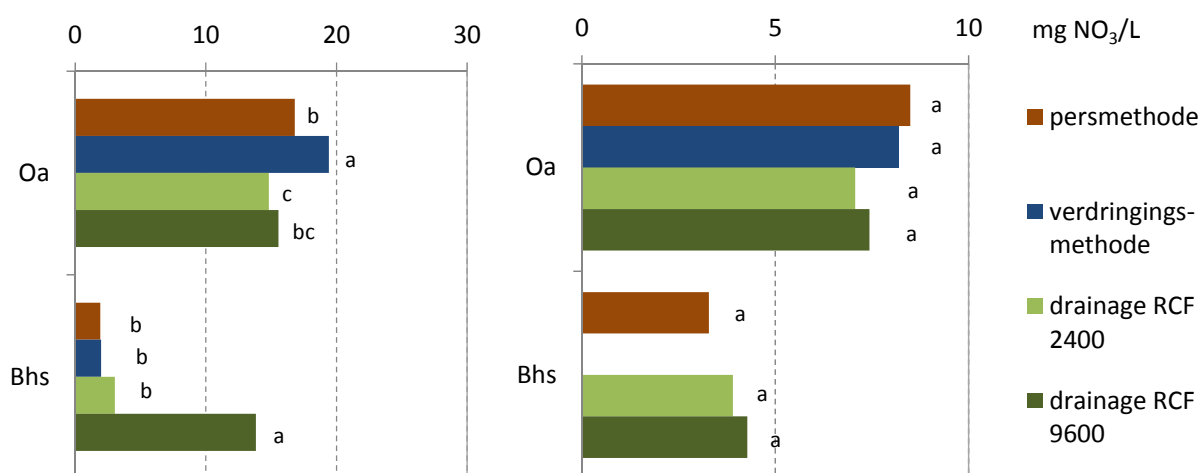
Tabel 4.5 Overzicht van literatuur over experimenteel onderzoek waarin vergelijkingen tussen laboratoriummethoden worden gerapporteerd (van recent naar oud)

Methoden in het onderzoek	Bodemtype en gewas	Diepte (m)	duur, land, referentie ¹
kolom, schudmethoden (VE en 1:10, synthetisch regenwater)	zand, klei; n.v.t.	bovengrond	eenmalig; Italië; Colombani et al. (2015)
persmethode (verdringing), dialysemeter	mijnafval	2,0-4,3	Eenmalig; Canada; Moncur et al. (2013)
centrifuge (drainage), schudmethoden (verschillende typen)	kleiige leem en siltige leem; grasland	0,0-0,1	eenmalig; UK; Jones et al. (2012)
centrifuge (drainage), schudmethoden (verschillende typen)	zand; naaldbos	O en E-horizont	eenmalig; Zweden; Ali et al. (2011)
centrifuge (drainage), kolom	kwarts; naaldboom	bovengrond (simulatie)	eenmalig; Zweden; Nambu et al. (2005)
centrifuge (drainage), Rhizon SMS	lemig zand, zandige leem; landgebruik onbekend	bovengrond (?)	eenmalig; UK; Tiensing et al. (2001)
centrifuge (drainage), schudmethode (verzadigd papje)	lemig zand; loofbos	bovengrond (Ahe)	eenmalig; Canada; Marquis et al. (1999)
centrifuge (drainage), persmethode, vacuümfiltratie, dialysemeter	kunstmatig sedimentsysteem; n.v.t.	0,0-0,45	eenmalig; DE, USA; Bufflap en Allen (1995)
centrifuge (drainage), schudmethoden (verschillende typen)	zand; naaldbos	0,0-0,52/1,0	eenmalig; UK; Gooddy et al. (1995)
centrifuge (drainage), kolom	zandige leem; vollegrondsgroenten	0,0-0,22	45 dagen; UK; Lorenz et al. (1994)
centrifuge (drainage en verdringing), persmethode	zandige leem; gemengd bos	O- en B-horizon	eenmalig; VT, USA; Ross en Barlett (1990)
kolom, centrifuge (drainage en verdringing)	lemig zand, zandig leem, siltige kleiige leem, klei; onbemest	bovengrond	eenmalig; AL, USA; #272 Adams et al. (1980)

¹ Referentie in vet als artikel in de tekst in detail wordt besproken.

Ross en Barlett (1990) laten zien dat stofconcentraties in bodemvocht verkregen uit twee horizonten, strooisellaag (Oa) en inspoelingslaag

(Bhs), van zandige leembodems met de persmethode en de kolom-verdringingsmethode vergelijkbaar zijn. Beide verschillen meestal duidelijk van de concentraties in het vocht verkregen met de centrifuge-drainagemethode. Dit geldt maar deels voor de nitraatconcentraties (zie Figuur 4.8). Alleen bij locatie 3 (links in Figuur 4.8) zijn er significante verschillen tussen de methoden. Die zijn moeilijk te verklaren. Het percentage vocht dat wordt gewonnen van het totaal-beschikbare vocht in deze verse monsters, neemt voor deze Oa-horizont toe in de volgorde persmethode (20%) < centrifuge RCF 2400 (24%) > centrifuge RCF 9600 (36%). Voor de verdringingsmethode was precies die hoeveelheid vocht gewonnen die nodig was voor de chemische analyses om menging te voorkomen. De hoeveelheid vocht is niet vermeld. De toename in gewonnen vocht zoals die geldt voor de Oa-horizont, geldt ook voor de Bhs-horizont en de horizonten van de andere locatie, zij het met iets andere percentages. Ross en Barlett (1990) hebben ook nog specifiek gekeken naar het effect van centrifugesnelheid op de concentratie in het extract van een Oa-horizon van een andere locatie. De RCFs varieerden in dat experiment van 390 tot 2400 g. De concentratie van nitraat nam nauwelijks en niet-significant toe, de concentraties van chloride, sulfaat en fluoride wel. Ze maken overigens duidelijk dat niet alleen de methoden onderling verschillende resultaten kunnen opleveren, maar dat bewaartijd en de wijze van bewaren grote effecten kunnen hebben op de gemeten concentraties. Dit is iets waar alle laboratoriummethoden mee kampen (zie paragraaf 2.5).



Figuur 4.8 Verschillen in nitraatconcentraties tussen extractiemethoden van het bodemvocht van twee bodemlagen (Oa en Bhs) van twee zandige leemgronden (locatie 3 links en locatie 4 rechts)

Nitraatconcentraties binnen een zelfde locatie en bodemlaag met een zelfde letter zijn niet-significant verschillend ($p > 0,05$). Bewerking van gegevens van Ross en Barlett (1990).

