Nitraatbepaling in bodemvocht in lössgronden

Commissie Deskundigen Meststoffenwet

Samenvatting

De Nitraatrichtlijn heeft als doel om de nitraatuitspoeling van landbouwgronden naar grond- en oppervlaktewater te verminderen. De effecten van maatregelen om nitraatuitspoeling te beperken, moeten worden gemonitord in grond- en oppervlaktewater. Het RIVM monitort het bodemvocht in lössgronden in het kader van het Landelijk Meetnet Effecten Mestbeleid (LMM). De resultaten worden door de Nederlandse overheid gebruikt voor rapportages naar de Europese Commissie. Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) voert ook een monitoring uit van de nitraatconcentratie in het bodemvocht van lössgrond (Meetnet Duurzaam Schoon Grondwater; DSG). Er is een structureel verschil in de nitraatconcentratie tussen beide meetnetten. De door het RIVM gemeten nitraatconcentraties in het bodemvocht van lössgronden in LMM zijn ongeveer 20 procent hoger dan die in het meetnet van WML. De door RIVM gemeten nitraatconcentraties in het bodemvocht van lössgronden in LMM liggen veelal boven de 50 mg nitraat per liter en die van WML liggen meestal onder deze waarde. Naar aanleiding van deze verschillen tussen de meetnetten in het lössgebied, heeft het ministerie van Economische Zaken drie vragen gesteld aan de Commissie Deskundigen Meststoffenwet (CDM). De CDM heeft een ad-hoc werkgroep ingesteld om de deze vragen te beantwoorden. Hieronder wordt een samenvatting gegeven van de antwoorden op de drie vragen van het ministerie van EZ.

1) Wat zijn de eisen die gesteld worden vanuit de Nitraatrichtlijn aan monitoring van grondwater?

Grondwater wordt in de Nitraatrichtlijn gedefinieerd als "*al het water dat zich onder het bodemoppervlak in de verzadigde zone bevindt en dat in direct contact met bodem of ondergrond staat*". Het bodemvocht dat in lössgrond wordt bemonsterd, bevindt zich in de onverzadigde zone en valt daarom niet onder de definitie van grondwater uit de Nitraatrichtlijn.

Lidstaten hebben een behoorlijke vrijheid in de wijze waarop zij de monitoring voor de Nitraatrichtlijn vormgeven, mits aan de voorwaarden wordt voldaan dat de doeltreffendheid van de maatregelen in actieprogramma's beoordeeld kan worden en de omvang van de nitraatverontreiniging uit agrarische bronnen kan worden vastgesteld door het monitoren van de nitraatconcentratie van oppervlaktewater en grondwater. De monitoring van bodemvocht in de onverzadigde zone voldoet aan de eis om de doeltreffendheid van maatregelen uit het actieprogramma te beoordelen, maar niet om de kwaliteit van grondwater in de verzadigde zone te monitoren. In het lössgebied wordt ook het diepere grondwater (in de verzadigde zone) bemonsterd en geanalyseerd op nitraat. Deze resultaten worden ook gerapporteerd in het kader van de Nitraatrichtlijn

2) Wat zijn de oorzaken van de verschillen in nitraatconcentratie in bodemvocht tussen de RIVM- en WML-methode en welke methode is het meest geschikt vanuit de doelstellingen van de Nitraatrichtlijn en levert een gelijk speelveld op ten opzichte van de monitoring in andere grondsoorten?

Studies uitgevoerd in 2013-2015 bevestigen de conclusie dat de gemiddelde nitraatconcentratie in het meetnet van WML structureel ongeveer 20% lager ligt dan de gemiddelde nitraatconcentratie in het LMM-meetnet van RIVM. Dit verschil wordt grotendeels veroorzaakt door verschillen in meetprotocol. In het meetnet van RIVM worden bodemmonsters gecentrifugeerd en in het meetnet van WML worden bodemmonsters via een schudmethode geëxtraheerd.

Bij centrifugeren wordt alleen een deel van het bodemvocht (het mobiele water in de grote poriën) geëxtraheerd, terwijl bij schudextractie al het bodemvocht (dus ook het immobiele water in kleine poriën) wordt geëxtraheerd. 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. De CDM-werkgroep concludeert dat de hogere nitraatconcentratie bij centrifugeren, ten opzichte van de nitraatconcentratie bij schudextractie, aangeeft dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht in het immobiele water lager is dan het bodemvocht in het mobiele water. Dit betekent dat het meest mobiele water de hoogste nitraatconcentratie heeft. Er zijn twee mogelijke verklaringen voor de lagere nitraatconcentratie in het immobiele water, namelijk anionexclusie en denitrificatie. Anionexclusie is het proces waarbij anionen, zoals nitraat, worden afgestoten door de negatief geladen klei- en organische stofdeeltjes in een dun waterlaagje rond de bodemdeeltjes in poriën. Hierdoor is de nitraatconcentratie lager in het dunne waterlaagje rond bodemdeeltjes dan in het water dat zich in het water verder van de poriewand bevindt. Berekeningen en resultaten uit de literatuur geven aan dat anionexclusie het gemeten verschil in nitraatconcentratie tussen centrifugeren en schudextractie kan verklaren. Nitraatafbraak in het immobiele water in de bodemporiën door denitrificatie zou een mogelijk andere oorzaak kunnen zijn voor de verschillen. Er zijn echter geen gegevens en studies bekend die laten zien dat denitrificatie de oorzaak is voor lagere nitraatconcentraties bij centrifuge dan bij schudextractie. De CDM-werkgroep concludeert op basis van beschikbare informatie dat anionexclusie de meest waarschijnlijke verklaring is voor de hogere nitraatconcentraties in het centrifuge-extract ten opzichte van het schudextract.

