



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



Invloed van veldmethoden *op de gemeten* waterkwaliteit



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

Invloed van veldmethoden op de gemeten waterkwaliteit

Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid

RIVM Rapport 2015-0033

Colofon

© RIVM 2016

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.

L.J.M. Boumans (auteur), RIVM
B.G. van Elzakker (auteur), RIVM
B. Fraters (auteur), RIVM
N.J. Masselink (auteur), RIVM

Contact:
Leo Boumans
Centrum voor Milieukwaliteit
leo.boumans@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Economische Zaken, in het kader van het project Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM, projectnummer M/680717)

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

Publiekssamenvatting

Invloed van veldmethoden op de gemeten waterkwaliteit

In dit technische rapport beschrijft het RIVM meerdere onderzoeken naar methoden die voor het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) worden gebruikt om de waterkwaliteit te bepalen. Deze onderzoeken zorgen ervoor dat de monitoring in het LMM efficiënt en up-to-date gebeurt. In de onderzoeken staat beschreven wat de onderzoeksdoelen zijn, welke methodische keuzes daarin te maken zijn en wordt onderbouwd waarom voor een bepaalde methode wordt gekozen. Deze onderbouwing is van belang om de invloed van het mestbeleid op de waterkwaliteit en de trend daarin goed te kunnen bepalen. Ook moet duidelijk zijn welk effect een aanpassing in de methode heeft op de meetresultaten.

Aan bod komt onder andere het onderzoek dat is uitgevoerd naar de grootte van filteropeningen, het effect van het voorspoelen van een tijdelijke monsterput en naar de manier waarop genomen monsters worden geconserveerd.

Het LMM is een meetnet dat sinds 1992 op landbouwbedrijven zowel de bedrijfsvoering volgt, als de kwaliteit van het water dat uit de bewortelde laag van de bodem naar het grondwater spoelt en van het oppervlaktewater. De achterliggende gedachte is dat het landelijke mestbeleid van invloed is op de bedrijfsvoering, en daardoor de waterkwaliteit verbetert. Het meetnet omvat in 2014 circa 450 landbouwbedrijven. Rapportages met achterliggende informatie zijn te vinden op de website www.rivm.nl/lmm.

Kernwoorden: meetnet, grondwater, mestbeleid, monsternamekwaliteit, monsterconservering, filtreren, bodemvocht, filtertype.

Synopsis

The influence of sampling methods on water quality

In this technical report, RIVM describes several investigations which looked into the methods used within the National Minerals Monitoring Network (LMM) for monitoring water quality. The investigations describe the research goals, which methodological choices can be made and underpins why a certain method is chosen for the LMM. In order to be able to determine correctly the effect of the manure policy on the water quality and on the trend in water quality, the monitoring methods used should be underpinned and the effects of changes in methods on measured water quality should be known.

This report describes, amongst others, research on screen slit width, the effect of pre-rising of the temporary borehole before groundwater sampling and conservation methods of water samples.

Since 1992, the LMM monitors at farm level the agricultural practice as well as the quality of water leaching from the root zone and on-farm surface water. It is assumed that national minerals policies affect agricultural practice, which in turn improves water quality. In 2014, the LMM comprises about 450 farms. Reports containing background information are available on the website www.rivm.nl/lmm.

Keywords: monitoring network, ground water, mineral policy, sample quality, sample conservation, filtration, soil moisture, filter type.

Inhoudsopgave

Samenvatting — 13

1	Inleiding — 17
1.1	Aanleiding — 17
1.2	Bemonsteringen en metingen in het LMM — 18
1.3	Doel van deze rapportage en betekenis onderzoeken — 19
1.4	Leeswijzer — 20
2	De uitwerking van de methodiekonderzoeken — 21
2.1	Dataverwerking — 21
2.1.1	Omgaan met detectiegrenzen — 21
2.1.2	Overige correcties — 21
2.2	Zoeken naar aannemelijke én relevante verschillen — 21
2.3	Aannemelijke verschillen — 22
2.3.1	Statistische toetsing — 22
2.3.2	Cumulatief frequentiediagram — 23
2.4	Relevantie — 23
3	Het effect van spoelen op de gevonden grondwaterkwaliteit — 25
3.1	Inleiding — 25
3.1.1	Doel — 25
3.1.2	De reguliere LMM-procedure en de overwegingen — 25
3.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 26
3.1.4	Opzet van het onderzoek — 26
3.2	Uitvoering — 27
3.2.1	Veldwerk — 27
3.2.2	Laboratoriumwerk — 27
3.2.3	Dataverwerking — 27
3.3	Resultaten en interpretatie — 27
3.4	Conclusies — 28
4	Invloed van de filterspleetbreedte op de kwantiteit en kwaliteit van het bemonsterde grondwater — 29
4.1	Inleiding — 29
4.1.1	Doel — 29
4.1.2	Aanleiding en uitgevoerde onderzoeken — 29
4.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 30
4.1.4	Opzet van het onderzoek — 30
4.2	Uitvoering — 31
4.2.1	Veldwerk — 31
4.2.2	Laboratoriumwerk — 32
4.2.3	Dataverwerking — 33
4.3	Resultaten en interpretatie — 33
4.3.1	Filterspleetbreedte 0,8 mm versus 0,4 mm — 33
4.3.2	Filterspleetbreedte 0,3 mm versus 0,4 mm — 35
4.4	Conclusies — 36
5	Toepassing van een kraag bij de grondwaterbemonstering op zandgrond — 37
5.1	Inleiding — 37

5.1.1	Doel — 37
5.1.2	De huidige LMM-procedure en de toenmalige overwegingen — 37
5.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 38
5.1.4	Opzet van het onderzoek — 38
5.2	Uitvoering — 38
5.2.1	Veldwerk — 38
5.2.2	Laboratoriumwerk — 39
5.2.3	Dataverwerking — 39
5.3	Resultaten en interpretatie — 39
5.4	Conclusies — 40

6 Invloed uitstel van conservering op de kwaliteit van grondwatermonsters — 41

6.1	Inleiding — 41
6.1.1	Doel — 41
6.1.2	De LMM-procedure en de overwegingen — 41
6.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 42
6.1.4	Globale opzet van het onderzoek — 42
6.2	Uitvoering — 43
6.2.1	Veldwerk — 43
6.2.2	Laboratoriumwerk — 43
6.2.3	Dataverwerking — 43
6.3	Resultaten en interpretatie — 44
6.4	Conclusies — 45

7 Bemonsterings- en vochtextractiemethoden en de gevonden kwaliteit van bodemvocht — 47

7.1	Inleiding — 47
7.1.1	Doel — 47
7.1.2	De reguliere LMM-procedure en de overwegingen — 47
7.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 47
7.1.4	Opzet van het onderzoek — 50
7.2	Uitvoering — 50
7.2.1	Veldwerk — 50
7.2.2	Laboratoriumwerk — 52
7.2.3	Dataverwerking — 53
7.3	Resultaten en interpretatie — 54
7.3.1	Guts versus edelmanboor — 54
7.3.2	Bemonsteringstraject — 54
7.4	Conclusies — 58
7.4.1	Guts versus edelmanboor — 58
7.4.2	Bemonsteringstraject — 58
7.4.3	Vochtextractie — 58

8 Grondwaterbemonstering in het veen: filterlengte en speelvolume — 59

8.1	Inleiding — 59
8.1.1	Doel — 59
8.1.2	De reguliere LMM-procedure en de overwegingen — 59
8.1.3	Fysisch-chemische achtergronden — 59
8.1.4	Opzet van het onderzoek — 60
8.2	Uitvoering — 61
8.2.1	Veldwerk — 61
8.2.2	Laboratoriumwerk — 61

- 8.2.3 Dataverwerking — 61
- 8.3 Resultaten en interpretatie — 62
- 8.3.1 Filterlengte — 62
- 8.3.2 Spoelvolumen — 63
- 8.4 Conclusies — 64

9 Invloed uitstel van conservering op kwaliteit drainwatermonsters — 65

- 9.1 Inleiding — 65
- 9.1.1 Doel — 65
- 9.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen — 65
- 9.1.3 Fysisch-chemische achtergronden — 66
- 9.1.4 Globale opzet van het onderzoek — 67
- 9.2 Uitvoering — 67
- 9.2.1 Veldwerk — 67
- 9.2.2 Laboratoriumwerk — 68
- 9.2.3 Dataverwerking — 68
- 9.3 Resultaten en interpretatie — 70
- 9.4 Conclusies — 76

10 Correctiefactor voor de Nitrachek-reflectometer — 77

- 10.1 Inleiding — 77
- 10.1.1 Doel — 77
- 10.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen — 77
- 10.1.3 Fysisch-chemische achtergronden — 78
- 10.1.4 Opzet van het onderzoek — 79
- 10.2 Uitvoering — 79
- 10.2.1 Veldwerk — 79
- 10.2.2 Laboratoriumwerk — 79
- 10.2.3 Dataverwerking — 79
- 10.3 Resultaten en interpretatie — 79
- 10.4 Conclusies en aanbevelingen — 82

11 Filtertype en gevonden kwaliteit van grond- en drainwater — 85

- 11.1 Inleiding — 85
- 11.1.1 Doel — 85
- 11.1.2 Gebruik in het LMM en de overwegingen — 85
- 11.1.3 Fysisch-chemische achtergronden — 86
- 11.1.4 Opzet van het onderzoek — 86
- 11.2 Uitvoering initiële test — 87
- 11.2.1 Veldwerk — 87
- 11.2.2 Laboratoriumwerk — 88
- 11.2.3 Dataverwerking — 88
- 11.3 Uitvoering praktijktest — 88
- 11.3.1 Veldwerk — 88
- 11.3.2 Laboratoriumwerk — 89
- 11.3.3 Dataverwerking — 90
- 11.4 Resultaten en interpretatie — 90
- 11.4.1 Initiële test — 90
- 11.4.2 Praktijktest — 92
- 11.5 Conclusies en aanbevelingen — 98

Literatuur — 101

- Bijlage 1** Overzicht onderzochte parameters met eenheid — 105
- Bijlage 2** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen na 1 liter en 10 liter — 107
- Bijlage 3** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen op twee verschillende bemonsteringsdagen en met reservoirbuizen met filterspleetbreedtes van 0,4 en 0,8 mm, per parameter — 116
- Bijlage 4** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen in watermonsters uit reservoirbuizen met filterspleetbreedtes van 0,4 en 0,3 mm, per parameter — 129
- Bijlage 5** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het kraagexperiment, per parameter — 143
- Bijlage 6** Analyseresultaten van grondwatermonsters als functie van het conserveringstijdstip — 146
- Bijlage 7** Beschrijving van methoden voor bodembemonstering en vochtextractie — 157
- Bijlage 8** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen voor chloride, sulfaat en nitraatconcentraties in bodemvocht van grondmonsters die genomen zijn met een guts en een edelmanboor — 160
- Bijlage 9a** Cumulatieve frequentiediagrammen voor ammonium-, chloride-, nitraat- en sulfaatconcentraties in bodemvocht uit de trajecten 1,5-3 m; 1-3 m en 1,3-1,4 m mv (Periode 1) — 163
- Bijlage 9b** Cumulatieve frequentiediagrammen voor ammonium-, chloride-, nitraat- en sulfaatconcentraties in bodemvocht uit de trajecten 1,5-3 m en 1,3-1,4 m -mv (Periode 2) — 167
- Bijlage 10a** Cumulatieve frequentiediagrammen voor chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties in het bodemvocht en het percentage bodemvocht in het traject van 1,5-3 m onder het maaiveld van een melkveebedrijf op zand en een akkerbouwbedrijf op löss (1e onderzoek) — 171
- Bijlage 10b** Cumulatieve frequentiediagrammen voor chloride-, sulfaat, nitraat- en ammoniumconcentraties van het bodemvocht van 1,5-3 m minus het maaiveld van een melkveebedrijf op löss (2e onderzoek) — 173
- Bijlage 11** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het filterlengte-experiment — 174
- Bijlage 12** Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het spoelexperiment met een reservoirbuis — 196

Bijlage 13 Cumulatieve frequentiediagrammen van (verschillen in) concentraties in drainwatermonsters als functie van het conserveringstijdstip — 218

Bijlage 14 Onderzoek filtertype; analyseresultaten initiële test — 240

Bijlage 15 Gemiddelde concentraties per parameter en filtertype en verschillen in concentraties tussen filtertypen — 244

Samenvatting

In het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) worden diverse bemonsteringsmethoden en meettechnieken gebruikt voor de bemonstering en meting van de kwaliteit van het bovenste grondwater, het drain-, sloot- en greppelwater en het bodemvocht. Bij iedere methode spelen meerdere factoren een rol, die bepalend zijn voor de uiteindelijk vast te stellen waterkwaliteit. Via methodiekonderzoeken wordt daarom geïnventariseerd hoe gevoelig de meetresultaten zijn voor bepaalde (aanpassingen in) methoden. Deze methodiekonderzoeken kunnen voorafgaand aan een nieuw meetprogramma worden uitgevoerd, maar ook tijdens lopende onderzoeksprogramma's in het geval van aanpassingen. Het LMM is een trendmeetnet en het is ongewenst als er trends ontstaan die het gevolg zijn van (kleine) wijzigingen in de bemonsterings- of meettechniek. In dit rapport zijn de methodiekonderzoeken uit de periode 1995–2007 beschreven. Deze geven een indicatie van de mogelijke gevolgen bij de invoering van nieuwe veldmethoden of bij methodewijzigingen op de vast te stellen waterkwaliteit. De uitgevoerde onderzoeken worden hierna kort beschreven en de resultaten samengevat.