In de overige onderzoeken is, met één uitzondering, niet naar nitraat gekeken. In dat onderzoek werd de grond echter vooraf gezeefd en in verschillende mate verrijkt met zware metalen met behulp van nitratazouten. Hieronder worden ze in het kort besproken.

Marquis et al. (1999) vinden goede relaties tussen de hogere kationconcentraties (Ca, K, Mg) in centrifuge-extracten en de (door verdunning) lagere concentraties in schudextracten (verzadigd papje). Dit zou betekenen dat omrekening van concentraties gemeten met de centrifugemethode, kunnen worden omgerekend naar die gemeten met de schudmethode en andersom. Een waarschuwing is echter op zijn plaats. Schuwirth en Hofmann (2006) laten op theoretische gronden zien dat voor stoffen waarbij de concentratie wordt gereguleerd door, óf sorptie aan de bodem, óf de oplosbaarheid van een mineraal, de concentratie in het schudextract bij schudproeven niet bepaald wordt door de mate van verdunning maar door de genoemde processen (sorptie en oplossen). De aluminiumconcentratie en pH veranderen in het onderzoek van Marquis et al. (1999) bijvoorbeeld nauwelijks. Ook de resultaten van Gooddy et al. (1995b) lijken dit te bevestigen; zij vinden grote verschillen in partiticoëfficiënten tussen twee bodemprofielen en tussen verschillende bodemhorizonten in die profielen. Bij deze variatie zou de variatie in de hoeveelheid opgeloste organische koolstof (DOC) een rol kunnen spelen.

Bufflap en Allen (1995b) laten net als Van Oploo et al. (2008) zien dat resultaten van centrifugeren en '*peeper*' (dialyse) goed overeenkomen en redelijk de verwachte cadmiumconcentratie meten in een kunstmatig sedimentmonster (waterverzadigd). De resultaten zijn veel betere dan van de twee andere geteste methoden (persen en vacuum). Moncur et al. (2012) rapporteren over een aangepaste persmethode die wel resultaten oplevert voor kationen die met '*peepers*' vergelijkbaar zijn.

Adams et al. (1980) vonden geen verschillen in stofconcentraties (geen nitraat, maar kationen, sulfaat en anorganisch-fosfaat) tussen de drie methoden die zij testen (drainage-centrifuge, verdringingscentrifuge en kolom) op vier grondsoorten. Zij gebruikten echter gedroogde en gezeefde grond die tot 50-75% van de veldcapaciteit werd bevochtigd.

Ook Tiensing et al. (2001) zeven (<3 mm) en homogeniseren de grond, maar drogen die niet. Zij vonden verschillen tussen de centrifugemethode (drainage) en extractie met een bepaald type poreuze cups (Rhizonmeters). De effecten verschillen tussen grondsoorten (lemig zand en zandige leem) en tussen de mate waarin de monsters 'vervuild' waren met zware metalen (Cd en Zn, 0, 50, 100 en 200% van het maximum toegestane gehalte in zuiveringsslib dat mag worden gebruikt in het Verenigd Koninkrijk). Nitraatconcentraties bij gronden zonder toevoeging van zware metalen waren een factor 3-4 lager bij centrifugeren (164-182 mg NO₃/l) dan bij de Rhizonmeters (637-737 mg NO₃/l), maar in beide gevallen dus hoog. Voor de andere stoffen (DOC, Cl, SO₄, Ca, Mg, K) waren de verschillen meestal veel kleiner en waren de concentraties soms hoger en soms lager bij centrifugeren dan bij Rhizonmeters. De toename van de metaaltoevoegingen (als nitraatzouten) leidde echter bij centrifugeren tot een sterkere toename van de nitraatconcentratie dan bij de Rhizonmeters.

Lorenz et al. (1994) zeven de grond, een zandige leem, eveneens en drogen deze evenmin. Zij keken naar kationen (Ca, K, Mg) en metalen (Cd en Zn). Zij concludeerden op basis van dit pot-experiment dat

centrifugeren minder geschikt is voor het volgen van de bodemvochtconcentratie in de wortelzone dan de (kolom) doorspoelmethode, vooral als de wortelontwikkeling nog beperkt is.

Jones et al. (2012) laten zien dat schudextracten van bovengrondmateriaal (1:5, water en 2M KCl) meestal hogere concentraties organisch koolstof en stikstof hebben dan centrifuge-extracten, maar dat de C/N-verhouding redelijk overeenkomt. Ali et al. (2011) rapporteren vergelijkbare resultaten voor verschillende organische-koolstofverbindingen. Zij weerspreken eerder onderzoek waarbij centrifugeren tot beschadiging van wortelcellen zou leiden (Zabowski en Ugoline, 1990). Zij refereren overigens niet naar het onderzoek van Nambu et al. (2005) die wel effecten vindt van wortelbeschadiging door centrifugeren als kwartszand wordt gebruikt.

Samenvattend: er zijn geen onderzoeken waarbij nitraatconcentraties in vocht verkregen met drainage-centrifuge worden vergeleken met die in een schudextract. Bij de onderzoeken waarin nitraat is meegenomen, zijn de grondmonsters voorbehandeld of leverden de resultaten geen duidelijke verschillen op tussen de methoden. Hierbij zij opgemerkt, dat de nitraatconcentraties in dat laatste onderzoek laag zijn (<20 mg/l). Centrifugeren van organische stofrijke, doorwortelde bodemlagen kan leiden tot een overschatting van de concentratie in het bodemvocht doordat bij de beschadiging van wortels mogelijk ook nitraat vrijkomt.

5 Conclusies en aanbevelingen

Er zijn drie meetnetten in Zuid-Limburg die nitraatmetingen uitvoeren in het bodemvocht onder landbouwgrond. Elk meetnet kent een andere wijze om het bodemvocht uit de bodem te winnen. In dit literatuuronderzoek is gekeken welke van de extractiemethoden de beste indicatie geeft van de nitraatconcentratie in het bodemvocht dat uitspoelt uit de wortelzone naar diepere bodemlagen. Er is in de literatuur geen onderzoek te vinden op basis waarvan eenduidig en onomstotelijk kan worden geconcludeerd welke extractiemethode de beste is. Er is geen onderzoek gevonden dat zich specifiek heeft gericht op het beantwoorden van deze vraag. De in de wetenschappelijke literatuur gerapporteerde onderzoeken zijn vaak uitgevoerd in situaties en/of onder omstandigheden die afwijken van die gebruikelijk zijn in de meetnetten in Zuid-Limburg.