Zowel de RIVM- als de WML-methode zijn geschikt om de doeltreffendheid van maatregelen uit het actieprogramma te beoordelen en beide geven ze een indicatie van de kwaliteit van het uitspoelende bodemvocht naar het grondwater. De methode die toegepast wordt binnen het LMM biedt echter een nauwkeuriger indicatie van het uitspoelende water én hierdoor een meer gelijk speelveld ten opzichte van de monitoring in andere grondsoorten, waarin ook het uitspoelende water wordt bemonsterd, dan de WML-methode. De werkgroep concludeert dat de RIVM-methode daarom meer geschikt is voor de bepaling van het nitraatgehalte van het uitspoelende water en meer een gelijk speelveld biedt ten opzichte van de LMM-metingen in andere regio's dan de WML-methode.

3) Indien een andere methode van nitraatbepaling of monitoring van een ander type water wordt voorgesteld dan in LMM, wat zijn dan de consequenties met betrekking tot aan de Europese Commissie gerapporteerde trends in nitraatconcentraties? Zijn er correcties mogelijk?

De monitoring van nitraatconcentratie in bodemvocht in LMM is geschikt voor de monitoring van de effecten van maatregelen uit het actieprogramma voor de Nitraatrichtlijn en geeft een indicatie van de kwaliteit van het water dat het landbouwbedrijf onder de bewortelde bodemzone verlaat. De methode die WML toepast in het DSG-meetnet, is geschikt voor monitoring van effecten van maatregelen (door het analyseren van trends). Dit meetnet meet zowel het mobiele als immobiele water en biedt minder gelijk speelveld ten opzichte van de andere regio's in het LMM-meetnet. De met WML verkregen cijfers kunnen vooralsnog niet eenvoudig genormaliseerd worden naar de LMM-waarden, omdat de verhouding tussen mobiel en immobiel water naar alle waarschijnlijkheid varieert tussen meetpunten en –diepten en tijdstippen als gevolg van variatie in vochtgehalten en bodemeigenschappen.

Naast de monitoring van de effecten van maatregelen is ook een monitoring van de toestand van het grondwater in de verzadigde zone en oppervlaktewater noodzakelijk. In de rapportages in het kader van de Nitraatrichtlijn rapporteert Nederland ook concentraties van het diepere grondwater (lagen 5-15 m, 15-30 m en dieper dan 30 m). In het lössgebied treedt grondwater aan de randen van de plateaus in bronnen uit en voedt daar het oppervlaktewater. Voor de Kader Richtlijn Water (KRW) wordt in een selectie van deze bronnen ook nitraat gemeten.

1. Inleiding

De Nitraatrichtlijn heeft tot doel om (artikel 1) "- de waterverontreiniging die wordt veroorzaakt of teweeggebracht door nitraten uit agrarische bronnen te verminderen, en - verdere verontreiniging van dien aard te voorkomen."

Lidstaten moeten maatregelen nemen (in een actieprogramma) om de uitspoeling te reduceren als het nitraatgehalte in grond- en oppervlaktewater hoger is dan 50 mg nitraat per liter of dreigt te worden als er geen maatregelen worden genomen. Ook moeten er maatregelen worden genomen indien er eutrofiëring van oppervlaktewater optreedt. De effecten van de maatregelen moeten worden gemonitord in grond- en oppervlaktewater. Nederland past een actieprogramma toe voor het gehele grondgebied.

In het kader van het Landelijk Meetnet Effecten Mestbeleid (LMM) wordt op circa 450 landbouwbedrijven jaarlijks zowel de landbouwpraktijk als de waterkwaliteit gemonitord. LEI, onderdeel van Wageningen Universiteit en Research Centrum, registreert een groot aantal landbouwkarakteristieken op basis waarvan onder andere het nutriëntenoverschot kan worden berekend. Het RIVM monitort de kwaliteit van het water dat het landbouwbedrijf verlaat door het nemen van monsters van het grondwater, of van het bodemvocht (namelijk als het grondwater dieper zit dan 5 meter beneden maaiveld) of van het drainwater (namelijk als de percelen van bedrijven voorzien zijn van drainagebuizen). In lössgronden staat het grondwater diep (dieper dan 10 meter). Om effecten van maatregelen op nitraatuitspoeling te kunnen monitoren, bemonstert het RIVM het bodemvocht op 1,5 tot 3,0 meter onder maaiveld en analyseert dit water op nitraat. Op basis van deze gegevens kunnen de ontwikkelingen in landbouwpraktijk en waterkwaliteit in samenhang in beeld worden gebracht.

De Waterleiding Maatschappij Limburg (WML) voert een monitoring uit van het nitraatgehalte in lössgrond in de lagen 1,4-1,6 m en 2,4-2,6 m beneden maaiveld (Meetnet Duurzaam Schoon Grondwater; DSG). Dit meetnet wordt uitgevoerd in het kader van het Project Duurzaam Schoon Grondwater' dat als doel heeft om de uitspoeling van nitraat en bestrijdingsmiddelen in grondwaterbeschermingsgebieden in Limburg te verlagen[1].

De door het RIVM gemeten nitraatconcentraties in het bodemvocht van lössgronden in LMM zijn sigificant hoger (ongeveer 20 procent) dan die in het meetnet van WML. De RIVM-meetwaarden liggen veelal boven en de WML-meetwaarden onder de 50 mg nitraat per liter. Het RIVM centrifugeert de bodemmonsters en meet de nitraatconcentratie in het gecentrifugeerde bodemvocht. WML schudt de bodemmonsters met een calciumchlorideoplossing en meet daarin de nitraatconcentratie en het vochtgehalte. Het nitraatgehalte in het totaal aanwezige oorspronkelijke bodemvocht wordt berekend op basis van beide metingen.

Studies van het Nutriënten Management Instituut (NMI) en het RIVM in 2014 laten zien dat door middel van centrifugeren ongeveer de helft van het bodemvocht in lössmonsters wordt bemonsterd (Ros, 2014; Fraters en Boumans, 2015). De nitraatconcentratie in het gecentrifugeerde water is hoger dan het water dat in het bodemmonster achterblijft. Bij een schudmethode wordt al het water bemonsterd en op nitraat geanalyseerd.