Invloed van de hoeveelheid spoelwater op de waterkwaliteit bij de openboorgatmethode

Nadat een boorgat is gemaakt tot circa een halve meter onder de grondwaterspiegel wordt, voorafgaand aan de bemonstering, een hoeveelheid water doorgespoeld en weggegooid. Dit wordt gedaan om eventuele verstoringen door het boren te minimaliseren. Bij het methodiekonderzoek zijn grondwatermonsters verzameld na één liter (standaardmethode) en na tien liter spoelen. Voor Cl, DOC, K, NO₃ en ortho-fosfaat is er gemiddeld genomen geen verschil in concentratie waarneembaar tussen één en tien liter spoelen. Voor Fe, NH₄, totaal fosfaat en organisch fosfaat zijn er effecten gevonden door langer te spoelen, maar deze zijn als 'niet echt duidelijk' te classificeren. Het onderzoek is uitgevoerd voor een beperkt aantal parameters. Het zijn vooral stoffen die aan de bodem binden, waarvoor er indicaties zijn dat spoelen effect kan hebben.

Invloed van de filterspleetbreedte op de kwantiteit en kwaliteit van het bemonsterde water op veengrond

Voor de bemonstering op veengrond is de reservoirbuismethode onderzocht. Na het boren van een gat tot de grondwaterspiegel wordt een reservoirbuis in het gat geplaatst. Door een filter tussen de stijgbuis en het reservoir stroomt het water in de buis. Dit water kan dan na enige tijd bemonsterd worden. Voor dit methodiekonderzoek zijn reservoirbuizen geprepareerd met filterspleetbreedtes van 0,3 mm, 0,4 mm (standaardmethode) en 0,8 mm. Onderzocht is de instroomsnelheid en de waterkwaliteit als functie van het bemonsteringstijdstip en als functie van de filterspleetbreedte. De filterspleetbreedte van 0,8 mm is om praktische redenen ongeschikt (wel het gewenste hogere debiet, maar te veel troebel water dat problemen geeft met filtreren). Het onderzoek gaf geen aanleiding om over te stappen op een kleinere filterspleetbreedte (0,3 mm).

Toepassing van een kraag bij de grondwaterbemonstering op zandgrond

Voor de plaatsing van een filterlans of reservoirbuis in het grondwater wordt een gat geboord. Door het boren kan grond of ander materiaal vanaf het maaiveld in het boorgat vallen, wat de kwaliteit van het te bemonsteren water kan beïnvloeden. Dit kan voorkomen worden door plaatsing van een kraag in het boorgat. Bij dit methodiekonderzoek is grondwater bemonsterd via boorgaten die geboord zijn met en zonder het gebruik van een kraag. Er zijn aanwijzingen dat zonder het gebruik van een kraag bij boringen ten behoeve van grondwaterbemonsteringen de concentraties ortho-fosfaat uitschieters geven. Verschillen in grondwaterkwaliteit tussen boringen met en zonder kraag zijn voor de andere onderzochte parameters niet vastgesteld. De kans op een trendbreuk door het invoeren van het gebruik van een kraag is daarom verwaarloosbaar. Tegenwoordig wordt standaard met een kraag geboord.

Invloed uitstel van conservering op de kwaliteit van grondwatermonsters

Het bemonsterde grondwater wordt in het veld geconserveerd, dat wil zeggen gefiltreerd, over flessen verdeeld en aangezuurd. Dit is een tijdrovende activiteit, met kans op fouten en contaminatie. Bij dit methodiekonderzoek is onderzocht of het moment van conservering (in het veld, direct na aankomst in het laboratorium of nog een week later) van invloed is op de gemeten chemische kwaliteit van het water. Door niet in het veld, maar later te conserveren wordt nooit een toename van stofconcentraties gevonden. Wel nemen in ijzerhoudend grondwater concentraties van As, Fe, Kjeldahl-stikstof, ortho-fosfaat, totaal-fosfaat en zink af. Om dit te voorkomen is conservering in het veld noodzakelijk. Dit is de huidige praktijk.

Bemonsterings- en vochtextractiemethode en de gevonden kwaliteit van bodemvocht

Wanneer het grondwater zich op een diepte van meer dan vijf meter beneden maaiveld bevindt, wordt het bodemvocht bemonsterd. Over een bepaald dieptetraject wordt daartoe met een bodembemonsteringsmethode een monster uit de bodem genomen, waarna uit dit bodemmonster vocht wordt onttrokken. Het uitgevoerde methodiekonderzoek valt in drie deelonderzoeken uiteen.

- a. Er zijn twee bodembemonsteringsmethoden vergeleken, namelijk de Guts en de edelmanboor. Voor de onderzochte parameters Cl, NO₃ en SO₄ konden geen verschillen worden vastgesteld.
- b. Daarnaast zijn in dit methodiekonderzoek in twee onderzoeksperioden drie bemonsteringstrajecten onderzocht, te weten 1,0–3,0 meter, 1,5–3,0 meter en 1,3–1,4 meter. Uit onderzoeksperiode 1 zijn geen betrouwbare conclusies te trekken. Uit de tweede onderzoeksperiode volgt dat de bodemvocht kwaliteit voor NH₄, Cl, NO₃ en SO₄ voor de trajecten 1,3–1,4 meter en 1,5–3,0 meter niet verschilt.
- c. Tevens zijn een aantal vochtextractiemethoden vergeleken, namelijk de centrifugemethode en enkele schudmethoden. Met de centrifugemethode worden altijd lagere sulfaatconcentraties gevonden dan met de schudmethoden. Voor NO₃, Cl en NH₄ worden verschillen gevonden tussen centrifugeren en schudden, maar deze zijn niet consistent. In later onderzoek (Fraters en Boumans, 2015) worden wél consistente verschillen gevonden.

Grondwaterbemonstering in het veen: filterlengte en spoelvolume

Op veengrond wordt sinds 1995 voor de grondwaterbemonstering de zogenaamde reservoirbuismethode toegepast. Na het boren van een gat tot de grondwaterspiegel wordt een reservoirbuis in dit boorgat geplaatst. Deze buis heeft aan de onderzijde eerst een reservoir van 0,5 meter en vervolgens een filter van 1 meter lengte. Een dag na plaatsing wordt, na eerst 1 liter voorspoelen, de bemonstering uitgevoerd. Bij dit methodiekonderzoek zijn ook reservoirbuizen met een filter met een lengte van 0,5 meter toegepast en is behalve met 1 liter, ook met totaal 13 liter voorgespoeld. Met het kortere filter worden 5% lagere pH's gevonden. De Cu-concentraties zijn circa 40% hoger, maar dit verschil is niet relevant. Door meer voor te spoelen, worden 20% lagere NH₄-concentraties, lagere pH's en lagere concentraties aan Mg, Na en Cl gevonden.

Invloed uitstel van conservering op de kwaliteit van drainwatermonsters

Drainwatermonsters van individuele drains worden in het veld verzameld en in een koelbox getransporteerd naar het laboratorium voor de analyse van het water. Bij dit methodiekonderzoek is onderzocht wat de invloed is van het filter- en aanzuurtijdstip na de monsternamen op de chemische samenstelling van het water. Daarvoor zijn de drainwatermonsters direct in het veld en 36 uur, 1 week en 4 weken na monsternamen geconserveerd. De concentratie van stikstof- en fosfor-componenten is niet duidelijk anders indien later geconserveerd wordt. Door niet direct in het veld te conserveren, worden er wel lagere concentraties Ni, Zn en Cu gevonden. De verschillen zijn niet relevant.

Correctiefactor voor de Nitrachek-reflectometer

In het veld wordt de nitraatconcentratie van puntmonsters gemeten met een Nitrachek-reflectometer. Tijdens de dagelijkse kalibratie met een nitraatoplossing van 100 mg/l wordt een correctiefactor bepaald. Hiermee worden de meetwaarden die gedurende de dag worden bepaald, gecorrigeerd. Er wordt tevens gecorrigeerd voor temperatuurverschillen tijdens de kalibratie en de feitelijke meting. Bij dit methodiekonderzoek is in het laboratorium met twee verschillende reflectometers onderzocht of de correctiefactor afhankelijk is van de concentratie en of deze concentratieafhankelijkheid temperatuurgevoelig is.

De twee onderzochte apparaten bleken niet te werken bij temperaturen onder 7°C. De afwijking tussen de nitraatconcentratie en de metingen met de Nitrachek vertoont een relatie met apparaat, temperatuur en concentratie. Deze relatie is grillig en mede daarom is het niet zeker of deze afwijkingen reproduceerbaar zijn. Een eventuele correctie voor andere temperaturen en concentraties wordt daarom niet zinvol geacht. De Nitrachek-meting is met de reguliere praktijk van kalibratie en temperatuurscorrectie als indicatief te beschouwen met afwijkingen tot 25%. Het zou goed zijn om met aanvullend onderzoek de afwijkingen als functie van apparaat, temperatuur en concentratie te kwantificeren tussen het gemiddelde van de Nitrachek-metingen van individuele monsters en de door het laboratorium geanalyseerde nitraatconcentraties van mengmonsters die uit deze individuele monsters zijn samengesteld. Dit met het oog op het verbeteren van de correctiemethode en het daarmee het verkleinen van de afwijkingen tussen Nitrachek-metingen en laboratoriumresultaten.

Filtertype en de gevonden kwaliteit van grond- en drainwater

Voor de filtratie van grond- en drainwater werd van 1992 tot en met 2005 een filterhuis met een vervangbaar cellulose-nitraat membraanfilter gebruikt. Tijdens het methodiekonderzoek is dit membraanfilter vergeleken met verschillende zogenaamde in-line filters. Uit een initiële test kwam een kandidaat in-line filter naar voren dat tijdens een praktijktest nader is onderzocht. Er is geen aanleiding gevonden om te veronderstellen dat vervanging van het cellulose membraanfilter door dit kandidaat in-line filter voor de onderzochte parameters tot hogere concentraties zal leiden. Uitzondering is Sr. Bij grondwaterconcentraties > 1000 µg/l geeft het in-line filter circa 12% hogere Sr-concentraties. Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat met het kandidaat in-line filter andere nitraatconcentraties gevonden zullen worden dan met het RIVM cellulose membraanfilter. Bij vervanging van het RIVM cellulose membraanfilter door het kandidaat in-line filter kunnen voor enkele parameters gemiddeld lagere concentraties worden gevonden. Dit is het geval voor Al, Cd, Cu, tP, orgP, Pb en Zn. Dat het in-line filter lagere concentraties zou geven werd echter op voorhand als niet bezwaarlijk beschouwd, behalve als dit het geval zou zijn voor nitraat. Mogelijk zijn de verschillen tussen filterbatches van eenzelfde filtertype net zo groot als tussen verschillende filtertypen. Dit is in dit onderzoek niet onderzocht.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid (LMM) is een trendmeetnet waarin op landbouwbedrijven de ontwikkeling van zowel de waterkwaliteit als de landbouwpraktijk wordt gevolgd, met als doel trends te detecteren die het gevolg zijn van het (mest)beleid (De Klijne *et al.*, 2010). Voor het volgen van de ontwikkeling in de waterkwaliteit wordt jaarlijks de chemische samenstelling gemeten van het water dat uitspoelt uit de wortelzone en van het oppervlaktewater. De uitspoeling wordt gemeten door het bemonsteren van drie watertypen: de bovenste meter van het grondwater, het drainwater en het bodemvocht. De bemonstering van het oppervlaktewater betreft twee watertypen: het slotwater en, in de Veenregio, ook het greppelwater.