De wetenschappelijke literatuur ondersteunt de in de inleiding geformuleerde hypothese en deze kan op basis hiervan als volgt nog iets aangescherpt worden. Met centrifugeren van de bodemmonsters wordt de relatief mobiele voor de plant beschikbare fractie van het bodemvocht geëxtraheerd en mogelijk een deel van de immobiele fractie, terwijl met schudden zowel deze mobiele als de (volledige) fractie immobiel (niet voor planten beschikbaar) bodemvocht wordt gewonnen.

Er zijn duidelijke aanwijzingen dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht dat met centrifugeren wordt geëxtraheerd, meer lijkt op het water dat neerwaarts beweegt dan op de concentratie in de immobiele fractie die niet vrijkomt met centrifugeren. Deze uitspraak geldt voor de situatie dat er in een bodemlaag sprake is van duidelijk verschillende nitraatconcentraties in het bodemvocht in poriën met verschillende afmetingen. Of deze verschillen in nitraat er zijn, hangt af van de aanwezigheid van poriën met verschillende afmetingen, het optreden van nitrificatie of denitrificatie in de kleinste poriën en van een eventuele beperking van de snelheid van het water- en stoftransport en/of van de diffusie tussen de poriën met verschillende afmetingen. Als er in een bodemlaag sprake is van duidelijk verschillende nitraatconcentraties in het bodemvocht in de poriën met verschillende afmetingen, dan zal de centrifugemethode gemiddeld genomen een betere indicatie geven van de concentratie in het uitspoelende water dan de schudmethode. Als er geen concentratieverschillen zijn, leveren de verschillende meetmethoden het zelfde resultaat op.

Het is mogelijk dat zowel de centrifugemethode als de schudmethode de nitraatconcentratie in het mobiele water in de organische-stofrijke wortelzone overschat. Dit komt door afbraak van organische stof en omzetting van ammonium in nitraat (nitrificatie) in de kleinere poriën. Hierdoor is de nitraatconcentratie in het immobiele water in de kleine poriën hoger dan in het mobiele water in de grotere, watervoerende poriën. De overschatting zal het grootst zijn bij de schudmethode, omdat bij deze methode de gehele immobiele fractie met de hoge nitraatconcentratie wordt meegenomen. Bij de centrifugemethode wordt

naast het nog aanwezige mobiele water maar een deel van het immobiele water geëxtraheerd.

Voor de diepere, organische-stofarme bodemlagen, de onderkant van de wortelzone en dieper, geldt precies het omgekeerde. Hier is het mogelijk dat beide methodes de nitraatconcentratie in het werkelijk uitspoelende water onderschatten. De reden is dat een gedeelte van het nitraat in het immobiele water in de kleinere poriën kan zijn gedenitrificeerd. De nitraatconcentratie in de immobiele fractie is dan lager dan in de mobiele fractie. De onderschatting zal het grootst zijn bij de schudmethode, omdat de gehele immobiele fractie wordt bemonsterd. Bij de centrifugemethode wordt hooguit een deel van de immobiele fractie meegenomen en zal de onderschatting geringer zijn.

Opgemerkt zij dat de nitraatconcentratie in het mobiele water, onder de wortelzone, waarschijnlijk hoger is dan de nitraatconcentratie in het mobiele water op grotere diepte, bijvoorbeeld daar waar het grondwater wordt aangevuld. Dit komt omdat een gedeelte van het uitspoelende nitraat onderweg eventueel kan zijn gedenitrificeerd in de kleine poriën. Precieze informatie over hoeveel nitraat denitrificeert tussen de wortelzone en het grondwater, is niet bekend. Van der Aa et al. (2002) rapporteren over Duitse onderzoekresultaten die variëren tussen geen denitrificatie en aanzienlijke denitrificatie. Maar ook als wel denitrificatie optreedt, verdwijnt nitraat niet volledig. De mate van denitrificatie wordt vooral bepaald door vochtgehalte en de aanwezigheid van organische stof (aanwezigheid van fossiele bodems) (Van der Aa et al., 2002).

Bij de conclusies en de bevindingen van dit onderzoek moet worden opgemerkt dat:

- A. de resultaten van de verscheidene schudmethoden onderling kunnen verschillen. Dit hangt samen met de verschillen in (1) de voorbehandeling van de grondmonsters, (2) de schudverhouding tussen grond en vloeistof, en (3) het type schudvloeistof dat wordt toegepast;
- B. veel van het gepubliceerde onderzoek betrekking heeft op situaties die onvergelijkbaar zijn met die in Zuid-Limburg en de in de drie meetnetten toegepaste werkwijzen.

De getrokken conclusies zijn hierdoor indirect tot stand gekomen. Dit maakt een definitieve uitspraak over welke van de drie extractiemethode de beste indicator is voor de nitraatuitspoeling in het Zuid-Limburgse lössgebied op basis van de bestudeerde wetenschappelijke literatuur onmogelijk. Verder praktijkonderzoek is daarom nodig als een dergelijke uitspraak gewenst is.

Uitsluitel over welke methode de beste is, is mogelijk te verkrijgen via onderzoek in het gebied zelf met veldmethoden. Als uitsluitel gewenst is, dan verdient het aanbeveling na te gaan of het zinvol is om voorafgaande aan onderzoek met veldmethoden eerst nog laboratoriumonderzoek uit te voeren. De resultaten van een dergelijk onderzoek zijn te gebruiken om inzicht te krijgen in de bodem- en vochtkenmerken van de lössgronden op potentiële onderzoeklocaties. Met deze informatie is het verder mogelijk modellen te parametriseren en/of te toetsen voor het ontwerpen van de veldproeven.

Lysimeters lijken de meest geschikte apparaten voor het in het veld bepalen van de nitraatconcentratie in het uit de wortelzone uitspoelende water. De nitraatconcentraties in het bodemvocht dat is gewonnen met de verschillende extractiemethoden, kunnen dan worden vergeleken met de concentratie die is gemeten in het water dat de lysimeters aan de onderkant verlaat. Dit betekent dat dan tevens grondmonster moeten worden genomen. Het bodemvocht dient dan te worden gewonnen met de in de drie meetnetten gebruikte extractiemethoden.