Om te evalueren of wordt voldaan aan de doelstellingen van de Nitraatrichtlijn en om de juiste maatregelen (o.a. hoogte van gebruiksnormen) te nemen indien niet wordt voldaan aan deze doelstellingen, is het van belang om na te gaan welk type water er bemonsterd en gemonitord moet worden in lössgronden. Het ministerie van Economische Zaken heeft de Commissie Deskundigen Meststoffenwet (CDM) enkele vragen gesteld over monitoring van nitraatgehaltes in het grondwater van lössgronden. De CDM heeft een ad-hoc werkgroep ingesteld om deze vragen te beantwoorden.

[1] https://www.wml.nl/nl-nl/158/5910/duurzaam-schoon-grondwater.aspx

Deze werkgroep bestaat uit Dico Fraters (RIVM), Hans Peter Broers (TNO), Gerard Ros (NMI), Hein ten Berge (PSG-WUR), Piet Groenendijk (Alterra, WUR) en Gerard Velthof (CDM, voorzitter).

Het ministerie van Economische Zaken heeft op 2 juli 2015 per mail de volgende vragen gesteld aan de CDM:

- Wat zijn de eisen die gesteld worden vanuit de Nitraatrichtlijn aan monitoring van grondwater? Welk type grondwater moet voldoen aan de nitraatdoelstelling en welk water moet worden gemonitord?
  Voldoet een monitoring van bodemvocht (in de onverzadigde zone) aan deze eisen?
  Hoe verhouden de metingen van uitspoeling in Zuid-Limburg (bodemvocht tussen 1,5 en 3,0 m - mv) zich tot die in de overige landsdelen (bovenste meter grondwater, drainwater, slootwater) als het gaat om bescherming van waterkwaliteit (zowel grondwater als oppervlaktewater) uitgaande van een gelijk speelveld (gelijke mate van bescherming van het grond- en oppervlaktewater)?

- Wat zijn de oorzaken van de verschillen in nitraatconcentratie in bodemvocht tussen de RIVM- en WML-methode? Welke methode is het meest geschikt vanuit de doelstellingen van de Nitraatrichtlijn (In Zuid-Limburg: bescherming van grondwater, bronnen en beken) en levert een gelijk speelveld op ten opzichte van de monitoring in andere grondsoorten?

- Indien een andere methode van nitraatbepaling of monitoring van een ander type water wordt voorgesteld dan in LMM, wat zijn dan de consequenties met betrekking tot aan de Europese Commissie gerapporteerde trends in nitraatconcentraties? Zijn er correcties mogelijk?

2. Eisen aan monitoring vanuit de Nitraatrichtlijn

Het ministerie van EZ heeft vijf vragen gesteld over de eisen aan monitoring vanuit de Nitraatrichtlijn.

Vraag 2.1 Wat zijn de eisen die gesteld worden vanuit de Nitraatrichtlijn aan monitoring van grondwater?

De Nitraatrichtlijn (EU, 1991) verplicht lidstaten om de effecten van de actieprogramma's te meten. Artikel 5 Lid 6 stelt:

- De lidstaten stellen passende controleprogramma's op en voeren die uit om de doeltreffendheid van de overeenkomstig dit artikel opgestelde actieprogramma's te beoordelen.
- Lidstaten die artikel 5 op hun gehele grondgebied toepassen controleren het nitraatgehalte van de wateren (oppervlaktewater en grondwater) op zodanig geselecteerde meetplaatsen, dat de omvang van de nitraatverontreiniging uit agrarische bronnen kan worden vastgesteld.

Er is in 2004 een conceptleidraad ontwikkeld voor monitoring in het kader van de Nitraatrichtlijn (Europese Commissie, 2004), maar deze is niet vastgesteld door de lidstaten en heeft dus geen formele status.

De universiteit Utrecht heeft in 2012 een juridisch-beleidsmatig onderzoek uitgevoerd naar de monitoringseisen vanuit de Nitraatrichtlijn en concludeerde dat zolang aan de voorwaarden wordt voldaan dat de doeltreffendheid van de nitraatactieprogramma's beoordeeld kan worden en de omvang van de nitraatverontreiniging uit agrarische bronnen kan worden vastgesteld, de lidstaten een behoorlijke vrijheid hebben in de wijze waarop zij het meetnet vormgeven (Zie Hoofdstuk 2 in Fraters et al., 2012).

Vraag 2.2 Welk type grondwater moet voldoen aan de nitraatdoelstelling?

Onder grondwater wordt in de Nitraatrichtlijn verstaan (Artikel 2 Lid a): "*al het water dat zich onder het bodemoppervlak in de verzadigde zone bevindt en dat in direct contact met bodem of ondergrond staat.*" Het in LMM bemonsterde bodemvocht in lössgrond bevindt zich in de onverzadigde zone. Dit bodemvocht valt dus niet onder definitie van grondwater uit de Nitraatrichtlijn.

Lidstaten dienen maatregelenprogramma's op te stellen (Artikel 5) voor alle gebieden die afwateren op wateren die voldoen aan de criteria in Bijlage I van de Nitraatrichtlijn (Artikel 3 Lid 1 en 2). Het criterium voor het opstellen van maatregelenprogramma's ten behoeve van het beschermen van grondwater in Bijlage 1 is "grondwater dat meer dan 50 mg nitraat per liter bevat of zou kunnen bevatten indien de maatregelen overeenkomstig artikel 5 achterwege blijven".

Vraag 2.3 Welk water moet worden gemonitord?

In de Nitraatrichtlijn wordt aangegeven dat lidstaten die een actieprogramma op hun gehele grondgebied toepassen, het nitraatgehalte moeten controleren van oppervlaktewater en grondwater op zodanig geselecteerde meetplaatsen, dat de omvang van de nitraatverontreiniging uit agrarische bronnen kan worden vastgesteld. Er wordt niet nader gespecificeerd welk water moet worden gemonitord.