Het LMM onderscheid vier regio's op basis van grondsoort: de Zand-, de Löss-, de Klei- en de Veenregio. Per regio is nagegaan welke van de bovengenoemde watertypen geschikt zijn om de ontwikkeling van de waterkwaliteit in beeld te brengen in relatie tot de ontwikkeling in de landbouwpraktijk. Voordat een keuze voor een watertype in een regio is gemaakt, zijn eerst de mogelijke methoden voor bemonstering onderzocht. Een gekozen methode wordt bij voorkeur niet gewijzigd. Een wijziging kan namelijk een schijnbare trendbreuk veroorzaken. Een methodeaanpassing kan leiden tot een ander meetresultaat, waardoor dan onterecht een verbetering of verslechtering van de kwaliteit van het water wordt toegeschreven aan de ontwikkeling in de landbouwpraktijk. Soms zijn aanpassingen van methoden echter niet te voorkomen, bijvoorbeeld als een waterfilter, dat al jaren is gebruikt, niet meer leverbaar is of wanneer een wijziging een belangrijke verbetering van de bemonstering impliceert. De bemonstering kan bijvoorbeeld sneller worden uitgevoerd of deze levert naar verwachting een representatiever monster op. In die gevallen is het van belang om methodiekonderzoek uit te voeren om na te gaan of er systematische afwijkingen zijn ten opzichte van de gangbare methode. Daarnaast worden methodiekonderzoeken uitgevoerd wanneer meer inzicht noodzakelijk is over de gevoeligheid van de gemeten waterkwaliteit voor bepaalde methoden in al lopende meetprogramma's. Onder 'methode' verstaan we in dit verband alle uit te voeren handelingen, toe te passen technieken en het gebruikte materiaal.

Het meetnet is opgezet met als hoofddoel een trend in de nitraatconcentratie te kunnen detecteren. Het LMM is in 1992 gestart in de Zandregio met metingen van het bovenste grondwater (Fraters *et al.*, 1997). De Zandregio is de regio met de meest kwetsbare gronden wat betreft nitraatuitspoeling en heeft het grootste areaal landbouwgronden (46% van het Nederlandse landbouwareaal). Met het meten van de bovenste meter van het grondwater is eind jaren tachtig veel ervaring opgedaan bij onderzoek op landbouwbedrijven in de Zandregio (Boumans *et al.*, 1989). De resultaten van de waterbemonstering worden niet alleen voor trenddetectie gebruikt, maar ook om de toestand te beoordelen. Bovendien wordt niet alleen naar nitraat

gekeken, maar tevens naar andere grondwaterkwaliteitsparameters. Een gekozen methode kan dan voor nitraat wel en voor andere parameters niet geschikt zijn. Sinds midden jaren negentig wordt ook de waterkwaliteit gemeten in de Klei- en de Veenregio, en sinds 2002 in de Lössregio (zie Bijlage 1 in Fraters *et al.*, 2012, voor een overzicht van de ontwikkelingen in het LMM). Door de andere omstandigheden, zoals grondsoort en wijze van waterafvoer, worden naast het bovenste grondwater ook andere watertypen bemonsterd in deze regio's (De Goffau *et al.*, 2012). Ook hier geldt dat een gekozen methode geschikter kan zijn voor de ene dan voor de andere grondsoort. Dit kan een methodiekonderzoek uitwijzen.

Sinds de start van het LMM, in 1992, zijn verschillende methodiekonderzoeken uitgevoerd. De onderzoeken uitgevoerd in de periode 1995-2007 worden in dit rapport beschreven en de bevindingen gepresenteerd en geïnterpreteerd.

1.2 Bemonsteringen en metingen in het LMM

In het LMM wordt de kwaliteit gemeten van het uit de wortelzone spoelende water (het bovenste grondwater, het drainwater, het bodemvocht) en het oppervlaktewater (het greppelwater en het slootwater). Welk watertype gemeten wordt om de uitspoeling te bepalen en op welke wijze, is onder andere afhankelijk van de grondsoort en de grondwaterstand. Zo zullen akkerbouwpercelen op kleigrond vaak gedraineerd zijn. Bij voldoende gedraineerde percelen op een bedrijf wordt dan het drainwater bemonsterd. Op zandgrond wordt meestal de openboorgatmethode gebruikt om de bovenste meter van het grondwater te bemonsteren. Met een grondboor wordt tot circa $\frac{3}{4}$ meter onder de grondwaterspiegel geboord, waarna het water met behulp van een filterlans wordt opgepompt. Wanneer de grondwaterstand te diep is, zoals in de Lössregio, worden bodemmonsters verzameld. Het aanhangende bodemvocht wordt in het laboratorium uit de bodemmonsters gecentrifugeerd en geanalyseerd. Zie voor een uitgebreider overzicht van de gebruikte methoden de RIVM website van het LMM www.rivm.nl/lmm onder 'Metingen: wat en hoe?' en het rapport van De Goffau *et al.* (2012).

De gebruikte materialen en toe te passen werkwijzen in het LMM zijn vastgelegd in zogenaamde werkinstructies. Op die manier is gewaarborgd dat de werkzaamheden, in principe, altijd op dezelfde manier worden uitgevoerd. Hoewel de verschillende bemonsteringsmethoden die in gebruik zijn, eenvoudig zijn en in het veld handmatig worden uitgevoerd, komen er verschillende aspecten bij kijken. Al die aspecten kunnen de gemeten kwaliteit van het bemonsterde water beïnvloeden; bij de grondwaterbemonstering bijvoorbeeld valt te denken aan:

- de manier waarop het boorgat wordt gemaakt,
- het materiaal en de uitvoering van de filterlans,
- het type filter (materiaal, poriëngrootte) waarmee watermonsters worden gefiltreerd,
- het spoelvolumen voordat tot bemonstering wordt overgegaan,
- de pompsnelheid,
- de conservering van het bemonsterde water (hoe en wanneer),

- et cetera.

Dit bovenstaande overzicht is verre van volledig, betreft alleen de 'openboorgatmethode' en dient slechts ter illustratie van factoren die mogelijk van belang zijn. Bij de andere bemonsteringsmethoden spelen weer andere aspecten een rol. Te denken valt dan bijvoorbeeld aan de filterspleetbreedte van de reservoirbuis die op veengrond wordt gebruikt, het tijdstip van conservering van drainwatermonsters in de Kleiregio en de wijze van extraheren van bodemvocht van lössmonsters.

Naast de bemonsteringen worden in het veld ook metingen uitgevoerd, zoals de meting van de nitraatconcentratie, de elektrische geleidbaarheid en de zuurgraad. De hiervoor gebruikte meetmethoden kennen een bepaalde nauwkeurigheid en precisie die van verschillende factoren afhankelijk zijn. Ook hier kunnen veranderingen mogelijk gevolgen hebben. Dit is in een methodiekonderzoek vast te stellen.

1.3 Doel van deze rapportage en betekenis onderzoeken

Het doel van deze rapportage is de resultaten van de diverse methodiekonderzoeken vast te leggen. Gemaakte keuzes in de bemonsteringsaanpak zijn daarmee herleidbaar naar het daaraan ten grondslag liggende onderzoek. De resultaten zijn hierdoor ook beschikbaar voor andere onderzoekers en meetnetbeheerders, zodat zij hiermee hun voordeel kunnen doen bij het opzetten van hun eigen onderzoek. Hiervoor zijn alle methodiekonderzoeken die in de periode 1995-2007 zijn uitgevoerd, gebundeld. Er is getracht om de onderzoeken op een zo uniform mogelijke wijze te presenteren en uit te werken om deze gemakkelijker leesbaar en interpreteerbaar te maken.

De uitgevoerde onderzoeken geven een indicatie van de mogelijke invloed van nieuwe veldmethoden bij de start van nieuwe meetprogramma's of bij methodewijzigingen in lopende programma's op de gemeten waterkwaliteit. Het aantal factoren dat invloed heeft op de gevolgen van nieuwe methoden of methodewijzigingen (grondsoort, concentratieniveaus, tijd van het jaar, temperatuur, et cetera) is groot en deze factoren hangen soms ook deels met elkaar samen. Daardoor is het vaak niet mogelijk in de methodiekonderzoeken alle factoren in hun onderlinge samenhang te bestuderen en de precieze oorzaken van verschillen te duiden. De in dit rapport gepresenteerde onderzoeken zijn wel zodanig opgezet dat er, zonder jaren van uitgebreid experimenteren, toch voldoende resultaten verkregen kunnen worden om verantwoorde keuzes te maken voor de in te zetten methoden. Het biedt de mogelijkheid om 'kosten en baten' af te wegen. Welke kwaliteit voor welke component en voor welke prijs? Die analyse valt echter buiten de scope van dit rapport. De methodiekonderzoeken zijn ook geen absolute kwantificering van alle optredende verschillen onder diverse uiteenlopende omstandigheden. Als blijkt dat een methode een grotere gevoeligheid kent voor bijvoorbeeld kleine materiaalspecificaties of grondsoortverschillen, dan kan daaruit wel een aanbeveling volgen om dit nader te onderzoeken.

1.4 Leeswijzer

Na deze Inleiding volgt eerst een algemeen hoofdstuk 'Uitwerking van de methodiekonderzoeken'. Hierin wordt in algemene termen beschreven hoe met de resultaten uit de verschillende onderzoeken is omgegaan. De uitgevoerde onderzoeken zijn daarna in chronologische volgorde per hoofdstuk beschreven. Deze hoofdstukken zijn ieder op zich afzonderlijk te lezen en kennen een vaste opbouw: (1) Inleiding, (2) Uitvoering, (3) Resultaten en interpretatie en (4) Conclusies.

In de paragraaf 'Inleiding' van de hoofdstukken 3 tot en met 11 komen de volgende onderwerpen aan de orde:

- het doel van het onderzoek,
- de reguliere of voorziene LMM-procedure en de overwegingen voor eventuele wijzigingen,
- de fysisch-chemische achtergronden die bij die wijzigingen een rol kunnen spelen,
- de globale opzet van het onderzoek.

De paragraaf 'Uitvoering' beschrijft het uitgevoerde veldwerk, de werkzaamheden in het laboratorium en hoe de onderzoeksdata zijn verwerkt.

Tot slot kent ieder hoofdstuk een paragraaf 'Resultaten en interpretatie' en een paragraaf 'Conclusies'.

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

2 De uitwerking van de methodiekonderzoeken

2.1 Dataverwerking

Bij de dataverwerking zijn een aantal 'correcties' op de meetresultaten toegepast. Als er voor een methodiekonderzoek aanvullende databewerkingen zijn uitgevoerd, dan zijn deze vermeld bij de betreffende hoofdstukken.

2.1.1 *Omgaan met detectiegrenzen*

Waarnemingen onder de detectiegrens (<) zijn op 0 gezet.

Voor het onderzoeken van verschillen zijn per vergelijking alle waarden lager dan de hoogste detectielimiet gelijkgesteld aan de hoogste detectielimiet.

2.1.2 *Overige correcties*

De gemiddelde pH is bepaald door middeling van de pH's en niet door middeling van de H_3O^+ concentraties.

Organisch fosfaat (orgP) is berekend als het verschil tussen tP en oP. Als oP groter is dan tP, dan wordt voor orgP de waarde nul aangehouden.

2.2 Zoeken naar aannemelijke én relevante verschillen

De uitgevoerde methodiekonderzoeken betreffen vrijwel altijd vergelijkingsonderzoeken. Daarbij wordt een 'alternatieve' methode (A) vergeleken met de 'standaard' methode (S). Bijvoorbeeld, de waterkwaliteit na filtrering van het water met een alternatief filter, waarvan het gebruikt wordt overwogen, wordt vergeleken met de waterkwaliteit na filtrering met het in gebruik zijnde, standaardfilter. Uitgangspunt bij de methodiekonderzoeken is dat aannemelijk moet worden gemaakt dat er een verschil is en niet dat er geen verschil is. Een rigide toepassing van een statistische toets waarbij alleen naar de significantie wordt gekeken, bleek niet werkbaar. Redenen daarvoor zijn:

- Soms bepalen één of enkele uitschieters de uitkomst van die statistische toets.
- Naarmate meer waarnemingen worden gedaan van verschillen tussen methoden, zullen steeds kleinere verschillen als aannemelijk worden aangemerkt. Deze kleinere verschillen hoeven niet meer relevant te zijn.
- Hetzelfde geldt voor de situatie dat de concentraties die met de standaard en de alternatieve methode worden gevonden, laag zijn. Bijvoorbeeld als de concentratie van een zwaar metaal ver onder de norm ligt.
- Naarmate concentraties lager worden, zal, naar verwachting, het relatieve verschil tussen twee methoden toenemen. Maar dit is niet langer relevant.
- Verschillen voor nitraat en fosfaat zijn, gelet op de doelstelling van het LMM, relevanter dan bijvoorbeeld verschillen in strontium.

Daarom zijn zowel statistische toetsen (paragraaf 2.3.1), als cumulatieve frequentiediagrammen van absolute concentraties en verschillen tussen concentraties (paragraaf 2.3.2) gebruikt om aannemelijk te maken dat er een verschil is tussen de methoden. En omdat een aannemelijk verschil nog niet relevant hoeft te zijn, wordt vervolgens ook de relevantie van eventuele aannemelijke verschillen beoordeeld (paragraaf 2.4).

2.3 Aannemelijke verschillen

Om na te gaan of er aannemelijke verschillen zijn, worden statistische toetsen en cumulatieve frequentiediagrammen gebruikt.