Bij het uitvoeren van een dergelijk onderzoek verdient het de voorkeur om verschillende typen lysimeters te gebruiken en om vooraf na te gaan hoeveel herhalingen nodig zijn. Tevens is het aan te bevelen aanvullende metingen uit te voeren met andere apparatuur, zoals 'time domain reflectometers', tensiometers en poreuze cups. Ook is het van belang na te gaan of het uitvoeren van tracerproeven (^{15}N , kleur, ^{18}O) een meerwaarde heeft. Met aanvullende metingen en tracerproeven kan inzicht worden verkregen in oorzaken van verschillen. Dit onderzoek zou meerdere meetjaren moeten omvatten, zodat de effecten van jaarlijkse weersverschillen zichtbaar worden.

Een dergelijke studie kan het best worden uitgewerkt in een plan van aanpak dat wordt opgesteld in combinatie met een voorstudie en in overleg met onderzoekers die ervaring hebben met lysimeteronderzoek, maar ook dan kan niet worden gegarandeerd dat eenduidig is vast te stellen welke van de nu gebruikte extractiemethoden de beste schatting geeft voor de uitspoeling.

Literatuurlijst

- Adams, F., Burmester, C., Hue, N.V., Long, F.L. (1980) A Comparison of Column-Displacement and Centrifuge Methods for Obtaining Soil Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 44 (4), pp. 733-735
- Aislabie, J., McLeod, M., Ryburn, J., McGill, A., Thornburrow, D. (2011) Soil type influences the leaching of microbial indicators under natural rainfall following application of dairy shed effluent. *Soil Research*, 49 (3), pp. 270-279
- Akhtar, M.S., Stüben, D., Norra, S., Memon, M. (2011) Soil structure and flow rate-controlled molybdate, arsenate and chromium(III) transport through field columns. *Geoderma*, 161 (3-4), pp. 126-137
- Ali, T., Bylund, D., Essén, S.A., Lundström, U.S (2011) Liquid extraction of low molecular mass organic acids and hydroxamate siderophores from boreal forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 43 (12), pp. 2417-2422
- Barbee, C.G., Brown, K.W. (1986) Comparison between suction and free-drainage soil solution samplers. *Soil Science*, 141, pp. 149-153
- Bath, A.H., Edmunds, W.M. (1981) Identification of connate water in interstitial solution of chalk sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45 (9), pp. 1449-1461
- Bibiso, M., Tadesse, A., Assefa, M (2012) Evaluation of Three Universal Extractants for the Determination of P, NO₃ - and K in Some Soils of Ethiopia. *Advances in Life Science and Technology*, 6, pp. 16-24
- Bobier, M.W., Frank, K.D., Spalding, R.F. (1993) Nitrate-N movement in a fine-textured vadose zone. *Journal of Soil & Water Conservation*, 48 (4), pp. 350-353
- Bufflap, S.E., Allen, H.E. (1995a) Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. *Water Research*, 29 (1), pp. 165-177
- Bufflap, S.E., Allen, H.E. (1995b) Comparison of pore water sampling techniques for trace metals. *Water Research*, 29 (9), pp. 2051-2054
- Cambier, P., et al (2014) Impact of long-term organic residue recycling in agriculture on soil solution composition and trace metal leaching in soils, *Science of the Total Environment*, 499, pp. 560-573
- CBAV (2015) Handboek Bodem en Bemesting. Uitleg en interpretatie van de N-bemestingsrichtlijnen. Commissie Bemesting Akkerbouw/Vollegroondsgroententeelt. <http://www.handboekbodemenbemesting.nl/nl/handboekbodemenbemesting/Handeling/Bemesting/Stikstof/Uitleg-en-interpretatie-van-de-Nbemestingsrichtlijnen.htm> (laatste bezoek d.d. 19 mei 2015)
- Chapman, P.J., Shand, C.A., Edwards, A.C., Smith, S. (1997) Effect of storage and sieving on the phosphorus composition of soil solution. *Soil Science Society of America Journal*, 61 (1), pp. 315-321
- Csillag, J., Pártay, G., Lukács, A., Bujtás, K., Németh, T. (1999) Extraction of soil solution for environmental analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 74 (1-4), pp. 305-324
- Colombani N., Mastrocicco M., Di Giuseppe D., Faccini B., Coltorti M. (2015) Batch and column experiments on nutrient leaching in soils amended with Italian natural zeolitites. *Catena*, 127, pp. 64-71
- Corwin, D.L., Waggoner, B.L., Rhoades, J.D. (1991) A functional model of solute transport that accounts for bypass. *Journal of Environmental Quality*, 20 (3), pp. 647-658

- Corwin, D.L. (2000) Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42 (1), pp. 35-49
- Curley, E.M., O'Flynn, M.G., McDonnell, K.P. (2010) Porous ceramic cups: Preparation and installation of samplers for measuring nitrate leaching. *International Journal of Soil Science* 5 (1), pp. 19-25
- Dahan, O., et al (2009) In situ monitoring of water percolation and solute transport using a vadose zone monitoring system. *Vadose Zone Journal*, 8 (4), pp. 916-925
- Dahlgren, R.A., Percival, H.J., Parfitt, R.L. (1997) Carbon dioxide degassing effects on soil solutions collected by centrifugation, *Soil Science*, 162 (9), pp. 648-655
- Darrouzet-Nardi, A., Weintraub, M.N. (2014) Evidence for spatially inaccessible labile N from a comparison of soil core extractions and soil pore water lysimetry. *Soil Biology and Biochemistry*, 73, pp. 22-32
- Davies, B.E., Davies, R.I. (1963) A simple centrifugation method for obtaining small samples of soil solution. *Nature*, 198, pp. 216-217
- Del Castilho, P., Van Faassen, R., Moerman, R. (1996) Differences between super-centrifuged and membrane-filtrated soil solutions obtained from bulked and non-bulked topsoils by soil centrifugation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354 (5-6), pp. 756-759
- Del Castilho, P. (1994) Validity of soil-solution samples from unsaturated soil, collected with various methods. *Química Analítica*, 13 [Suppt 1]: S21-S25.
- Deneufbourg, M., Vandenberghe, C., Heens, B., Marcoen, J.M. (2013) Suivi de la lixiviation du nitrate en plein champ par la technique lysimétrique: Retour de huit années d'expérience | [Monitoring of nitrate leaching in open fields by lysimeters: Results from an eight year study]. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment* 17 (SPL1), pp. 177-186
- De Souza, E.R., de Melo, H.F., de Almeida, B.G., de Melo, D.V.M. (2013) Comparação de métodos de extração da solução do solo | [Comparison of methods for extracting soil solution] *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 17 (5), pp. 510-517
- Di Bonito, M., Breward, N., Crout, N., Smith, B., Young, S. (2008) Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils. Operational and Technical Aspects. (Book Chapter), *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*, pp. 213-249 (ISBN 0-444-53159-9)
- Di Bonito, M. (2005) Trace element in soil pore water – a comparison of sampling methods. PhD Thesis. University of Nottingham, United Kingdom
- Djurhuus, J., Jacobsen, O.H. (1995) Comparison of ceramic suction cups and KCl extraction for the determination of nitrate in soil. *European Journal of Soil Science*, 46 (3), pp. 387-395
- Edmeades, D.C., Wheeler, D.M., Clinton, O.E. (1985) The chemical composition and ionic strength of soil solutions from New Zealand topsoils. *Australian Journal of Soil Research*, 23 (2), pp. 151-165
- Edmunds, W.M., Bath, A.H. (1976) Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. *Environmental science & technology*, 10, pp. 467-472
- Elkhatib, E.A., Hern, J.L., Staley, T.E. (1987) A Rapid Centrifugation Method for Obtaining Soil Solution. *Soil Science Society of America Journal*, 51 (3), pp. 578-583