In de concept leidraad voor monitoring in de Nitraatrichtlijn (European Commission, 2004) staat aangegeven dat zowel het ondiepe grondwater (binnen 5 meter vanaf maaiveld) als het diepe grondwater moet worden bemonsterd, omdat het ondiepe grondwater het snelst reageert op verandering in landbouwkundig handelen. In deze concept leidraad wordt bij het monitoren van de effecten van het actieprogramma opgemerkt dat het lang kan duren (meer dan 10 jaar) voordat effecten van maatregelen zichtbaar zijn in het nitraatgehalte in het diepe grondwater. Daarom wordt aanbevolen dat effecten van maatregelen op nitraatuitspoeling worden gemonitord door nitraatanalyses te nemen van de bodem en het water dat uit de wortelzone spoelt.

Vraag 2.4 Voldoet een monitoring van bodemvocht (in de onverzadigde zone) aan deze eisen?

Monitoring van bodemvocht in de onverzadigde zone en meer specifiek in de onverzadigde zone beneden de wortel zone, voldoet aan de eis om de doeltreffendheid van de actieprogramma's overeenkomstig dit artikel (Artikel 5 Lid 6) opgestelde actieprogramma's te beoordelen.

Monitoring van bodemvocht in de onverzadigde zone voldoet niet aan de eis om de kwaliteit van grondwater in de verzadigde zone te monitoren. In het lössgebied wordt daarom ook het diepere grondwater (in de verzadigde zone) bemonsterd en geanalyseerd op nitraat.

Vraag 2.5 Hoe verhouden de metingen van uitspoeling in Zuid-Limburg (bodemvocht tussen 1,5 en 3,0 m -mv) zich tot die in de overige landsdelen (bovenste meter grondwater, drainwater, slootwater) als het gaat om bescherming van waterkwaliteit (zowel grondwater als oppervlaktewater) uitgaande van een gelijk speelveld (gelijke mate van bescherming van het grond- en oppervlaktewater)?

Het LMM is het meetnet dat wordt gebruikt voor monitoring van effecten van het mestbeleid. Deze vraag wordt beantwoord vanuit het perspectief van LMM. Het doel van de metingen in het LMM is het vaststellen van effecten van maatregelen in het mestbeleid op de uitspoeling van nitraat. Het LMM

meet in alle regio's op landbouwbedrijven de kwaliteit van het water dat uitspoelt uit de wortelzone en de kwaliteit van slootwater. Het meten van de uitspoeling gebeurt door monsters te nemen van het grondwater, het bodemvocht (als het grondwater dieper zit dan 5 meter beneden maaiveld) en het drainwater (als de percelen van bedrijven voorzien zijn van drainagebuizen). Waar de grondwaterspiegel dieper is dan 5 m onder maaiveld (zoals in lössgronden), worden bodemvochtmonsters genomen. In alle andere gevallen worden monsters genomen van de bovenste meter van het grondwater.

In LMM wordt dus het water bemonsterd dat het landbouwbedrijf verlaat en daardoor niet meer door de landbouw kan worden beïnvloed (bijvoorbeeld door opname van nitraat door een gewas). Dit water is bovendien nog zo min mogelijk beïnvloed door externe factoren (zoals processen in de ondergrond, verontreinigingen door andere bronnen, etc.), waardoor effecten van maatregelen op nitraatuitspoeling zo goed mogelijk te detecteren zijn.

In LMM wordt in alle regio's de nitraatconcentratie gemeten op de plaats waar het water het landbouwbedrijf verlaat. Voor de monitoring van effecten van mestbeleid op nitraatuitspoeling is dus in LMM sprake van een gelijk speelveld wat betreft het beoordelen van de doeltreffendheid van de actieprogramma's. Of er werkelijk in elke regio een gelijke mate van bescherming van het grond- en oppervlaktewater is, hangt ook af wat de watertypen zijn die moeten worden beschermd (grondwaterlichamen, oppervlaktewaterlichamen en drinkwaterwinningen) en van processen die in de ondergrond kunnen optreden, zoals denitrificatie,. Denitrificatie in de ondergrond kan een groot effect hebben op de nitraatconcentratie in het grondwater in de verzadigde zone (bijvoorbeeld in bepaalde delen van de zandregio). Er bestaan grote verschillen in denitrificatie in de ondergrond tussen de verschillende regio's en daardoor op de nitraatuitspoeling naar het te beschermen water.

Denitrificatie in de verzadigde zone van lössgronden is slecht gekwantificeerd. De relatief hoge nitraatconcentraties in bronnen en waterwinningen in het lössgebied geven een duidelijke indicatie dat denitrificatie in de verzadigde zone beperkt is (Evers & Knoben 2007; Hendrix en Meinardi, 2004; Van der Aa, 2004). De gemeten nitraatconcentraties in de bronnen kunnen goed worden verklaard op basis van de gemeten nitraatconcentraties in het bodemvocht en de reistijd van het water door de onverzadigde en verzadigde bodem. Dit blijkt uit berekening met modellen. Voor het modelmatig verklaren van de nitraatconcentraties in de bronnen met zulke modellen is het niet nodig denitrificatie in de ondergrond mee te nemen (Broers et al. 2009, Hendrix en Meinardi 2004). Met andere woorden, deze berekeningen laten zien dat als denitrificatie al optreedt, dit niet tot een grote afname van nitraatconcentraties in de ondergrond leidt

3. Verklaring voor verschillen tussen de meetnetten in het lössgebied

Er zijn in de periode 2013 tot 2015 verschillende vergelijkingen uitgevoerd om de uitkomsten van het LMM van RIVM en het DSG-meetnet van WML te vergelijken (Tabel 1). Deze vergelijkingen bevestigen de eerdere conclusie dat de nitraatconcentratie in het DSG-meetnet structureel lager ligt dan het nitraatgehalte in het LMM-meetnet.

Het ministerie van EZ heeft twee vragen gesteld over de verschillen tussen de meetnetten in het lössgebied.

Tabel 1. Verschillen in nitraatconcentratie tussen de meetnetten LMM en DSG.