2.3.1 *Statistische toetsing*

De verschillen tussen de 'alternatieve' methode (A) en de 'standaard' methode (S) worden statistisch getoetst met de t-toets. Hierbij wordt de kans op toeval (significantie of P) geschat waarop de gevonden verschillen kunnen voorkomen indien er in werkelijkheid geen verschil is.

Een negatief of positief verschil wordt als aannemelijk gezien als:

- Zowel het gemiddelde verschil als het gemiddelde relatieve verschil negatief dan wel positief is.
- Beide gemiddelde verschillen statistisch significant zijn, dat wil zeggen dat P kleiner moet zijn dan 5 procent (indien $P < 5\%$, dan is dit geel gemaakt in de tabellen).

Het relatieve verschil, in geval van gepaarde waarnemingen, is berekend als het gemiddelde van de afzonderlijke relatieve verschillen. Een afzonderlijk relatief verschil is berekend als de waarde bij de alternatieve of afwijkende methode minus de waarde van de standaardmethode, gedeeld door het gemiddelde van beide: $(A-S) * 2 / (A+S)$.

Het relatieve verschil bij ongepaarde waarnemingen is berekend door de waarnemingen logaritmisch te transformeren. Het verschil tussen de gemiddelden van getransformeerde waarnemingen is terug getransformeerd en geïnterpreteerd als de gemiddelde verhouding tussen de waarden van A en S ($A/S * 100\%$).

Bij het onderzoeken van meerdere parameters neemt de kans toe dat men onterecht besluit dat er een verschil is. Er zijn aparte methoden (multiple comparison) om hiervoor te corrigeren. Deze technieken zijn hier niet toegepast, omdat we zowel naar de absolute als relatieve verschillen kijken en omdat verschillen in nitraat en fosfaat, gelet op de doelstelling van het meetnet, (veel) belangrijker zijn dan bijvoorbeeld verschillen in strontium. Als de kans op toeval voor een individuele parameter echter kleiner is dan 0,1%, dan zullen ook met multiple comparison technieken worden gevonden, waarbij de kans op toeval kleiner is dan 5%. Er kan dan altijd worden besloten dat er een statistisch significant verschil is, tenzij de cumulatieve frequentiediagrammen laten zien dat er sprake is van uitschieters. Afhankelijk van de proefopzet is de t-toets toegepast op gepaarde of ongepaarde verschillen. Bij complexere proefopzetten, waar geen t-toets

kan worden toegepast, is een ANOVA of REML van GENSTAT (Payne, 2012; Payne *et al.*, 2012) gebruikt voor de analyse.

Aan het begin van de hoofdstukken wordt vaak op basis van fysisch-chemische achtergronden een verwachting gegeven of de afwijkende methode hogere of lagere concentraties zal opleveren. Deze verwachting heeft niet geleid tot aanpassing van de toetsen voor positieve of negatieve verschillen. Alle verschillen zijn als even belangrijk beoordeeld.

2.3.2 *Cumulatief frequentiediagram*

Om te onderzoeken of eventuele verschillen veroorzaakt worden door bijvoorbeeld uitschieters, worden ook alle resultaten in de vorm van cumulatieve frequentiediagrammen (CFD) weergegeven. Een CFD is een grafische weergave van absolute concentraties of verschillen van concentraties waarbij deze waarden oplopend gesorteerd zijn. De CFD's zijn met één oogopslag visueel te beoordelen. Zo is te zien of er sprake is van uitschieters, en of de verschillen voornamelijk negatief of positief zijn of juist gelijk zijn verdeeld. Indien een verschil wordt veroorzaakt door uitschieters, dan vinden we het verschil niet aannemelijk.

2.4 **Relevantie**

Voor deze studie is het uitgangspunt dat een gevonden verschil relevant is als:

- het verschil aannemelijk is (zie paragraaf 2.3),
- het relatieve gemiddelde verschil voldoende groot is ($\geq 5\%$),
- dit verschil van invloed is op de vaststelling van normoverschrijding, zie Bijlage 1. Indien geen norm beschikbaar is wordt de relevantie arbitrair beoordeeld. Een uitzondering betreft de stoffen met stikstof en fosfaat, waarvoor verschillen eerder relevant zijn.

Relevante verschillen zijn rood gemerkt in de tabellen.

3 Het effect van spoelen op de gevonden grondwaterkwaliteit

3.1 Inleiding

3.1.1

Doel

Doel van dit onderzoek is de invloed van de hoeveelheid spoelwater op de waterkwaliteit bij de grondwaterbemonstering volgens de openboorgatmethode te verkennen.

3.1.2

De reguliere LMM-procedure en de overwegingen

Grondwater wordt in de Zandregio bemonsterd volgens de openboorgatmethode met tijdelijke, handgemaakte putten. Met een edelmanboor wordt eerst een gat geboord tot ongeveer driekwart meter onder de grondwaterspiegel. Daarna wordt een filterlans geplaatst met een filter met een lengte van 0,50 m en wordt het grondwater opgepompt (Protocol LBG/017/00)



Figuur 3.1 Het boren van een gat tot de grondwaterspiegel

Voorafgaand aan de bemonstering (verzameling van watermonsters en het uitvoeren van veldmetingen) wordt er eerst een liter water doorgespoeld en weggegooid. Indien het grondwater zichtbaar vrij is van slibdeeltjes kan worden gestopt met doorpompen. De reden dat eerst wordt voorgespoeld is dat er door de boring diverse verstoringen kunnen optreden waardoor het watermonster niet representatief is. De veronderstelling is dat deze verstoringen na het spoelen met een liter water voldoende zijn verdwenen. Uit praktisch oogpunt zou men echter graag kort spoelen, maar dan zijn de verstoringen mogelijk nog aanwezig. Langer spoelen kan anderzijds weer een andere waterkwaliteit geven doordat dieper grondwater wordt verkregen. Dit is in 1995 onderzocht.

3.1.3 *Fysisch-chemische achtergronden*

Bij het maken van het boorgat kan materiaal van bovenliggende lagen naar beneden worden verplaatst, wat de grondwaterkwaliteit kan beïnvloeden. Tevens is het mogelijk dat door de verstoring van de bodem stoffen uit de vaste fase van de bodem worden vrijgemaakt en in oplossing gaan of juist worden vastgelegd aan losgemaakte gronddeeltjes. Om deze eventuele effecten zoveel mogelijk te verminderen wordt, voorafgaande aan de bemonstering, water uit de put onttrokken en weggegooid. Dit wordt 'voorspoelen' genoemd. Door meer te spoelen kunnen de genoemde versturende invloeden minder worden. Door langer voorspoelen kan echter dieper grondwater worden onttrokken. Van enkele stoffen die uitspoelen en aan de bodem binden, zoals fosfaat (zowel anorganisch als organisch fosfaat), ammonium en opgeloste organische koolstof (DOC), wordt verwacht dat zij in diepere lagen met lagere concentraties voorkomen, tenzij er kwel en/of veen aanwezig is. Hierdoor kunnen concentraties onderschat worden.

Voor het volume dat moet worden doorgespoeld, gelden de volgende overwegingen. Stel dat twee tot drie keer spoelen van een systeem voldoende is om een systeem schoon te maken. De inhoud van de slangen, welke gebruikt worden bij de bemonstering, bedraagt maximaal 0,2 liter ($r = 0,25$ cm, $l = 600$ cm). De inhoud van het lansfilter is maximaal 0,2 liter ($r = 1,1$ cm, $l = 50$ cm). Een lansfilter met slangen heeft een totaalvolume van 0,4 liter. Dit betekent dat ongeveer met 1 liter moet worden voorgespoeld om de resten van de vorige bemonstering uit het systeem te verwijderen.

Het boorgat wordt gemaakt tot een diepe van circa 75 cm beneden de diepte van de vermoedelijke grondwaterspiegel. Het gat wordt gemaakt met een boor – meestal een edelmanboor – met een doorsnede van 7 cm. De inhoud van dit gat beneden de grondwaterspiegel bedraagt hierdoor tussen de 2,5 en 3 liter. Tijdens het boren onder de grondwaterspiegel kan grond van boven naar beneden vallen die ook weer (ten dele) naar boven kan worden gebracht. Overigens wordt geprobeerd om naval uit de bovengrond tegen te gaan met een kraag, zie hoofdstuk 5. Tijdens het boren onder de grondwaterspiegel zal het aanwezige grondwater deels achterblijven, terwijl van alle kanten grond met water naar het ontstane gat toestroomt. Dit leidt niet tot verontreiniging. Er wordt dus niet een echt gat gemaakt maar een met modder gevuld gat waarin de bemonsteringslans geplaatst kan worden. Om de inhoud van het gemaakte gat drie keer door te spoelen is minimaal 9 liter nodig.

3.1.4 *Opzet van het onderzoek*

Er worden grondwatermonsters verzameld na 1 en na 10 liter voorspoelen (circa drie keer inhoud deel boorgat beneden de grondwaterspiegel). Deze monsters worden geanalyseerd op de voor het LMM belangrijkste chemische parameters, de nutriënten NO_3 , NH_4 , tP, oP en K en de algemene parameters Cl, DOC en Fe. De verschillen worden onderzocht.

3.2 Uitvoering

3.2.1 *Veldwerk*

Het onderzoek is in 1995 uitgevoerd op veehouderijbedrijven uit het meerjarig meetprogramma in het zandgebied, het MKBGL (Meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven, Van Swinderen *et al.*, 1994). Dit is een onderdeel van het LMM. Uit de circa 70 veehouderijbedrijven is een aselechte steekproef genomen van 48 bedrijven. Per bedrijf zijn op één bemonsteringspunt (afwisselend het eerste en laatste punt) de volgende extra bemonsteringen uitgevoerd. Na het doorspoelen van 1 liter en de monstername van het standaard LMM-monster is direct nog een grondwatermonster genomen. Daarna is 10 liter water verpompt en is nogmaals een monster genomen. Per bedrijf zijn er dus twee extra monsters genomen. Totaal zijn er 48 gepaarde monsters ter vergelijking beschikbaar.

De monsters zijn conform de toen geldende standaardprocedure behandeld (Protocol LBG/017/00) Dit wil zeggen dat de monsters in het veld gefiltreerd zijn, bewaard in polyethyleen (PE) flessen in een koelbox, en dezelfde avond bewaard in een koelkast bij maximaal 4 °C tot verzending naar het laboratorium. De monsters zijn niet aangezuurd, uitgezonderd de monsters ter bepaling van de DOC. Deze zijn in een glazen fles opgevangen en aangezuurd met zwavelzuur tot een pH < 2. Dit werd vastgesteld met een pH-indicatorstrook.

3.2.2 *Laboratoriumwerk*

De 96 grondwatermonsters zijn chemisch onderzocht op de volgende componenten: Cl, DOC, Fe, K, NH₄, NO₃, oP en tP (zie ook Bijlage 1). De aangeleverde gegevens bevatten geen detectielimieten. Van de 96 waarden voor NH₄ komt vijfmaal een nul voor. De daarop volgende waarde is 0,001. Bij Fe is de laagste waarde 0,2 en deze komt tweemaal voor. Bij tP is de laagste waarde 0 en deze komt zesmaal voor. De daaropvolgende waarde is 0,001.

3.2.3 *Dataverwerking*

Berekende negatieve oP-concentraties zijn op nul gezet. Dit kwam elfmaal voor, waarvan negenmaal zeer lage concentraties (< -0,006), eenmaal -0,025 en eenmaal -0,25.

Er is statistisch onderzocht of het gemiddelde van de absolute en relatieve verschillen duidelijk afwijkt van nul. Het relatieve verschil is gelijk aan het absolute verschil gedeeld door de gemiddelde concentratie van de 1 liter en 10 liter monsters. Zie ook Hoofdstuk 2.

3.3 Resultaten en interpretatie

De resultaten van de chemische analyses zijn, samen met de absolute en relatieve verschillen en de significantie weergegeven in Tabel 3.1. Tevens zijn in Bijlage 2 voor iedere geanalyseerde parameter grafisch weergegeven:

- De concentraties na 1 liter en na 10 liter spoelen, op grootte gesorteerd.
- De absolute en relatieve verschillen in concentratie na 1 liter en na 10 liter spoelen, op grootte gesorteerd.

Tabel 3.1. Concentraties (mg/l) in grondwatermonsters die zijn genomen na 1 liter spoelen en na 10 liter voorspoelen, alsook de absolute en relatieve verschillen met de significantie ($P < 5\%$ is significant, met geel gemarkeerd). De stoffen zijn gesorteerd op de grootte van het relatieve verschil.