- Fares, A., Deb, S.K., Fares, S. (2009) Review of vadose zone soil solution sampling techniques. *Environmental Reviews*, 2009, 17(NA): 215-234
- Figueroa-Johnson, M.A., Tindall, J.A., Friedel, M. (2007) A comparison of ^{18}O composition of water extracted from suction lysimeters, centrifugation, and azeotropic distillation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184 (1-4), pp. 63-75
- Fonder, N., Deneufbourg, M., Vandenberghe, C., Xanthoulis, D., Marcoen, J.M. (2010) Suivi de la percolation du nitrate en terres cultivées par la technique lysimétrique | [Monitoring of nitrate leaching in croplands by lysimeters]. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment* 14 (SPECIAL ISSUE 1), pp. 17-25
- Fuhrman, J.K., Zhang, H., Schroder, J.L., Davis, R.L., Payton, M.E. (2005) Water-soluble phosphorus as affected by soil to extractant ratios, extraction times, and electrolyte. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36 (7-8), pp. 925-935
- Geibe, C.E., Danielsson, R., Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S. (2006) Comparison of soil solution chemistry sampled by centrifugation, two types of suction lysimeters and zero-tension lysimeters. *Applied Geochemistry*, 21 (12), pp. 2096-2111
- Gheysari, M., Mirlatifi, S.M., Homaei, M., Asadi, M.E., Hoogenboom, G. (2009) Nitrate leaching in a silage maize field under different irrigation and nitrogen fertilizer rates. *Agricultural Water Management*, 96 (6), pp. 946-954
- Giesler, R., Lundström, U.S., Grip, H. (1996) Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. *European Journal of Soil Science*, 47 (3), pp. 395-405
- Gillman, G.P. (1976) A centrifuge method for obtaining soil solution. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Soils, report no. 16 (ISBN 0-643-01967-7), CSIRO, Australia, 6 pp
- Goody, D.C., Shand, P., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H. (1995) Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *Journal of Soil Science*, 46 (2), pp. 265-285
- Grieve, I.C. (1996) Effects of the centrifuge drainage method on total organic carbon concentrations in soil solutions from peaty soils. *Geoderma*, 74 (1-2), pp. 115-123
- Grossmann, J., Udluft, P. (1991) The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *Journal of Soil Science*, 42 (1), pp. 83-93
- Haines, B.L., Waide, J.B., Todd, R.L. (1982) Soil solution nutrient concentrations sampled with tension and zero-tension lysimeters: report of discrepancies. *Soil Science Society of America Journal*, 46 (3), pp. 658-661
- Hamdi, W., Gamaoun, F., Pelster, D.E., Seffen, M. (2013) Nitrate sorption in an agricultural soil profile. *Applied and Environmental Soil Science*. 2013, 597824
- Heinrichs, H., Böttcher, G., Brumsack, H.-J., Pohlmann, M. (1996) Squeezed soil-pore solutes - A comparison to lysimeter samples and percolation experiments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 89 (1-2), pp. 189-204
- Herbel, M.J., Spalding, R.F. (1993) Vadose zone fertilizer-derived nitrate and $\delta^{15}\text{N}$ extracts. *Ground Water*, 31 (3), pp. 376-382
- Houba, V.J.G., Novozamsky, I., Huybregts, A.W.M., Van der Lee, J.J. (1986) Comparison of soil extractions by 0.01 M CaCl_2 , by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant and Soil*, 96, pp. 433-437
- Jabloun, M., Schelde, K., Tao, F., Olesen, J.E. (2015) Effect of temperature and precipitation on nitrate leaching from organic cereal cropping systems in Denmark. *European Journal of Agronomy*, 62, pp. 55-64