Schaal	Experimentele details	Resultaat	Bron
Vergelijking 2013 perceel	2 percelen, 4 meetpunten per perceel, 2 dieptes per meetpunt	DSG 20% lager dan LMM	Vaessen et al. (2014)
Vergelijking 2009-2013 perceel	1 perceel, 4 jaar	DSG 26% lager dan LMM	AgriConnection, niet gepubliceerde resultaten, 2014
Regio-gemiddelde 2009-2013	13 tot 61 bedrijven/ percelen per jaar	DSG 30 tot 50% lager dan LMM	Ros (2014)
Vergelijking 2015 perceel	14 percelen, 2 meetpunten per perceel, 3 dieptes per meetpunt	DSG 21% lager dan LMM	WML, in voorbereiding

Vraag 3.1 Wat zijn de oorzaken van de verschillen in nitraatconcentratie in bodemvocht tussen de RIVM- en WML-methode?

Een verschil in nitraatgehaltes tussen meetnetten kan worden veroorzaakt door verschillen in ruimtelijke ligging van meetpunten, verschillen in bemonsteringsdiepte en de gehanteerde meetprotocollen (Ros, 2014). Deze factoren worden hieronder kort toegelicht.

Ruimtelijke variatie
De nitraatconcentratie in het bodemvocht hangt samen met het landgebruik, het bemestingsregime, en de lokale geohydrologie (Velthof en Fraters, 2007; Ros, 2014). Verschillen tussen de LMM- en DSG-meetnetten kunnen optreden als de populatie bedrijven (en percelen) in beide meetnetten niet vergelijkbaar is. Het LMM bevat bedrijven in heel Zuid-Limburg (zowel op als buiten de plateau's). De bemonsterde locaties binnen het DSG-meetnet liggen nagenoeg geheel binnen de grondwaterbeschermingsgebieden, die veelal op de plateau's liggen. Een vergelijking van het bodemvochtmeetnet van de provincie Limburg en LMM laat zien dat de nitraatconcentraties op de plateau's vaak lager zijn dan daar buiten. Dit zou een oorzaak kunnen zijn voor de lagere nitraatconcentraties in het meetnet van WML dan in het LMM. Daarom is het onderzoek uitgebreid en zijn op een aantal specifieke locaties beide meetmethoden gebruikt (Tabel 1). Ook dan blijkt een structureel verschil in nitraatconcentratie te bestaan tussen de gehanteerde meetmethoden in beide meetnetten (zie voor details de tekst onder het kopje Meetprotocol). Dat leidt tot de conclusie dat de ruimtelijke variatie niet de (enige) bepalende factor is voor de gevonden verschillen.

Bemonsteringsdiepte
Het RIVM neemt monsters van de bodemlaag 150-300 cm-mv en het WML van de lagen 130-150 cm-mv en 230-250 cm-mv. Door verschillen in bodemgebruik, bemesting, en natuurlijke processen varieert de samenstelling van het bodemvocht over de diepte. Een analyse van de twee bemonsterde bodemlagen in het WML-meetnet laat echter zien dat er geen structurele afname of toename is in de nitraatconcentratie met de diepte (Ros, 2014). Ook het recente onderzoek waarbij het nitraatgehalte op verschillende bodemdieptes (340, 440 en 540 cm-mv) is gemeten, laat geen structureel verschil zien. Dit betekent dat het verschil in bemonsteringsdiepte geen verklarende factor is voor het verschil in nitraatconcentratie tussen beide meetnetten.

Meetprotocol
De studie van Ros (2014) beschrijft in detail de onderdelen van de meetprotocollen van RIVM en WML en geeft een indicatie van hun effect op de gemeten nitraatconcentratie. Bemonstering, opslag en transport hebben een relatief beperkte invloed op de concentratie, omdat beide protocollen zijn geoptimaliseerd om deze invloeden te minimaliseren. Een cruciaal verschil tussen beide protocollen is de methode om het bodemvocht te bemonsteren: het RIVM centrifugeert de grondmonsters, waarbij slechts een deel van het aanwezig bodemvocht uit het grondmonster wordt gewonnen, en meet in het centrifuge-extract de nitraatconcentratie, terwijl WML bodemmonsters schudt met 0,01M $CaCl_2$ en via een bodemvochtanalyse terugrekent wat het oorspronkelijke nitraatgehalte was in het bodemvocht. Beide methodieken worden in de praktijk toegepast en zijn wetenschappelijk verantwoord.

Diverse proeven van RIVM en WML laten zien dat centrifugeren tot hogere nitraatgehaltes leiden dan schudextracties (Tabel 2). In de studie van Fraters en Boumans (2015) wordt de wetenschappelijke literatuur rond dit thema samengevat. Zij concluderen dat voor bodemmonsters van onder de wortelzone schudextracties gemiddeld lagere nitraatconcentraties opleveren dan methoden die bodemvocht verzamelen (poreuze cups, rhizons, drainage-centrifugemethoden).

Bij centrifugeren wordt alleen een deel van het bodemvocht (het mobiele water in de grote poriën) geëxtraheerd, terwijl bij schudden met een oplossing al het bodemvocht (dus ook het immobiele water in kleine poriën) wordt geëxtraheerd (Fraters en Boumans, 2015). Er zijn volgens RIVM 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 (Fraters en Boumans, 2015). De CDM-werkgroep concludeert dat de hogere nitraatconcentratie bij centrifugeren dan bij schudextractie er op duidt dat de nitraatconcentratie in het immobiele water lager is dan in het mobiele water. Dit betekent dat het meest mobiele water de hoogste nitraatconcentratie heeft. De CDM-werkgroep geeft twee mogelijke verklaringen voor de lagere nitraatconcentratie in het bodemvocht in de immobiele waterfase: 1) denitrificatie en 2) anionexclusie. Deze mogelijke verklaringen worden hieronder na toegelicht.

Tabel 2. Verschil in gemeten nitraatconcentratie tussen gecentrifugeerd of geëxtraheerd bodemvocht.