Stof	Spoelvolumen		Verschil (spoelen 10 liter minus 1 liter)			
	1 liter	10 liter	Absoluut	P (%)	Relatief (%)	P (%)
Cl	29,75	30,03	0,28	68,2	1,0	58,5
DOC	29,90	30,05	0,15	68,1	1,0	51,4
Fe	3,53	3,27	-0,25	61,9	-24,0	0,6
K	23,25	23,73	0,48	8,2	2,0	22,4
NH ₄	0,80	0,67	-0,13	6,0	-25,0	0,6
NO ₃	82,39	85,85	3,46	36,8	7,0	49,4
oP	0,10	0,09	-0,01	8,1	0,0	98,0
orgP	0,07	0,05	-0,02	2,3	-14,0	33,2
tP	0,17	0,13	-0,04	4,4	-6,0	60,4

Een statistisch significant absolute lagere concentratie ($P < 5\%$) wordt gevonden voor tP en orgP, maar niet voor oP. Dit zou kunnen duiden op het loskomen van organisch materiaal bij het boren, maar in dat geval zou ook de DOC-concentratie hoger moeten zijn na beperkt spoelen, en dat is niet het geval. De kationen Fe en NH₄ laten na het doorspoelen van 10 liter een meer dan 20% lagere concentratie zien ten opzichte van de concentratie na 1 liter spoelen. De relatieve verschillen zijn significant en goed zichtbaar in de CFD's (zie Bijlage 2). Het zijn echter relatieve verschillen bij lage concentraties. Het absolute verschil met de concentratie na 1 liter voorspoelen is niet significant. Visuele inspectie van de CFD's in Bijlage 2 bevestigt deze bevindingen. Bovendien geeft K (ook een kation) geen afname te zien na meer spoelen. Significant lagere absolute verschillen in combinatie met significant lagere relatieve verschillen worden voor geen van de onderzochte parameters waargenomen. Naar de eventuele relevantie van die verschillen is dan ook verder niet gekeken.

3.4 Conclusies

Op basis van dit onderzoek kan niet geconcludeerd worden dat voorspoelen met 10 liter water voor de onderzochte parameters een andere waterkwaliteit geeft, vergeleken met de standaardmethode van voorspoelen met 1 liter water. Daarom is besloten om de praktijk van voorspoelen met 1 liter water te continueren.

Het onderzoek is uitgevoerd voor de belangrijkste parameters. Het is niet zeker dat de uitkomsten ook geldig zijn voor de andere parameters in het standaard LMM-pakket, zoals bij de zware metalen.

4 Invloed van de filterspleetbreedte op de kwantiteit en kwaliteit van het bemonsterde grondwater

4.1 Inleiding

4.1.1 Doel

Doel van dit onderzoek is ervaringen op te doen met de bemonstering van de bovenste meter van het grondwater bij veengronden met behulp van een reservoirbuis. Daarbij is tevens de invloed van de filterspleetbreedte op de instroomsnelheid en de waterkwaliteit verkend.

4.1.2 Aanleiding en uitgevoerde onderzoeken

In 1993 is onderzocht of de LMM-methodiek voor grondwaterbemonstering in het zandgebied (Van Swinderen *et al.*, 1994) ook in het veengebied kon worden toegepast. De conclusie van dit (niet-gepubliceerde) onderzoek was dat de bemonsteringsmethode voor het zandgebied niet voldeed in het veengebied, omdat te vaak geen water kon worden gewonnen. Door anderen werd al een zogenaamde reservoirmethode toegepast voor de bemonstering van grondwater in klei- en of veengronden. Dit betreft CSO-onderzoek, in opdracht van de provincie Utrecht (CSO, 1994), en onderzoek dat is uitgevoerd door de provincie Zuid-Holland (onder andere PIMM, 1985, 1994). CSO (1994) heeft per monsterlocatie (perceel) vijf tijdelijke peilbuizen geplaatst. Er is geen melding van filtratie van monsters in het veld. Voor het PIMM-onderzoek (1994) zijn ook peilbuizen geplaatst. Met een edelmanboor werd een gat geboord tot een diepte van 40 cm beneden de hoogste grondwaterstand. Hierin werd een geperforeerde pvc-buis neergelaten met een gesloten onderkant. Deze zijn na afpompen en een dag rust opnieuw bezocht, afgepompt en vervolgens bemonsterd.

Gelet op voornoemde ervaringen is besloten om voor de LMM-grondwaterbemonsteringen op veengrond de bruikbaarheid van de reservoirmethode te onderzoeken. Een bepaald gedeelte van een buis wordt daarbij geperforeerd met spleten. Dit is het filter, waardoor het grondwater de buis in zal stromen. Onder dit filter is de buis gesloten. Het niet-geperforeerde stuk tussen het filter en de gesloten onderkant is het reservoir. Het filter wordt onder de grondwaterspiegel geplaatst. Aan het eind van de dag wordt het reservoir geleegd en de buis afgesloten. Na een bepaalde periode (veelal één dag) kan dan het water dat in de reservoirbuis is gelopen, bemonsterd worden. Naast het opdoen van praktische ervaringen is met name onderzocht wat de invloed is van de filterspleetbreedte op de waterkwaliteit.

Het hier gerapporteerde onderzoek is in twee verschillende perioden uitgevoerd:

- a. In augustus 1995 zijn de filterspleetbreedtes 0,4 en 0,8 mm onderzocht.
- b. In de winter van 1995/1996 is in het LMM gestart met de reguliere bemonstering op veengrond. Hiervoor werden reservoirbuizen met een filterspleetbreedte van 0,4 mm (hierna *de standaard* genoemd) toegepast. In diezelfde meetronde is

toen een aanvullend onderzoek uitgevoerd met een filterspleetbreedte van 0,3 mm.



Figuur 4.1 De reservoirbuis waarvan het filter is geperforeerd met spleten (filterspleetbreedte 0,4 mm)

4.1.3

Fysisch-chemische achtergronden

Veengrond heeft een lage waterdoorlatendheid. Daarom wordt op veengrond een reservoirbuis toegepast, waarin het water dat bemonsterd moet worden, zich kan verzamelen. Bijkomend voordeel van het reservoir is dat het in het water zwevende organische materiaal erin kan bezinken. Naarmate de spleetbreedte kleiner is, loopt het grondwater langzamer toe en zal het minder slib verplaatsen. Het duurt dan echter lang voordat er bemonsterd kan worden.

4.1.4

Opzet van het onderzoek

Er zijn reservoirbuizen geprepareerd met filters met filterspleetbreedtes van 0,3 mm, 0,4 mm en 0,8 mm en geplaatst op verschillende locaties in de Veenregio. De reservoirbuis waarvan het filter een spleetbreedte heeft van 0,4 mm noemen we de standaardbuis en is geplaatst direct naast die met een filterspleetbreedte van 0,3 mm. De vergelijking van de standaardbuis (0,4 mm) met een reservoirbuis met een

spleetbreedte van 0,8 mm is niet gepaard uitgevoerd. Onderzocht is de instroomsnelheid van het water en de waterkwaliteit voor verschillende stoffen als functie van het bemonsteringstijdstip en als functie van de filterspleetbreedte.

4.2 Uitvoering

4.2.1 Veldwerk

4.2.1.1 Constructie, plaatsing en preparatie van reservoirbuizen

De bemonstering van het ondiepe grondwater is uitgevoerd met speciaal voor dit doel geprepareerde pvc-buizen. De buis met een doorsnede van 2 inch (circa 5,1 cm) bestaat uit een reservoir van 50 cm lengte (volume circa 1 liter), een filter van 100 cm lengte (volume circa 2 liter) en een deel boven het filter van 100 cm lengte. De iets verbreedde onderkant is voorzien van een puntvormige stop, zodat de buis in het veen wordt gedrukt met behulp van een (buiten)buis met een grotere doorsnede. De buizen zijn aan de bovenkant afgesloten met een afsluitdop. Er zijn drie typen reservoirbuizen ontworpen, namelijk met een filterspleetbreedte van 0,3 mm, 0,4 mm en 0,8 mm. De totale doorstroomopening van de reservoirbuizen met deze drie filterspleetbreedtes is niet meer te achterhalen.

De reservoirbuizen zijn als volgt geplaatst. Eerst is met een edelmanboor een gat geboord tot aan het grondwaterniveau. Daarna is de reservoirbuis ingebracht en met behulp van de buitenbuis in het veen gedrukt, totdat de bovenkant van het filter op grondwaterniveau is gekomen. De buitenbuis is vervolgens verwijderd en de reservoirbuis afgesloten met de afsluitdop.

Nadat de buizen geplaatst zijn, is:

- a. Het tot dan toe verzamelde water afgepompt (*voorspoelen*) om bij de bemonstering zoveel mogelijk 'ongestoord' water te verkrijgen.
- b. De hoeveelheid water gemeten (door middel van het bepalen van de grondwaterstand in de buis).
- c. Het tijdstip van afpompen genoteerd (= ten behoeve van de globale schatting van toestroomsnelheid).

4.2.1.2 Onderzoek filterspleetbreedte 0,8 mm versus 0,4 mm

Deze experimenten zijn uitgevoerd op een bedrijf te Zegveld. Tijdens een eerder uitgevoerd oriënterend onderzoek bleek dat er grote verschillen zijn in het waterleverend vermogen van de bodem op dit bedrijf. Om die reden wordt geen gepaard onderzoek gedaan naar de invloed van de spleetbreedte. De bodem bestaat uit bosveen met een kleiige deklaag, variërend in dikte van 30 tot 60 cm.

Voor het onderzoek zijn tien reservoirbuizen gebruikt. Vijf met een filterspleetbreedte van 0,4 mm en vijf met een filterspleet van 0,8 mm breed. De tien buizen zijn op 17 augustus 1995 verspreid over het bedrijf geplaatst.

De bemonstering heeft in twee stappen plaatsgevonden:

1. Op 18 augustus, dus één dag (24 uur) na plaatsing.

2. Op 21 augustus, dus 4 dagen na het plaatsen van de buizen en circa 72 uur na de laatste keer water opgepompt te hebben.

Voorafgaand aan de bemonstering is eerst 1 liter water voorgespoeld. Bij de bemonstering is het water gefiltreerd met een 0,45 µm filter. Van het opgepompte water is in het veld de temperatuur, de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie met behulp van de Nitrachek bepaald.

Dit onderzoek levert 2 x 5 (eerste bemonstering) + 2 x 5 (tweede bemonstering) = 20 monsters op.

- 4.2.1.3 Onderzoek filterspleetbreedte 0,3 mm versus 0,4 mm
Deze experimenten zijn uitgevoerd op achttien bedrijven uit het Landelijk Meetnet Bodemkwaliteit (LMB) op veengrond.

Op ieder bedrijf is op één locatie op een afstand van circa 0,5 meter van elkaar een standaardbuis (0,4 mm filterspleetbreedte) en een alternatieve buis (filterspleetbreedte 0,3 mm) geplaatst. Na plaatsing van alle buizen zijn deze dezelfde dag nog leeggepompt om bij de bemonstering zoveel mogelijk 'ongestoord' water te verkrijgen. De plaatsingen zijn uitgevoerd in de periode 3 november 1995 tot en met 28 mei 1996.

De bemonstering vond één dag (24 uur) na installatie plaats. Voorafgaand aan de bemonstering is eerst 1 liter water voorgespoeld. Bij de bemonstering is het water gefiltreerd met behulp van een 0,45 µm filter. Het aantal gebruikte filters is genoteerd.

Uit iedere reservoirbuis zijn de volgende monsters genomen en geconserveerd:

- a. 1 flesje van 500 ml, aangezuurd met zwavelzuur tot pH 2 voor de analyse op NO₃, KjN, oP, tP, Na en K.
- b. 2 flesjes van 250 ml, aangezuurd met salpeterzuur voor de analyse van Zn en Ca.
- c. 1 fles van 500 ml, niet aangezuurd, voor de analyse van SO₄ en Cl.
- d. 1 fles van 250 ml, niet aangezuurd, voor de analyse van NH₄.

De aanzuring is gecontroleerd met een pH-indicatorstrook. In het veld zijn tevens de pH, EC en temperatuur van het water bepaald.

Dit onderzoek levert 2 x 18 = 36 monsters op.

4.2.2 *Laboratoriumwerk*

- 4.2.2.1 Monsters Zegveld (onderzoek filterspleetbreedte 0,8 mm versus standaardbreedte 0,4 mm)

Deze monsters zijn door het Water Laboratorium Oost op de volgende componenten geanalyseerd: NH₄, NO₃, KjN, oP, tP, Cl, K, Na, Ca, SO₄ en één metaal, namelijk Zn (zie ook Bijlage 1). Detectiegrenzen zijn niet gerapporteerd.

4.2.2.2 Monsters LMB-bedrijven (onderzoek filterspleetbreedte 0,3 mm versus standaardbreedte 0,4 mm)

Deze monsters zijn door het Water Laboratorium Oost geanalyseerd op: B, Be, Ca, Cl, Fe, KjN, Na, NH₄, NO₃, oP, tP, SO₄ en Zn (zie ook Bijlage 1). Detectiegrenzen zijn niet gerapporteerd.