- Jones, D.L., Willett, V.B., Stockdale, E.A., Macdonald, A.J., Murphy, D.V. (2012) Molecular weight of dissolved organic carbon, nitrogen, and phenolics in grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*, 76 (1), pp. 142-150
- Jones, D.L., Edwards, A.C. (1993) Effect of moisture content and preparation technique on the composition of soil solution obtained by centrifugation. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 24 (1-2), pp. 171-186
- Kapetas, L., Dror, I., Berkowitz, B. (2014) Evidence of preferential path formation and path memory effect during successive infiltration and drainage cycles in uniform sand columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 165, pp. 1-10
- Kinniburgh, D.G., Miles, D.L. (1983) Extraction and chemical analysis of interstitial water from soils and rocks. *Environmental Science and Technology*, 17 (6), pp. 362-368
- Knutson, J.H., Selker, J.S. (1996) Fiberglass wick sampler effects on measurements of solute transport in the vadose zone. *Soil Science Society of America Journal*, 60 (2), pp. 420-424
- Koestel, J.K., Moeys, J., Jarvis, N.J. (2012) Meta-analysis of the effects of soil properties, site factors and experimental conditions on solute transport. *Hydrology and Earth System Sciences*, 16 (6), pp. 1647-1665
- Lajtha, K., Jarrell, W.M., Johnson, D.W., Sollins, P. (1999) Collection of Soil Solution. pp.166-182, In: Robertson, G.P., Coleman, D.C., Bledsoe, C.S., Sollins, P. (ed.) *Standard soil methods for long-term ecological research*. LTER, New York
- Landa, E.R., Nimmo, J.R (2003) The life and scientific contributions of Lyman J. Briggs. *Soil Science Society of America Journal*, 67 (3), pp. 681-693
- Larsson, M.H., Jarvis, N.J. (1999) A dual-porosity model to quantify macropore flow effects on nitrate leaching. *Journal of Environmental Quality*, 28 (4), pp. 1298-1307
- Lindau, C.W., Spalding, R.F. (1984) Major procedural discrepancies in soil extracted nitrate levels and nitrogen isotopic values. *Ground Water*, 22 (3), pp. 273-278
- Li, K.-y., et al (2012) Comparison of Factors Affecting Soil Nitrate Nitrogen and Ammonium Nitrogen Extraction. *Soil Science and Plant Analysis*, 43 (3), pp. 571-588
- Litaor, M.I. (1988) Review of soil solution samplers. *Water Resources Research*, 24 (5), pp. 727-733
- Lord, E.I., Shepherd, M.A. (1993) Developments in the use of porous ceramic cups for measuring nitrate leaching. *Journal of Soil Science* 44 (3), pp. 435-449
- Lorenz, S.E., Hamon, R.E., McGrath, S.P. (1994) Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation. *European Journal of Soil Science*, 45 (4), pp. 431-438
- Ludwig, B., Meiwes, K.J., Khanna, P., Gehlen, R., Fortmann, H., and Hildebrand, E.E. (1999) Comparison of different laboratory methods with lysimetry for soil solution composition - Experimental and model results. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162 (3), pp. 343-351
- MacDonald, J.D., Bélanger, N., Hendershot, W.H. (2004) Column leaching using dry soil to estimate solid-solution partitioning observed in zero-tension lysimeters. 1. Method development. *Soil and Sediment Contamination*, 13 (4), pp. 361-374

- Magid, J., Christensen, N., Nielsen, H. (1992) Measuring phosphorus fluxes through the root zone of a layered sandy soil: comparisons between lysimeter and suction cell solution. *Journal of Soil Science*, 43 (4), pp. 739-747
- Marquis, F., Camiré, C., Lachance, M. (1999) Distribution des cations basiques et de l'aluminium dans la solution de sol de l'horizon humifère d'une érablière fertilisée: Représentativité des extraits de sol saturés à l'eau | [Basic cation and aluminum distribution in the soil solution of fertilized maple stand: Representativeness of saturation extracts]. *Canadian Journal of Soil Science*, 79 (1), pp. 47-55
- McCartney (2007) Determination of hydraulic characteristics of the unsaturated soils using a centrifuge permeameter. Dissertation, University of Texas, Austin, USA
- Menzies, N., Guppy, C. (2000) In-situ soil solution extraction with polyacrylonitrile hollow-fibers. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31 (11-14), pp. 1875-1886
- Mian, I.A., Riaz, M., Cresser, M.S. (2011) How stable are soils for the determination of available N? *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42 (8), pp. 896-904
- Moir, J.L., Edwards, G.R., Berry, L.N. (2013) Nitrogen uptake and leaching loss of thirteen temperate grass species under high N loading. *Grass and Forage Science* 68 (2), pp. 313-325
- Moncur, M.C., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. (2013) Pore-water extraction from the unsaturated and saturated zones. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 50 (10), pp. 1051-1058
- Mosaddeghi, M.R., Mahboubi, A.A., Zandsalimi, S., Unc, A. (2009) Influence of organic waste type and soil structure on the bacterial filtration rates in unsaturated intact soil columns. *Journal of Environmental Management*, 90 (2), pp. 730-739
- Nambu, K., Van Hees, P.A.W., Essén, S.A., Lundström, U.S. (2005) Assessing centrifugation technique for obtaining soil solution with respect to leaching of low molecular mass organic acids from pine roots. *Geoderma*, 127 (3-4 SPEC. ISS.), pp. 263-269
- Nissinen, A., Kareinen, T., Tanskanen, N., Ilvesniemi, H. (2000) Apparent cation - Exchange equilibria and aluminium solubility in solutions obtained from two acidic forest soils by centrifuge drainage method and suction lysimeters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 119 (1-4), pp. 23-43
- Padilla, I.Y., Yeh, T.-C.J., Conklin, M.H. (1999) The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 35 (11), pp. 3303-3313
- Pampolino, M.F., Urushiyama, T., Hatano, R. (2000) Detection of nitrate leaching through bypass flow using pan lysimeter, suction cup, and resin capsule. *Soil Science and Plant Nutrition*, 46 (3), pp. 703-711
- Pang, L., et al (2008) Modeling transport of microbes in ten undisturbed soils under effluent irrigation, *Vadose Zone Journal*, 7 (1), pp. 97-111
- Parks, J.M., Stewart, M.A., McCartney, J.S. (2012) Validation of a centrifuge permeameter for investigation of transient infiltration and drainage flow processes in unsaturated. *Geotechnical Testing Journal*, 35 (1)
- Pérez, D.V., De Campos, R.C., Meneguelli, N.D.A. (2004) Effects of soil sample storage treatment on the composition and Fe, Al, and Mn speciation of soil solutions obtained by centrifugation. *Water, Air, and Soil Pollution* 151 (1-4), pp. 195-214