Experimentele details	**Jaar**	**Aantal locaties**	**Aantal meetpunten**	**Verschil nitraatconcentratie centrifugeren t.o.v. schudden**	**Referentie**
Vergelijking 2 methodes	2000	2	32	- 12 tot +31%	Ros (2014)
Vergelijking 2 methodes	2002-2003	20	320	+26%	Ros (2014)
Vergelijking 2 methodes	2013	2	8 x 2	+20%	Vaessen ea. (2014)
Restvochtanalyse	2015	4	20	+30%	Ros (2014)
Vergelijking 2 methodes	2015	14	28 x 3	+27%	WML, in voorbereiding

<u>Denitrificatie</u>
Denitrificatie is de biologische omzetting van nitraat in gasvormige stikstofverbindingen. Denitrificatie treedt op onder zuurstofloze omstandigheden. Of er daadwerkelijk denitrificatie optreedt in het immobiele water in de kleinste bodemporiën is afhankelijk van de afwezigheid van zuurstof, de aanwezigheid van nitraat en de aanwezigheid van een energiebron voor de denitrificerende bacteriën, zoals afbreekbare organische stof of pyriet (FeS_2). Er zijn geen aanwijzingen dat pyriet in de Zuid Limburgse lössafzettingen voorkomt. Als denitrificatie de reden is voor de lagere nitraatgehaltes in de kleine poriën, dan betekent dit dat de diffusiesnelheid van nitraat in bodemvocht lager is dan de

denitrificatiesnelheid. Het betekent ook dat de diffusiesnelheid een beperkende factor is voor de mate van denitrificatie. De diffusiesnelheid is veel kleiner dan het neerwaarts advectief transport van nitraat en daarom is de netto bijdrage van denitrificatie aan de uitspoelende nitraatvracht beperkt. Deze conclusie komt overeen met de indicaties die zijn verkregen uit de ontvangende bronnen langs de lössplateaus; het nitraatgehalte van het bronwater weerspiegelt de nitraatconcentraties in de onverzadigde zone. Er zijn geen gegevens of studies gevonden die laten zien dat denitrificatie de oorzaak is voor lagere nitraatconcentraties bij centrifuge dan bij schudextractie van bodemmonsters.

Anionexclusie

Anionexclusie is het proces waarbij anionen, zoals nitraat, worden afgestoten door de negatief geladen klei- en organische stofdeeltjes in een dun waterlaagje rond de bodemdeeltjes in de wanden van poriën. Hierdoor is de nitraatconcentratie lager in het dunne waterlaagje rond bodemdeeltjes dan in het water dat zich iets verder van de bodemdeeltjes bevindt, in het algemeen in de grotere poriën.

Nog niet gepubliceerd RIVM-onderzoek naar verschillen tussen schudextractie en centrifugeren geven een diffuus beeld voor de belangrijkste anionen nitraat, chloride en sulfaat (Fraters, in voorbereiding). De nitraatconcentratie is bij centrifugeren ongeveer 30% hoger dan bij schudden. Voor chloride bedraagt dit verschil 35%. Bij sulfaat leidt centrifugeren tot een lagere concentratie (ruim 30%) dan schudden. Anionexclusie biedt zowel voor nitraat als chloride een verklaring voor de hogere concentraties in het centrifuge-extract in dit onderzoek. Op basis van een berekening met beschikbare cijfers uit de literatuur (Bijlage 1) wordt geconcludeerd dat anionexclusie het waargenomen gemiddelde verschil in de nitraatconcentraties tussen centrifugeren en schudden kan verklaren. Het effect van anionexclusie is ook in de literatuur beschreven. Kinniburgh & Miles (1983) vonden ook een hogere nitraatconcentraties bij centrifugeren dan bij schudden en schreven dit verschil toe aan anionexclusie. Met name het feit dat zowel de nitraatconcentratie als de chlorideconcentratie lager zijn in het schudextract is voor de commissie een belangrijke overweging om het proces van anionexclusie als meest waarschijnlijke oorzaak van de verschillen tussen centrifugeren en schudden aan te duiden. Immers, het alternatieve proces van denitrificatie kan geen effect op chlorideconcentraties hebben omdat deze stof zich conservatief gedraagt.

Bij anionexclusie zouden, in tegenstelling tot de waarneming, de sulfaatconcentraties bij centrifugeren ook hoger moeten zijn geweest in de proeven van RIVM. Een mogelijke verklaring voor de gevonden hogere sulfaatconcentraties juist bij schudextractie is desorptie van sulfaat door toediening van een extractievloeistof (Schlotter et al., 2012) of het vrijkomen van sulfide dat oxideert in het zuurstofrijke extract.

Conclusie meetprotocol

De hogere nitraatconcentratie bij centrifugeren dan bij schudextractie duidt er op dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht in de immobiele waterfase lager is dan het bodemvocht in de mobiele fase. Dit betekent dat het meest mobiele water de hoogste nitraatconcentratie heeft. Het is waarschijnlijk dat dit ook het water is dat naar het diepere grondwater spoelt. Hoewel dit uitspoelend water niet identificeerbaar is met het daadwerkelijke grondwater, geeft het wel een goede indicatie van het water dat zich richting het grondwater verplaatst.

Er zijn twee mogelijke verklaringen voor de lagere nitraatconcentratie in het bodemvocht uit de kleine bodemporiën in de immobiele waterfase: i) anionexclusie en ii) denitrificatie. Op basis van berekeningen en studies uit de literatuur wordt geconcludeerd dat anionexclusie de meest waarschijnlijke verklaring is voor de hogere nitraatconcentratie bij centrifugeren ten opzichte van schudden. Bij anionexclusie treedt er geen diffusie op van nitraat van de grotere naar de kleinere poriën. Het bodemvocht dat door centrifugeren is verkregen, geeft dan een goede schatting van de nitraatconcentratie in het water dat naar de diepere grondwater uitspoelt. De schudmethode onderschat de nitraatconcentratie van het uitspoelende water, indien anionenexclusie optreedt.