4.2.3 *Dataverwerking*

4.2.3.1 Filterspleetbreedte 0,8 mm versus de standaardbreedte van 0,4 mm

De instroomsnelheid is berekend door de gemeten hoeveelheid instroming te delen door de verstreken tijd. Daarnaast is per parameter onderzocht of de buizen met een filterspleetbreedte van 0,8 mm duidelijk ($P < 5\%$) andere concentraties geven dan de buizen met een filterspleetbreedte van 0,4 mm. Ook is onderzocht of er een effect is van bemonsteringstijdstip. Dit is gedaan met de REML-procedure van Genstat.

Het bemonsteringstijdstip en de spleetbreedte zijn gemodelleerd als 'fixed effects'. Het putnummer als een 'random effect'. De REML-procedure houdt rekening met missende waarden. Door de REML-procedure worden F-probabiliteiten berekend. Deze F-probabiliteiten zijn in de tabellen 4.2 en 4.3 weergegeven. De gevonden concentraties zijn tevens in CFD's weergegeven met onderscheid tussen 0,4 en 0,8 mm spleetbreedte en de eerste en tweede bemonstering, alsmede de absolute en relatieve verschillen tussen die laatste twee (zie Bijlage 3). Voor meer toelichting zie Hoofdstuk 2.

4.2.3.2 Filterspleetbreedte 0,3 mm versus de standaardbreedte van 0,4 mm

Per bedrijf is per parameter het verschil tussen 0,3 mm en de standaard (0,4 mm) in de gemeten concentratie berekend. Vervolgens is met een tweezijdige t-toets onderzocht of het gemiddelde van de verschillen significant van nul afwijken ($P < 5\%$). Daarnaast zijn CFD's gemaakt van de gevonden concentraties en van de absolute en relatieve verschillen (zie Bijlage 4). Zie ook Hoofdstuk 2.

4.3 Resultaten en interpretatie

4.3.1 *Filterspleetbreedte 0,8 mm versus 0,4 mm*

4.3.1.1 Instroomsnelheid

De berekende instroomsnelheden varieerden van 0,16 tot 1,1 liter per uur (zie Tabel 4.1). Dit betekent dat het reservoir van de veenbuis met een inhoud van circa 1 liter na circa één tot zes uur gevuld is. Met de spleetbreedte van 0,4 mm was de gemiddelde instroomsnelheid 0,3 l/uur en met de spleetbreedte van 0,8 mm 0,6 l/uur. Het verschil is echter net niet significant ($P = 5,5\%$).

Tabel 4.1 Instroomsnelheid als functie van de filterspleetbreedte.

Buis	Filterspleetbreedte		Perceel	Instroomsnelheid (l/uur)
	(mm)			
1	0,4		13	0,25
2	0,4		12	0,23
3	0,4		3	0,39
4	0,4		17	0,49
5	0,4		10	0,16
6	0,8		9	0,59
7	0,8		5	0,39
8	0,8		4	1,12
9	0,8		2	0,16
10	0,8		16	0,87

Bij drie van de vijf buizen met een filterspleetbreedte van 0,8 mm bleek het water bij de eerste bemonstering door de grote troebelheid slechter te filtreren. Bij de tweede bemonstering was dit nog maar bij één van de vijf buizen het geval. De buizen met een filterspleetbreedte van 0,4 mm gaven geen problemen bij het filtreren van het water.

4.3.1.2

Waterkwaliteit

Verschillen door filterspleetbreedte

Significante verschillen tussen de buizen met de twee filterspleetbreedtes worden alleen gevonden voor NH₄ (zie Tabel 4.2; Bijlage 3 linksboven). Hierbij wordt een hogere concentratie gevonden in de 0,8 mm buizen. Significant wil zeggen dat de kans op toeval kleiner is dan 5%. KjN geeft minder grote en niet-significante verschillen te zien, wat wil zeggen dat er meer organisch N is bij 0,4 mm buizen.

Tabel 4.2 Gemiddelde concentraties bij bemonstering met filterspleetbreedtes 0,4 mm en 0,8 mm, gecombineerd voor de twee bemonstersdagen, met de absolute en relatieve verschillen¹ (na logtransformatie) en de significantie P(%).

Parameter	Filterspleetbreedte		Verschil (0,8 mm minus 0,4 mm)			
	0,4 mm	0,8 mm	absoluut	P(%)	relatief(%)	P(%)
Ca	179	180	-10	90	3	93
Cl	58	58	0,8	95	7	80
EC	1132	1065	-67	76	-3	87
Fe	1,1	2,1	1,1	10	60	22
K	4,2	3,7	-0,5	63	-7	77
KjN	9,3	11,7	2,6	12	25	16
Na	43	37	-5	71	-9	77
NH ₄	5,4	10,1	4,8	3	88	4
NO ₃	0,3	0,3	0		0	
oP	0,47	0,24	-0,25	15	-71	19
pH	6,4	6,3	-0,1	33	-2	33
SO ₄	408	385	-34	89	-31	67
tP	1,4	1,5	0,1	71	-10	78
Zn	16	21	5	53	17	77

¹ Door ontbrekende waarnemingen kunnen de in Tabel 4.2 weergegeven verschillen in de kolommen 'absoluut' en 'relatief' niet direct uit de kolommen '0,4 mm' en '0,8 mm' herleid worden.

Bij de interpretatie van de CFD voor NH₄ (zie Bijlage 3) dient gerealiseerd te worden dat het bij deze CFD met de concentraties bij een filterspleetbreedte 0,4 en 0,8 mm niet om gepaarde waarnemingen gaat. Daarom geeft deze CFD geen bevestiging voor een werkelijk significant verschil tussen de spleetbreedtes voor NH₄. Het relatieve verschil is > 5%. Er is geen NH₄-norm voor grondwater. De gemeten concentraties liggen op het niveau van normen voor oppervlaktewater. Daarom beschouwen we het gevonden verschil als relevant.

Verschillen door bemonstering op een andere dag

Door het probleem met het filtreren van het water zijn er van dag 1 slechts twee monsters uit de 0,8 mm buizen en van dag 2 vier monsters uit de 0,8 mm buizen geanalyseerd op Na, Ca, Fe en SO₄.

Een significant verschil tussen bemonsteringstijdstippen wordt gevonden voor NH₄ en in mindere mate voor oP (allebei de tweede dag hogere concentraties), zie Tabel 4.3. De overige gevonden verschillen zijn niet significant. Door het onderzoek naar meerdere parameters is de kans op toeval groter dan aangegeven in Tabel 4.3. De CFD's voor NH₄ en oP in Bijlage 3 bevestigen echter het beeld dat NH₄ en oP beïnvloed worden door het bemonsteringstijdstip. Het verschil voor NH₄ beschouwen we bovendien als relevant.

Tabel 4.3 Gemiddelde concentraties bij bemonstering op dag 1 en dag 2, gecombineerd voor de filterspleetbreedtes 0,4 mm en 0,8 mm, met de absolute en relatieve verschillen¹ en de significantie P(%).

Parameter	Bemonstering		Verschil (Dag 2 minus Dag1)			
	Dag 1	Dag 2	absoluut	P(%)	relatief(%)	P(%)
Ca	182	177	5,3	40	1	73
Cl	56	59	1,8	10	3	13
EC	1092	1105	12	78	1	82
Fe	1,7	1,4	-0,4	55	2	96
K	4,1	3,8	-0,2	30	-3	48
KjN	9,8	10,9	0,73	23	8	28
Na	41	41	0	99	0	95
NH ₄	7,0	8,2	0,75	3	13	0,3
NO ₃	0,3	0,3	0		0	
oP	0,25	0,45	0,22	8	87	4
pH	6,4	6,3	-0,1	19	-1	23
SO ₄	493	327	-132	35	-5	74
tP	1,4	1,5	0	97	-10	63
Zn	25	12	-14	13	-55	9

¹ Door ontbrekende waarnemingen kunnen de in Tabel 4.3 weergegeven verschillen in de kolommen 'absoluut' en 'relatief' niet direct uit de kolommen 'Dag 1' en 'Dag 2' herleid worden.

4.3.2 Filterspleetbreedte 0,3 mm versus 0,4 mm

4.3.2.1 Instroomsnelheid

Gegevens over de instroomsnelheden zijn niet meer te achterhalen.

4.3.2.2 Waterkwaliteit

Alleen voor NO_3 is een statistisch significant relatief verschil vast te stellen tussen monsters die verzameld zijn met een reservoirbuis met filterspleetbreedtes van 0,3 en 0,4 mm (zie Tabel 4.4). Dit wordt ook bevestigd door de CFD voor NO_3 in Bijlage 4. De NO_3 -concentratie is hoger dan verwacht bij bemonstering op veengrond (vergelijk met Tabel 4.3). Daarnaast wordt er ook geen verschil in NO_3 -concentratie verwacht tussen spleetbreedtes. Het is daarom moeilijk om een verklaring te geven voor het gevonden verschil. Mogelijk is nitrificatie van gereduceerd stikstof opgetreden en is dit proces bij een spleetbreedte van 0,4 mm sterker dan bij 0,3 mm.

Tabel 4.4 Gemiddelde concentraties bij bemonstering met filterspleetbreedtes 0,4 mm en 0,3 mm, met de absolute en relatieve verschillen en de significantie P(%).

Parameter	Filterspleet-breedte		Verschil (0,3 mm minus 0,4 mm)			
	0,4 mm	0,3 mm	absoluut	P(%)	relatief(%)	P(%)
B	205	192	-12,8	35	-6,43	20
Be	12,5	8,33	4,17	34	-40,00	72
Ca	133	119	-13,5	10	-10,73	68
Cl	179	175	-3,86	76	-2,19	7
Fe	2,48	3,27	0,79	61	27,6	26
K	18,8	21,1	2,33	18	11,7	44
kJN	8,48	8,65	0,17	75	2,0	42
Na	120	123	2,6	82	2,14	88
NH_4	7,09	7,47	0,38	59	5,2	93
NO_3	13,0	9,19	-3,78	10	-34,1	1,6
oP	0,34	0,29	-0,047	66	-15,0	45
SO_4	283	266	-17,7	91	-6,42	19
tP	0,68	0,53	-0,15	36	-25,1	99
Zn	8,36	9,53	1,17	72	13,0	49

4.4 Conclusies

Er zijn duidelijke aanwijzingen dat NH_4 zal toenemen bij verbreding van de filterspleetbreedte van 0,4 mm naar 0,8 mm. Er is een zwakke aanwijzing dat NO_3 zal afnemen door een vernauwing van de filterspleetbreedte van 0,4 mm naar 0,3 mm.

Er is een duidelijke aanwijzing dat NH_4 zal toenemen bij herhaling van de bemonstering drie dagen na de eerste bemonstering.

Op basis van dit onderzoek is ervoor gekozen om te blijven werken met een filterspleetbreedte van 0,4 mm, de standaard waarmee in de winter van 1995/1996 de reguliere LMM-bemonsteringen in het veen zijn gestart. De filterspleetbreedte van 0,8 mm is om praktische redenen afgevallen (wel het gewenste hogere debiet, maar te veel troebel water). Het onderzoek gaf geen aanleiding om over te stappen op een kleinere filterspleetbreedte (0,3 mm).

5 Toepassing van een kraag bij de grondwaterbemonstering op zandgrond

5.1 Inleiding

5.1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is het effect op de waterkwaliteit vast te stellen van het gebruik van een kraag bij boringen ten behoeve van grondwaterbemonsteringen.

5.1.2 De huidige LMM-procedure en de toenmalige overwegingen

Voor de grondwaterbemonstering in het meetnet boort men met een edelmanboor tot circa 0,75 meter onder de grondwaterstand. Hierna wordt er een filterlans geplaatst. Na het boren van de eerste 0,3 meter (net onder de bouwvoor) plaatst men eerst een kraag ($\text{Ø}_{\text{buiten}} = 0,10$ meter; lengte 0,50 meter) in het boorgat voordat er verder wordt geboord. Dit wordt de openboorgatmethode genoemd.



Figuur 5.1 Toepassing van een kraag (de blauwe buis) tijdens het boren

Tot 1997 werd er geen kraag geplaatst. Door het voormalige Staring Centrum (tegenwoordig Alterra) werd met een kraag gewerkt om inval van nutriëntrijker bouwvoormateriaal in het boorgat te voorkomen. Om die reden is destijds besloten om vanaf 1997 ook in het LMM met een kraag te gaan werken.

De te beantwoorden vraag is of het gebruik van een kraag van invloed is op de te meten grondwaterkwaliteit en of er door het invoeren van dit gebruik sprake kan zijn van een trendbreuk in de meetreeks. Dit is in oktober 1996 onderzocht.