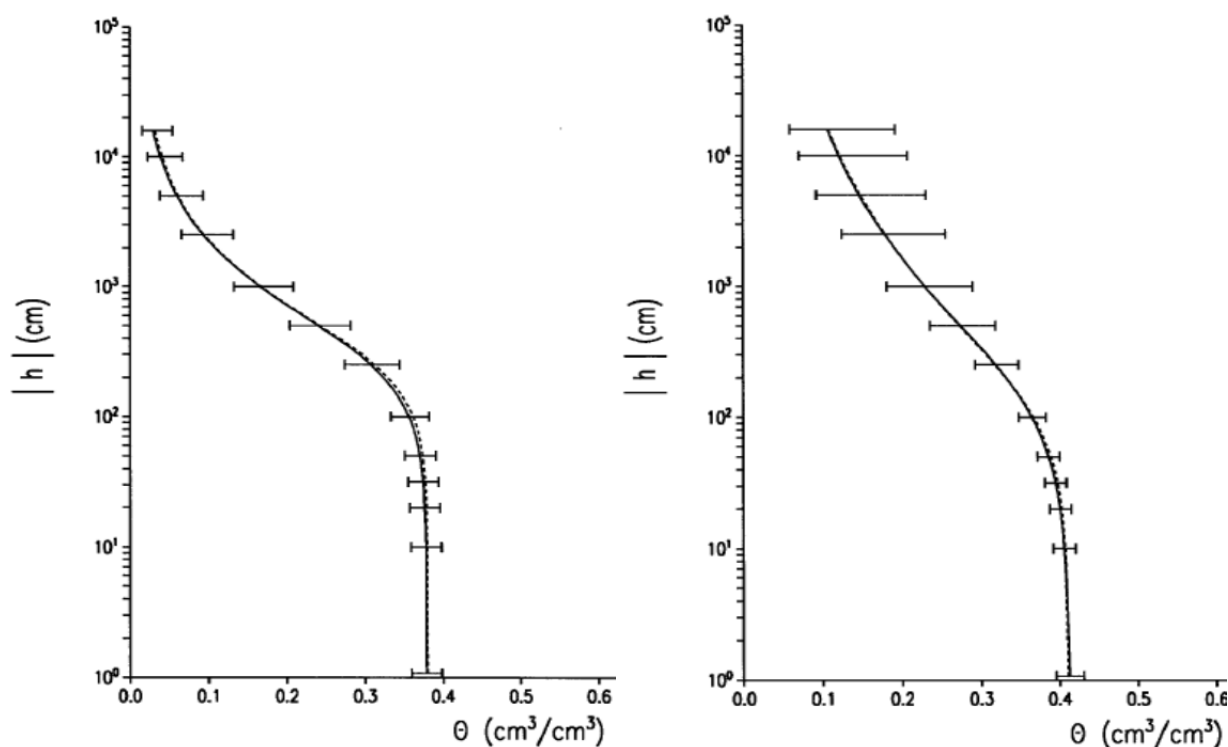
- Pérez, D.V., De Campos, R.C., Brevilato Novaes, H. (2002) Soil solution charge balance for defining the speed and time of centrifugation of two Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (13-14), pp. 2021-2036
- Premrov, A., Coxon, C.E., Hackett, R., Kirwan, L., Richards, K.G. (2014) Effects of over-winter green cover on soil solution nitrate concentrations beneath tillage land. *Science of the Total Environment*, 470-471, pp. 967-974
- Ramos, C., Kücke, M. (2001) A review of methods for nitrate leaching measurement. *Acta Horticulturae*, 563, pp. 259-266
- Ranger, J., Marques, R., Jussy, J.-H. (2001) Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *Forest Ecology and Management*, 144, pp. 129-145
- Reitzel, K., Turner, B.L. (2014) Quantification of pyrophosphate in soil solution by pyrophosphatase hydrolysis. *Soil Biology and Biochemistry*, 74, pp. 95-97
- Rennert, T., Meiner, S., Rinklebe, J., Totsche, K.U. (2010) Dissolved inorganic contaminants in a floodplain soil: Comparison of in situ soil solutions and laboratory methods. *Water, Air, and Soil Pollution*, 209 (1-4), pp. 489-500
- Reynolds, B. (1984) A simple method for the extraction of soil solution by high speed centrifugation. *Plant and Soil*, 78 (3), pp. 437-440
- Ron Vaz, M.D., Shand, C.A., Edwards, A.C. (1994) Effect of storage on soluble phosphorus fractions in water extracts of soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25 (19-20), pp. 3147-3159
- Ros, G.H. (2014) Kennisbundeling nitraatmeting bodemvocht lössgronden, vergelijking meetprotocollen WML, LMM en BVM. Wageningen, Nutriënten Management Instituut NMI B.V., NMI rapport 1559.N.14
- Ross, D.S., Bartlett, R.J. (1990) Effects of extraction methods and sample storage on properties of solutions obtained from forested Spodosols. *Journal of Environmental Quality*, 19 (1), pp. 108-113
- Ruysschaert, G., Vandecasteele, B., Willekens, K., Van Waes, J., Van Laecke, K. (2014) Bodem, nutriënten, compost: onderzoek voor een duurzame landbouw. Instituut voor Landbouw- en Visserijonderzoek, Merelbeke, België, ILVO Mededeling nr 171 (http://www.ilvo.vlaanderen.be/Portals/68/documents/Mediatheek/Mededelingen/171_Bodem,nutri%C3%ABnten,compost_onderzoek_voor_een_duurzame_landbouw.pdf)
- Sambo, P., Zanin, G., Nicoletto, C., Roncolato, F., Evans, M.R. (2011) Comparison of different methods to extract soil-water from containerized substrates, *Acta Horticulturae*, 922, pp. 369-374
- Schlotter, D., Schack-Kirchner, H., Hildebrand, E.E., von Wilpert, K. (2012) Equivalence or complementarity of soil-solution extraction methods. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175 (2), pp. 236-244
- Schuwirth, N., Hofmann, T. (2006) Comparability of and alternatives to leaching tests for the assessment of the emission of inorganic soil contamination. *Journal of Soils and Sediments*, 6 (2), pp. 102-112
- Shand, C.A., Macklon, A.E.S., Edwards, A.C., Smith, S. (1994) Inorganic and organic P in soil solutions from three upland soils - I. Effect of soil solution extraction conditions, soil type and season. *Plant and Soil*, 159 (2), pp. 255-264
- Siemens, J., Kaupenjohann, M. (2004) Comparison of three methods for field measurement of solute leaching in a sandy soil. *Soil Science Society of America Journal*, 68 (4), pp. 1191-1196