Denitrificatie zou ook een mogelijk andere oorzaak kunnen zijn voor de verschillen, maar er zijn geen aanwijzingen dat denitrificatie daadwerkelijk een rol speelt. Als denitrificatie een rol speelt, is er wel sprake van diffusie van de grotere naar de kleinere poriën. Het bodemvocht dat door centrifugeren is verkregen, geeft dan mogelijk een overschatting van de nitraatconcentratie in het water dat uiteindelijk naar de diepere grondwater uitspoelt, omdat tijdens het uitspoelen denitrificatie kan blijven optreden. Studies van Broers et al. (2009) en Hendrix en Meinardi (2004) geven echter aan dat denitrificatie in de ondergrond van lössgronden beperkt is.

Vraag 3.2 Welke methode is het meest geschikt vanuit de doelstellingen van de Nitraatrichtlijn (In Zuid-Limburg: bescherming van grondwater, bronnen en beken) en levert een gelijk speelveld op ten opzichte van de monitoring in andere grondsoorten?

Het LMM meet op landbouwbedrijven de kwaliteit van het water dat uitspoelt uit de wortelzone (het landbouwbedrijf verlaat) door het nemen van monsters van het grondwater, het bodemvocht (als het grondwater dieper zit dan 5 meter beneden maaiveld), en/of het drainwater (als de percelen van bedrijven voorzien zijn van drainagebuizen). Met de centrifugemethode wordt het mobiele deel van het water bemonsterd. De centrifugemethode voor lössgrond biedt een gelijk speelveld ten opzichte van de LMM metingen onder zand-, klei en veengronden, waar ook het mobiele water wordt bemonsterd. Immers, ook in het zandgebied wordt bij bemonstering van de bovenste meter grondwater uit de grotere poriën bemonsterd en blijft het water in de kleine poriën capillair gevangen.

Uit oogpunt van bescherming van het grond- en oppervlaktewater worden de nitraatconcentraties in het LMM-meetnet door de Nederlandse overheid en Europese Commissie getoetst aan de nitraatnorm. De nitraatconcentratie in het mobiele bodemvocht dat via centrifugeren (LMM) wordt geëxtraheerd is meer representatief voor de nitraatconcentratie van het water dat naar het diepere grondwater uitspoelt dan de nitraatconcentratie in het totale bodemvocht (mobiel en immobiel bodemwater) bepaald met een schudextractie (DSG), en is meer vergelijkbaar met bemonstering van de bovenste meter van het grondwater in zandgebieden.

De werkgroep concludeert dat de LMM-methode daarom meer geschikt is voor de bepaling van het nitraatgehalte van het uitspoelende water en meer een gelijk speelveld biedt ten opzichte van de LMM-metingen in andere regio’s dan de WML-methode

De toetsing van de toestand van het grondwater in de verzadigde zone vindt plaats op basis van de concentraties van het diepere grondwater (lagen 5-15 m, 15-30m en dieper dan 30 m; Baumann et al., 2012). Op verschillende punten in het diepe grondwater ligt de nitraatconcentratie boven de 50 mg nitraat per liter, en ook in de bronnen waar het grondwater van de lössplateaus uittreedt, zijn concentraties hoger dan 50 mg per liter geen uitzondering.

4. Wat zijn consequenties indien aanpassing monitoring wordt voorgesteld

De monitoring van nitraatconcentratie in bodemvocht in LMM is geschikt voor de monitoring van de effecten van maatregelen uit de actieprogramma’s voor de Nitraatrichtlijn, en geeft een indicatie van de kwaliteit van het water dat het landbouwbedrijf verlaat. De methode die LMM gebruikt voor lössgrond biedt een gelijk speelveld ten opzichte van de LMM-metingen onder zand-, klei- en veengronden.

De methode die WML toepast in het DSG-meetnet, is geschikt voor monitoring van effecten van maatregelen via het analyseren van trends in de verkregen nitraatconcentraties. Dit meetnet is, evenals LMM, waardevol om te laten zien dat maatregelen leiden tot een vermindering van de uitspoeling. Dit meetnet biedt een minder goede grondslag voor rechtstreekse vergelijking met andere regio’s in het LMM-meetnet.

Referenties

Aa, van der N.G.F.M., J. Griffioen en B. van der Grift (2002). Uitspoelingsgevoeligheid van lössgronden. TNO rapport NITG 02-083-B.

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.

Allred, B.J., Brown, G.O., Martinez, L.R. (2015) Laboratory investigation of boundary condition impacts on nitrate anion exclusion in an unsaturated soil. Soil Science Society of America Journal, 79 (3), pp. 742-756.

Baumann RA, Hooijboer AEJ, Vrijhoef A, Fraters B, Kotte M, Daatselaar CHG, Olsthoorn CSM, Bosma JN (2012) Landbouwpraktijk en waterkwaliteit in Nederland, periode 1992-2010. RIVM Rapport 680716007.

Bolt, G.H. (1982) Soil chemistry B. Physico-chemical models. , Elsevier scientific publishing company, Amsterdam.

Bolt, G.H., Bruggenwert. M.G.M. (editors)(1978) Soil chemistry A. Basis elements. Second revised editions, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam.

Broers, H.P., A. Visser, J. Klein en M. Verheul (2009), Vaststellen van trends en trendomkering in grondwater ten behoeve van de KRW. Deltares-rapport 2009-U-R81132. Deltares: Utrecht.

European Commission (2004) Guidelines for the monitoring required under the Nitrates Directive (91/676/EEC).

Evers, C.H.M. & Knoben, R.A.E., 2007.Omschrijving MEP en maataltten voor sloten en kanalen voor de Kaderrichtlijn Water. STOWA rapportnummer 2007-32b, RWS-WD rapportnummer 2007.019

Fraters, B., Beijen, B.A., Brandsma, G.J., Van Rijswick, H.F.M.W., Reijs, J.W., Buis, E., Hoogeveen, M.W. (2012). Optimalisatie van het basismeetnet van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid. Studie naar bezuinigingsmogelijkheden. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM Rapport 680717027. http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/680717027.pdf

Fraters, B., en L.J.M. Boumans (2015) Meten van nitraatconcentraties in de onverzadigde zone bij lössgronden. Literatuurstudie naar meetmethoden. RIVM Rapport 2015-0052. http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:290876&type=org&disposition=inline&ns_nc=1

Hendrix W.P A.M en C.R. Meinardi (2004) Bronnen en bronbeken van Zuid-Limburg: Kwaliteit van grondwater, bronwater en beekwater. RIVM rapport 500003003/2004, RIVM: Bilthoven.