5.1.3 *Fysisch-chemische achtergronden*

Voor de grondwaterbemonstering wordt een gat geboord tot circa 0,75 meter onder de grondwaterspiegel. In dit gat wordt een filterlans gestoken, met een filter van 0,5 meter. Er staat dus circa 0,25 meter water boven het filter. Na het oppompen van een bepaald spoelvolumen wordt de bemonstering uitgevoerd. Door het boren kan grond, maar bijvoorbeeld ook (kunst)mest vanaf maaiveld in het boorgat vallen. Dit wordt ook wel *naval* genoemd. Naval kan de te meten waterkwaliteit beïnvloeden. Door het plaatsen van een kraag kunnen dit soort verstoringen voorkomen worden. Als er een verstoring vanaf het maaiveld optreedt, zal dit naar verwachting leiden tot de vaststelling van hogere concentraties. De variatie van de waterkwaliteit tussen monsterpunten is hoog, waardoor een verstoring lastig te detecteren kan zijn. Door de genoemde verstoring worden meer uitschieters verwacht in de monsterserie zonder kraag dan in de monsterserie met kraag. De verwachting is dat dit vooral zal optreden met stoffen die goed absorberen aan bodemdeeltjes en organische stof, zoals NH_4 , op en zware metalen.

5.1.4 *Opzet van het onderzoek*

Grondwater wordt bemonsterd via een boorgat dat geboord is met of zonder gebruik van een kraag. Het verschil in waterkwaliteit wordt onderzocht.

5.2 **Uitvoering**

5.2.1 *Veldwerk*

In oktober 1996 is op locatie De Marke (zandgrond) de bovenste meter van het grondwater bemonsterd. De monsterpunten zijn per perceel opnieuw genummerd. Op 94 locaties met een oneven nummer is een kraag gebruikt bij het boren en op 82 locaties met een even nummer is geen kraag gebruikt. Met uitzondering van de filtratie van het water is de bemonstering uitgevoerd volgens de standaardprocedure in het LMM (Protocol LBG/017/00). De watermonsters zijn echter niet gefiltreerd. Dit was de reguliere grondwaterbemonsteringspraktijk op De Marke op dat moment, waar met een zeer groot aantal monsterpunten werd gewerkt en de kosten anders te hoog zouden worden. Op De Marke wordt vooral de nitraatuitspoeling onderzocht. Filtratie wordt voor de bepaling van nitraat ook niet noodzakelijk geacht. Het is aannemelijk dat de effecten van verontreiniging door bouwvoormateriaal duidelijker worden gevonden als er niet wordt gefiltreerd. Na de monsternamen zijn de monsters koel en donker vervoerd naar het analyselaboratorium in Bilthoven.

5.2.2 Laboratoriumwerk

De watermonsters zijn geanalyseerd op Ca, Cl, DOC, K, Mg, Na, NH₄, NO₃, oP en SO₄ (zie ook Bijlage 1). Er zijn geen detectielimieten gerapporteerd.

5.2.3 Dataverwerking

De watermonsters met en zonder kraag zijn niet gepaard verkregen, daarom kunnen ook geen gepaarde verschillen worden berekend. Daarom is met een ANOVA onderzocht of de gemiddelde concentratie van de monsters met kraag duidelijk ($P < 5\%$) verschilt van de gemiddelde concentratie van de monsters die zonder kraag zijn verzameld. Het verschil in relatieve concentratie is ook met een ANOVA onderzocht door de individuele concentraties logaritmisch te transformeren. Het verschil van twee logaritmische concentraties is de logaritme van hun verhouding. Een logaritmische transformatie heeft ook het effect dat uitschieters of uitbijters verdwijnen. Daarnaast zijn voor iedere parameter de concentraties van de series met en zonder kraag in een cumulatief frequentiediagram (CFD) weergegeven. Zie voor meer toelichting Hoofdstuk 2.

5.3 Resultaten en interpretatie

De relatieve verschillen (na logtransformatie) zijn voor geen van de onderzochte parameters significant (zie Tabel 5.1). De absolute verschillen zijn alleen voor oP significant. Er wordt een lagere concentratie gevonden met kraag dan zonder kraag. Het absolute verschil is echter klein vergeleken met de tP-norm voor grondwater op zandgrond (zie Bijlage 1). Dit kleine verschil wordt door uitschieters veroorzaakt. Dit is zichtbaar in de CFD in Bijlage 5. Naval kan de oorzaak zijn.

Tabel 5.1 Gemiddelde concentratie in grondwatermonsters die zijn genomen met en zonder gebruik van een kraag bij de boring, met het gemiddelde absolute en relatieve verschil (na logtransformatie) en de bijbehorende significantie P(%).

Parameter	Gemiddelde concentratie		Verskil (zonder kraag minus met kraag)			
	Met kraag	Zonder kraag	Absoluut	P(%)	Relatief % (log) zonder/met	P(%)
Ca	82,7	88,4	5,6	45	11,1	36
Cl	19,0	18,9	-0,03	98	-3,0	68
DOC	5,93	6,66	0,73	39	3,8	75
K	20,7	19,9	-0,85	71	-8,2	53
Mg	11,9	11,4	-0,44	66	-0,5	96
Na	9,47	9,51	0,044	94	0,8	88
NH ₄	0,059	0,060	0,0011	95	15,9	61
NO ₃	29,8	30,2	0,4	92	-1,9	96
oP	0,013	0,024	0,01	3,4	14,4	54
SO ₄	51,7	55,2	3,5	49	0,7	92

5.4 Conclusies

Er zijn aanwijzingen dat zonder het gebruik van een kraag bij boringen ten behoeve van grondwaterbemonsteringen de concentraties op uitschieters geven. Verschillen in grondwaterkwaliteit tussen boringen met en zonder kraag zijn voor de andere onderzochte parameters niet vastgesteld. De kans op een trendbreuk door het invoeren van het gebruik van een kraag is daarom verwaarloosbaar.

6 Invloed uitstel van conservering op de kwaliteit van grondwatermonsters

6.1 Inleiding

6.1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is na te gaan of het moment van conservering van het grondwater (filtreren, verdelen over flessen en aanzuren) van invloed is op de gemeten chemische kwaliteit van dat water.

6.1.2 De LMM-procedure en de overwegingen

In het veld wordt het bemonsterde grondwater na filtratie over flessen verdeeld en aangezuurd tot pH 2. Het water wordt aangezuurd om te voorkomen dat er processen optreden waardoor andere concentraties zouden worden gemeten dan die in het grondwater voorkomen. Om te verhinderen dat al in het grondwater aanwezige deeltjes door het aanzuren zouden oplossen of stoffen die gebonden zijn aan bodemdeeltjes resorberen (waardoor hogere concentraties worden gemeten dan die in het grondwater voorkomen), wordt het water eerst gefiltreerd. De Nederlandse norm voor grondwaterbemonstering (NEN-EN-ISO, 2012) schrijft voor om zo snel mogelijk (dus in het veld) te filtreren en na het filtreren direct aan te zuren. De LMM filtratie- en aanzuurprocedure sluit aan bij deze norm en de werkwijze is beschreven in RIVM-werkvoorschrift BW-W-015. Zie verder bij Fysisch-chemische achtergronden (paragraaf 6.1.3).



Figuur 6.1 Aanzuring van de grondwatermonsters in het veld als onderdeel van de conservering (= filtreren en aanzuren)

Het filtreren is een tijdrovende handeling. In het watermonster kunnen deeltjes zitten die het filter verstoppen. Hierdoor loopt het grondwater

langzamer door het filter, waardoor het één of meerdere malen vervangen moet worden. Tijdens deze filterwisseling en de verdeling over de flessen kan verontreiniging van de watermonsters optreden, bijvoorbeeld doordat stof inwaait. Ook het aanzuren in het veld kost aandacht en tijd. De kans op verontreiniging en de kans dat verkeerd wordt aangezuurd, is kleiner indien de conservering niet in het veld, maar in het laboratorium wordt uitgevoerd. Ook neemt de filtratie dan minder tijd in beslag doordat eventuele deeltjes zijn bezonken.

Daarom is in 1999 onderzocht wat de invloed is van uitstel van conservering van grondwatermonsters op de gemeten waterkwaliteit.

Overigens zijn de procedures voor filtratie en aanzuring tegenwoordig anders. Zo is de filterhouder met filterpapier dat tussendoor steeds vervangen moest worden, ingeruild voor een wegwerpfILTER met minder kans op verontreiniging (zie hoofdstuk 11 over effecten van filtertypen). Bovendien worden de monsterflessen vanaf de winterprogramma's van 2010/2011 al voorzien van zuur voordat men het veld in gaat.

6.1.3 *Fysisch-chemische achtergronden*

Deeltjes kunnen na de monsternamen in het grondwatermonster worden gevormd. Hiervoor zijn een aantal mechanismen bekend. Doordat zuurstof in contact komt met het watermonster kunnen Fe en Mn coaguleren (deeltjes vormen) en samen met zware metalen en andere stoffen precipiteren (bezinken). Door contact met de atmosfeer kan ook koolzuur ontwijken, waardoor de pH stijgt en kalk met zware metalen kan precipiteren. Door het contact met atmosferische zuurstof kunnen tevens opgeloste organische stoffen (DOC) en NH_4 oxideren, waarbij NO_3 vrijkomt.

In het grondwater zijn de concentraties aan zware metalen (met uitzondering van As) meestal hoger bij zure aerobe omstandigheden. Onder anaerobe en natte omstandigheden is de pH meestal hoger, waardoor zware metalen minder oplossen. Nattere bodems in Nederland hebben vaak meer fijnere deeltjes (lutum) en/of meer organische stof waaraan zware metalen beter adsorberen.

Door bovenstaande processen verwachten we dat de invloed van filtreren in geval van zure aerobe omstandigheden gering zal zijn. De voornaamste oorzaak voor verandering van de chemische kwaliteit van het watermonster, indien niet direct wordt gefiltreerd en aangezuurd, wordt verondersteld te komen door oxidatie en vervolgens precipitatie van Fe en Mg en co-precipitatie van andere stoffen. Het grootste effect wordt daarom verwacht bij grondwatermonsters afkomstig van natte gronden waar anaeroob grondwater wordt gevonden.

6.1.4 *Globale opzet van het onderzoek*

Het effect van het filteren-/aanzuurtijdstip na monsternamen op de chemische samenstelling van het watermonster is onderzocht. Daarvoor zijn watermonsters geconserveerd op drie verschillende momenten, (1) in het veld, (2) direct na aankomst in het laboratorium en (3) een week na aankomst in het laboratorium. De watermonsters zijn vervolgens chemisch geanalyseerd en de chemische analysegegevens zijn vergeleken. Gelet op de hiervoor beschreven processen, is daarbij

onderscheid gemaakt tussen monsters met lage en hoge ijzerconcentraties. Het veld- en laboratoriumwerk heeft plaatsgevonden van juli tot en met september 1999.

6.2 Uitvoering

6.2.1

Veldwerk

Op achttien bedrijven in de zandregio, die deelnemen aan het Basismeetnet van het LMM, is per bedrijf bij één van de in totaal zestien putten (boorgaten) een extra bemonstering uitgevoerd. Na het oppompen van het grondwater ten behoeve van de standaardbemonstering, zijn bij deze put nog drie monsters genomen, te weten 'VELD', 'LAB' en 'LAB-1'. De volgorde waarin de monsters 'VELD', 'LAB' en 'LAB-1' zijn genomen, wisselt zodanig dat elke volgorde evenveel voorkomt en is van tevoren vastgelegd.

Monster 'VELD' is steeds geconserveerd conform de toenmalige standaardprocedure (SOP LBG/424/00). Dit wil zeggen dat het grondwater in het veld direct is gefiltreerd, verdeeld over zes flessen en, indien aangegeven, is aangezuurd. De zes flessen zijn de volgende:

1. 250 ml PE fles voor de bepaling van KjN en andere parameters.
2. 100 ml glazen fles voor de DOC-bepaling.
3. 100 ml PE fles voor de Cl en SO₄-bepaling.
4. 100 ml PE fles voor de tP-bepaling.
5. 100 ml PE fles voor de bepaling van Mg en andere parameters.
6. 100 ml PE fles voor de bepaling van Cd en andere parameters.

De flessen 1 en 2 zijn met zwavelzuur aangezuurd en de flessen 4, 5 en 6 met salpeterzuur tot pH 2. Dit laatste is vastgesteld met een pH-indicatorstrook.

De monsters 'LAB' en 'LAB-1' zijn niet in het veld geconserveerd. Samen met het monster 'VELD' zijn deze in een koelbox opgeslagen en dezelfde dag vóór 16.00 uur bij een koeriersdienst aangeboden. Hierdoor konden de monsters de volgende dag bij het RIVM zijn.