- Smethurst, P.J., Herbert, A.M., Ballard, L.M. (1997) A paste method for estimating concentrations of ammonium, nitrate, and phosphate in soil solution. *Australian Journal of Soil Research*, 35 (1), pp. 209-225
- Strobel, B.W. (2001) Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - A review. *Geoderma*, 99 (3-4), pp. 169-198
- Tiensing, T., Preston, S., Strachan, N., Paton, G.I. (2001) Soil solution extraction techniques for microbial ecotoxicity testing: A comparative evaluation. *Journal of Environmental Monitoring*, 3 (1), pp. 91-96
- Tyler, G. (2000) Effects of sample pretreatment and sequential fractionation by centrifuge drainage on concentrations of minerals in a calcareous soil solution. *Geoderma*, 94 (1), pp. 59-70
- 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
- Van der Aa, N.G.F.M., Grifioen, J., Van der Grift, B. (2002) Uitspoelingsgevoeligheid van lössgronden. Inzichten omtrent onderbouwing indeling lössgronden bij uitspoelingsgevoelige gronden in kader van mestbeleid, periode 1991-2001. Delft, Nederlands Instituut voor Toegepaste Geowetenschappen, TNO-rapport NITG 02-083-B
- Van der Laan, M., Stirzaker, R.J., Annandale, J.G., Bristow, K.L., Preez, C.C.D. (2010) Monitoring and modelling draining and resident soil water nitrate concentrations to estimate leaching losses. *Agricultural Water Management* 97 (11), pp. 1779-1786
- Van Erp, P.J., Houba, V.J.G., Van Beusichem, M.L. (2001) Effect of drying temperature on amount of nutrient elements extracted with 0.01 M CaCl₂ soil extraction procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32 (1-2), pp. 33-48
- Van Oploo, P., White, I., Macdonald, B.C.T., Ford, P., Melville, M.D. (2008) The use of peepers to sample pore water in acid sulphate soils. *European Journal of Soil Science*, 59 (4), pp. 762-770
- Walworth, J.L. (1992) Soil drying and rewetting, or freezing and thawing, affects soil solution composition. *Soil Science Society of America journal*, 56 (2), pp. 433-437
- Webster, C.P., Shepherd, M.A., Goulding, K.W.T., Lord, E. (1993) Comparisons of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land. *Journal of Soil Science* 44 (1), pp. 49-62
- Wehrer, M., Lissner, H., Bloem, E., French, H., Totsche, K.U. (2014) Electrical resistivity tomography as monitoring tool for unsaturated zone transport: An example of preferential transport of de-icing chemicals. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (15), pp. 8964-8980
- Weihermüller, et al (2007) In situ soil water extraction: A review. *Journal of Environmental Quality*, 36 (6), pp. 1735-1748
- Wellings, S.R., Bell, J.P. (1980) Movement of water and nitrate in the unsaturated zone of Upper Chalk near Winchester, Hants., England. *Journal of Hydrology*, 48 (1-2), pp. 119-136
- Williams, J.R., Lord, E.I. (1997) The use of porous ceramic cup water samplers to measure solute leaching on chalk soils. *Soil Use and Management* 13 (3), pp. 156-162
- Yuan, L., Pang, Z., Huang, T. (2012) Integrated assessment on groundwater nitrate by unsaturated zone probing and aquifer sampling with environmental tracers. *Environmental Pollution*, 171, pp. 226-233
- Zabowski, D., Ugolini, F.C. (1992) Seasonality in the mineral stability of a subalpine Spodosol. *Soil Science*, 154 (6), pp. 497-507

- Zabowski, D., Ugolini, F.C. (1990) Lysimeter and centrifuge soil solutions. Seasonal differences between methods. Soil Science Society of America Journal, 54 (4), pp. 1130-1135
- Zotarelli, L., Scholberg, J.M., Dukes, M.D., Muñoz-Carpena, R. (2007) Monitoring of nitrate leaching in sandy soils: Comparison of three methods. Journal of Environmental Quality 36 (4), pp. 953-962

Bijlage 1 Waterretentiekarakteristieken van leemgrond

De relatie tussen het volumetrische vochtgehaltes (θ) van een grond en de heersende zuigspanning (h) kan experimenteel worden bepaald. Wösten et al. (2001) hebben voor een groot aantal Nederlandse gronden (bovengrond en ondergrond) die relaties gekwantificeerd. De relatie voor een leemgrond is weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur B1.1 Waterretentiekarakteristiek voor zandige leemondergrond (links) en siltige leemgrond (rechts) (Wösten et al., 2001, blz. 82)

De zuigspanning ($|h|$) in cm waterkolom op de y-as (logaritmisch) en de volumefractie vocht (θ) in cm^3 water per cm^3 grond op de x-as. Bij 1 cm waterkolom (10^0) zijn alle poriën gevuld met water gevuld.

Toelichting bij Figuur B1.1: Als het veel en langdurig heeft geregend, zijn alle poriën gevuld met water. Het water in de grootste poriën wordt nauwelijks door de bodem vast gehouden (zuigspanning is 10^0 cm). Uit de figuren is af te leiden dat de ondergrond bij leemgronden meestal voor 35% tot 45% bestaat uit poriën. Bij een zandige leemgrond is dit wat lager (35-40%, Figuur B1.1 links) dan bij een siltige leemgrond (40-45%, Figuur B1.1 rechts). Echter na enkele dagen is het water dat in de grotere poriën zat, naar beneden gestroomd. Het water dat niet of slechts langzaam verder wegzakt, blijft achter. Dat water wordt meestal met een kracht van 100 cm waterkolom ($h = 10^2$) of meer vastgehouden door de bodem, ofwel met zuigkracht van pF 2,0 of groter. In beide gronden is dan gemiddeld ongeveer 36-37 volume-% water aanwezig en is er 2-4 volume-% lucht (Figuur B1.1 bij 10^2 cm

waterkolom). Tot een pF van 3,2 (1600 cm waterkolom) is het bodemvocht gemakkelijk opneembaar voor planten. Er is bij pF 3,2 nog ongeveer 13 volume-% vocht aanwezig bij de zandige leem en 20-21 volume-% bij de siltige leem. Vocht dat met een kracht van meer dan pF 4,2 (16.000 cm waterkolom) wordt vastgehouden is meestal niet meer door planten op te nemen. Bij de zandige leemgrond is er bij pF 4,2 nog ongeveer 3 volume-% vocht aanwezig en bij de siltige leemgrond 11 volume-%. Dit wil zeggen dat bij de zandige leem ruim 60% van het vocht gemakkelijk beschikbaar is (pF 2,0-3,2) en nog eens 25% iets moeilijker (pF 3,2-4,2) en bij de siltige leem respectievelijk bijna 40 en 25%, zie Figuur 1.3 in hoofdstuk 1.



.....

B. Fraters | L.J.m. Boumans

.....

RIVM Rapport 2015-0052

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

juli 2015

De zorg voor morgen
begint vandaag