Huang, P.M., Li, Y., Sumner, M.E. (editors) (2012) Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes, Second Edition. CRC press, USA. (https://books.google.nl/books?id=9BJlVxJLNO8C&pg=SA21-PA27&lpg=SA21-PA27&dq=%22specific+surface+area%22+clay+netherlands&source=bl&ots=BgtfPw7yha&sig=5N3H_tzRmJyS3vZui7Z4iQ1QGQU&hl=nl&sa=X&ved=0CGcQ6AEwCGoVChMIs7731-ijyAIVJI9yCh3s-QdG#v=onepage&q=%22specific%20surface%20area%22%20clay%20netherlands&f=false)

Kinniburgh, D. G. and Miles, D. L. 1983. Extraction and chemical analysis of interstitial water from soils and rocks. Environmental Science and Technology, 17, 362-368.

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.

Ros, G.H. (2014) Kennisbundeling nitraatmeting bodemvocht lössgronden. Vergelijking meetprotocollen WML, LMM en BVM. NMI-Rapport 1559.N.14 http://www.nmi-agro.nl/images/themas/prikbord/Rapport-1559.pdf

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, 236-244.

Vaessen F, Kusters E, Crijns S & A Hubeek (2014) Vergelijking protocol monstername en nitraatanalyse bodemvochtonderzoek DSG- RIVM. WML-rapport 6951, versie 2.0., WML, Maastricht, 21 pp.

Van der Salm, C., Adamo, P., Rosaria Bianco, M., Violante, P. (2001) Assessment of the regional variation in weathering rates of loess and clay soils in the Netherlands. Water, Air, and Soil Pollution, 131 (1-4), pp. 217-243.

Velthof, G.L. and B. Fraters, 2007. Nitraatuitspoeling in duinzand en lössgrond. Wageningen, Wettelijke Onderzoekstaken Natuur & Milieu, WOt-rapport 54. 36

Bijlage 1. Schatting van het potentieel effect van anionexclusie op de gemeten nitraatconcentratie

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

Inleiding

Anionexclusie is het proces waarbij anionen worden afgestoten door de negatief geladen klei- en organische stofdeeltjes in de wanden van poriën in bodemdeeltjes. Hierdoor is de nitraatconcentratie veel lager in de waterlaag nabij de wanden van de poriën dan in het niet-beïnvloede bodemvocht. Een recent gepubliceerde kolomstudie van Allred et al. (2015), waarbij monsters uit de bouwvoor van een leemgrond werden gebruikt, laat zien dat de nitraatconcentratie in het bodemvocht (schudextractie) 12-19% lager was dan de concentratie in het water dat werd toegevoegd. Dit wil zeggen dat 12-19% van het bodemvocht niet mee deed aan het transport. Het houdt omgekeerd in dat de concentratie in het stromende water 14-24% hoger was dan in de concentratie in het totale vocht in een bodemlaag.

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

Aanpak

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

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

[1] $M_{NO3,schud} = V_{vocht,totaal} * C_{NO3,schud}$

[2] $M_{NO3,centr} = (V_{vocht,totaal} - V_{vocht,ex}) * C_{NO3,centr}$

M = hoeveelheid, V = volume en C = concentratie

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

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

Voor As,löss en dex,a moet op basis van beschikbare gegevens een schatting worden gemaakt. In deze benadering is de invloed van de aanwezig organische stof verwaarloos. In principe draagt organische stof bij aan de hoeveelheid specifiek oppervlak.

Berekening specifiek oppervlak lössmonsters

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

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

Er kunnen grote verschillen zijn in het specifiek oppervlak van hetzelfde type lutumdeeltjes. Daarom is er een schatting gemaakt van een minimum en maximum $A_{s,lutum}$ (zie Tabel B2.1). De berekende minimum en maximum waarden voor lutum in lössgronden van 87-210 m^2/g komen goed overeen met de waarde gegeven in Bolt en Bruggenwert (1978, blz. 52) van 100 m^2/g en de waarde genoemd door Hiemstra (pers. mededeling) van 100 tot maximaal 200 m^2/g.

Voor de vier locaties in het RIVM-onderzoek (Fraters, in voorbereiding) varieerde het lutumgehalte van 15,6 tot 22,1%, met een gemiddelde waarde van 19,7%. Rekening houdend met de verschillen in $A_{s,lutum}$ (van 87-210 m^2/g) varieert $A_{s,löss}$ dan van 17 tot 41 m^2/g bij een lutumgehalte van 19,7%.

Tabel B2.1 Berekening van specifiek oppervlak (m^2/g) lutumfractie in löss

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

a Waarde van smectiet aangehouden; andere bron (Assink en Van den Brink, 1986, blz. 21) geven voor montmorillioniet 600-700 m2/g; verder voor kaoliniet 150 m^2/g, voor illiet 300-400 m^2/g, en voor kwarts <0,04 m^2/g.

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

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

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

Berekening dikte anionvrije zone

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

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

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

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

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

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

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

Berekening watervolume in anionvrije zone

De hoeveelheid bodemvocht in de anionvrije zone is te berekenen met vergelijking 3. We hebben twee waarden voor het specifiek oppervlak van löss (17 en 41 m^2/g) en twee waarden voor de dikte van de anionvrije zone (30-32 Å). De relatief conservatieve schatting (17 m^2/g en 30 Å) levert een hoeveelheid in de anionvrije zone op van 0,05 dm^3 water/kg grond. Dat wil zeggen dat bij een gewichtsvochtgehalte van 17% (resultaat uit vergelijkend onderzoek DSG-LMM) bijna 30% van het bodemvocht in de anionvrije zone zit.

Vergelijking hoeveelheid nitraat DSG- en LMM-methode

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

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

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

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