6.2.2

Laboratoriumwerk

Bij aankomst van de koelbox bij het RIVM is direct de inhoud gecontroleerd en zijn de monsters ingeboekt. Monster 'LAB' is direct gefiltreerd, verdeeld over de zes flessen en aangezuurd zoals beschreven bij het monster VELD. Het monster 'LAB-1' is gedurende één week koel en donker bewaard en vervolgens ook volgens dezelfde procedure voor filtreren en aanzuren verwerkt. Na de conservering zijn alle watermonsters binnen de houdbaarheidstermijn (vanaf conservering) geanalyseerd op: As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, DOC, Fe, K, KjN, Mg, Na, NH₄, Ni, NO₃, Pb, oP, tP, SO₄ en Zn (zie Bijlage 1). Detectielimieten zijn niet gerapporteerd.

6.2.3

Dataverwerking

De analyseresultaten van alle monsters zijn in twee groepen verdeeld. We onderscheiden monsters met een ijzerconcentratie van meer dan 1 mg/l, aangeduid met Fe > 1 mg/l en monsters met een ijzerconcentratie van minder dan 1 mg/l, aangeduid met Fe < 1 mg/l.

Vervolgens is van elke parameter nagegaan of de concentratie in de groep Fe > 1 mg/l monsters hoger (+), lager (-) of niet verschilt (0) van die in de groep Fe < 1 mg/l monsters.

Daarnaast is van iedere parameter en voor beide groepen (Fe > 1 mg/l en Fe < 1 mg/l) onderzocht of de concentratie door het later aanzuren (na een dag en een week) toeneemt (+), afneemt (-) of gelijk blijft (0).

De beoordeling of concentraties hoger, lager, gelijk respectievelijk toe- of afnemen is visueel gedaan.

6.3 Resultaten en interpretatie

De analyseresultaten zijn in tabellen per component en voor alle achttien bedrijven samengevat in Bijlage 6. Tabel 6.1 geeft weer of componenten in hogere of lagere concentraties vóórkomen en de veranderingen daarin door later te conserveren, beide als functie van de ijzerconcentratie.

Op vier van de achttien bedrijven blijkt de ijzerconcentratie in het grondwater > 1 mg/l te zijn (zie Bijlage 6).

As, KjN en NH₄ komen in hogere concentraties voor in de monsters met Fe >1 mg/l (Tabel 6.1). Cd, Cr, Cu, NO₃ en Pb komen in lagere concentraties voor in de monsters met Fe >1 mg/l. Voor Ni en Zn is dat iets minder duidelijk zichtbaar.

Van stoffen die bij verhoogde ijzerconcentraties (Fe >1 mg/l) verhoogd voorkomen (zie Tabel 6.1, eerste kolom +) wordt verwacht dat de concentraties zullen afnemen door later te filtreren en aan te zuren. Dit wordt ook gevonden voor As en KjN. Ook de concentraties aan oP en tP en aan Zn nemen af door later te filtreren en aan te zuren in de monsters met Fe >1 mg/l. Omdat de andere zware metalen in de monsters met Fe >1 mg/l nauwelijks voorkomen, kan er geen afname worden gevonden. De NH₄-concentratie neemt niet duidelijk af.

Stoffen die bij lagere ijzerconcentraties (Fe <1 mg/l) in verhoogde concentratie voorkomen (eerste kolom -) zullen volgens verwachting niet beïnvloed worden door later filtreren en aanzuren. Geen of een verwaarloosbare afname wordt bij deze monsters gevonden voor Cd, Cu, Pb, Ni en Zn.

Tabel 6.1 Vergelijking van stofconcentraties van monsters met ijzerconcentraties Fe >1 mg/l en Fe <1 mg/l (voorkomen) en veranderingen in stofconcentraties door later te filtreren en aan te zuren per ijzerconcentratiegroep.

Component	Voorkomen*	Verandering#	
	Fe >1 t.o.v. Fe <1 mg/l	in Fe < 1 mg/l	in Fe >1 mg/l
As	+	0	-
Ca	0	0	0
Cd	-	0	0
Cl	0	0	0
Cr	-	-/0	0
Cu	-	0	0
DOC	0	0	-/0
Fe		-	-
K	0	0	0
KjN	+	0	-
Mg	0	0	0
Na	0	0	0
NH ₄	+	0	-/0
Ni	-/0	0	0
NO ₃	-	0	0
Pb	-	0	0
oP	0	0	-
tP	0	0	-
SO ₄	0	0	-/0
Zn	-/0	-/0	-

* Codering voorkomen: +/-/0 = komt in hogere/lagere/gelijke concentraties voor in de monsters met Fe >1 mg/l, vergeleken met de monsters met Fe <1 mg/l

Codering verandering: +/-/0 = concentratie neemt toe/af/blijft gelijk

6.4 Conclusies

Door niet in het veld, maar later in het laboratorium te filtreren en aan te zuren wordt nooit een toename van stofconcentraties gevonden. Door later te conserveren nemen stofconcentraties in ijzerrijk grondwater wel af. Dit betreft As, Fe, KjN, oP, tP en Zn. Andere zware metalen kwamen nauwelijks voor in ijzerhoudend grondwater, zodat een eventuele afname niet vastgesteld kan worden. In ijzerarm grondwater wordt toch nog een afname van Fe gevonden, terwijl de overige stoffen nauwelijks of niet duidelijk afnemen.

Filtreren en aanzuren in het veld is een tijdrovende handeling waarbij ook kans op contaminatie of fouten bestaat. Als het conserveren wordt uitgesteld tot later in het laboratorium, blijkt echter dat in sommige gevallen concentraties afnemen. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door contact met de atmosfeer. Conservering in het veld is dus noodzakelijk om veranderingen in de waterkwaliteit zo veel mogelijk te beperken. Tegenwoordig is die procedure ook vereenvoudigd door vooraf zuur aan de flesjes toe te voegen en wegwerpfilters te gebruiken.

7 Bemonsterings- en vochtextractiemethoden en de gevonden kwaliteit van bodemvocht

7.1 Inleiding

7.1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is de invloed van bodembemonsterings- en vochtextractietechnieken op de gevonden concentraties te verkennen.

7.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen

Wanneer het grondwater zich op een diepte van meer dan vijf meter beneden maaiveld bevindt, kan het niet meer op de gebruikelijke wijze worden bemonsterd. Dit komt vaak voor in de Lössregio. In dergelijke gevallen wordt water bemonsterd uit de hangwaterzone (ook wel de water onverzadigde zone genoemd), die zich boven de grondwaterspiegel bevindt. Dit wordt een bodemvochtbemonstering genoemd. De bodemvochtbemonstering bestaat uit twee stappen. Eerst (1) wordt een monster uit de bodem genomen en vervolgens (2) wordt uit dit bodemmonster vocht onttrokken. Dit wordt in het vervolg respectievelijk de *bodembemonstering* en de *vochtextractie* genoemd. In het LMM worden sinds 1999 met een edelmanboor bodemmonsters genomen over een traject van circa 1,5 meter vanaf 1,5 meter beneden het maaiveld (-mv). Het bemonsteringstraject loopt dus van 1,5 tot 3 meter -mv (tot 1999 was dit 1,0 tot 3 meter). Het bodemvocht uit deze bodemmonsters wordt via centrifugeren verzameld en vervolgens geanalyseerd.

Er zijn ook andere bodembemonsterings- en vochtextractiemethoden in gebruik, bijvoorbeeld bij provincies. In het Bodemvochtmeetnet in Mergelland van de provincie Limburg worden bodemmonsters met een lengte van circa 0,1 meter gestoken op een diepte van 1,3-1,4 meter -mv. De bodemmonsters van de provincie Limburg worden in het laboratorium geschud met water. Tevens wordt het veldvochtgehalte van de bodemmonsters bepaald. Concentraties die in het schudwater zijn gemeten, worden teruggerekend naar bodemvochtconcentraties middels de verhouding tussen de hoeveelheid toegevoegd water en het aanwezige bodemvocht. De schudmethode, die door de provincie Limburg wordt gebruikt, is gebaseerd op een methode die door CSO en de Universiteit Utrecht is beschreven (Busink en Kleijn, 1993; Mak *et al.*, 1999, blz. 53; Kleijn, 1988).

Kennis van de invloed van de bodembemonsterings- en vochtextractietechnieken op de gemeten bodemvocht kwaliteit is nodig om de resultaten van verschillende meetnetten te kunnen vergelijken. De hier gerapporteerde onderzoeken zijn uitgevoerd in de jaren 1999 tot en met 2004.

7.1.3 Fysisch-chemische achtergronden

7.1.3.1 Guts versus edelmanboor

Een bodembemonstering kan met een guts of met een edelmanboor worden uitgevoerd. Na het slaan van een guts wordt het bodemmateriaal aan de open zijkant en aan het uiteinde verwijderd,

omdat dit mogelijk van andere dieptes afkomstig is. De rest van het bodemmateriaal wordt verzameld. Bij de monsternamen met een edelmanboor wordt het gat eerst schoongeboord voordat een volgend bodemmonster wordt genomen. Uit het middelste deel van het bodemmonster worden submonsters verzameld. De kans op aanwezigheid van materiaal uit andere lagen in het submonster is, door mogelijke navolging in het geboorde gat, groter dan bij het gebruik van een guts. Het gebruik van een guts vereist echter een grotere fysieke inspanning en kost ook meer tijd.

7.1.3.2 Bemonsteringstraject

Het bemonsteringstraject waarin de bodemmonsters worden verzameld, speelt een belangrijke rol. Concentraties van stoffen zullen namelijk met de diepte veranderen doordat planten de stof opnemen en ook door binding aan de bodem of chemische processen. De verandering met de diepte is niet op iedere locatie hetzelfde.

Het bemonsteringstraject in het LMM is in 1999 aangepast van 1,0-3,0 meter -mv naar 1,5-3,0 meter -mv omdat vocht, op een diepte tussen 1,0 en 1,5 meter -mv, mogelijk nog steeds door planten kan worden gebruikt. In het LMM willen we echter de kwaliteit van het uitspoelingswater bepalen. Indien het gemiddeld jaarlijkse neerslagoverschot 0,25 meter is en het vochtgehalte 15-20% bedraagt, dan zal dit neerslagoverschot zich over een diepte van circa 1,5 m in de bodem verspreiden. Daarom is gekozen voor het huidige traject van 1,5-3,0 meter.

De provincie Limburg bemonstert een beduidend korter traject (tussen 1,3-1,4 meter) dan het LMM. Busink en Kleijn (1992, blz. 154) concludeerde op basis van onderzoek dat voor een schatting van de gemiddelde NO₃-concentratie op een locatie in geval van een steeklengte van 0,10 meter vier tot zes keer per jaar bemonsterd moest worden. Indien slechts een deel van het jaarlijkse neerslagoverschot wordt bemonsterd, wat te verwachten is bij een traject van 0,1 meter, zal er dus meer variatie worden gevonden dan bij bemonstering van het gehele neerslagoverschot. De bemonstering van een groter traject impliceert dat er meer wordt gemengd, waardoor de variaties kleiner zullen zijn. Het praktische voordeel van een korter traject is wel dat op meer plaatsen een bodemmonster kan worden verzameld. Doordat soms ondiep mergel of andere afzettingen voorkomen is een bodemmonster van 1,5-3,0 meter -mv namelijk niet altijd mogelijk. De keuze van het bemonsteringstraject hangt samen met de ruimtelijke schaal waarover men uitspraken wil doen, de bemonsteringsintensiteit en de ruimtelijke variabiliteit.

7.1.3.3 Vochtextractie

Vochtextractie wordt in het laboratorium uitgevoerd door het bodemmonster te centrifugeren of door het te schudden met toegevoegd water. Door schudden zullen bodemaggregaten meer worden verstoord, waardoor meer immobiel vocht wordt bemonsterd dat aanwezig is in kleinere poriën. Door centrifugeren zal minder immobiel vocht worden onttrokken. Het vocht in kleinere poriën is ouder en kan daarom een andere chemische samenstelling hebben (Fraters en Boumans, 2015). Het is voor te stellen, voor een conservatieve stof als

CI, dat daardoor het ene jaar de schudmethode hogere concentraties levert en het andere jaar lagere concentraties dan de centrifugemethode. Kleinere poriën bestaan mogelijk ook uit ander materiaal dan grotere. We verwachten dat vocht in kleinere poriën meer in contact staat met klei en organische stof. In kleinere poriën treedt mogelijk meer denitrificatie op, waardoor de NO_3 -concentratie die met schudmethoden wordt bepaald mogelijk lager is. Voor stoffen die adsorberen, zoals NH_4 en andere kationen, verwachten we dat de concentratie in kleinere poriën hoger zal zijn. Daarnaast kan in lössgronden anionexclusie mogelijk een rol spelen. De afstoting van negatief geladen ionen door de negatief geladen kleideeltjes leidt er toe dat het deel van het bodemvocht dat vlak bij de poriewand zit geen of veel minder anionen bevat. Dit vocht is min of meer immobiel, waardoor bij centrifugeren, in geval van anionexclusie, lagere anionconcentraties worden verwacht dan bij schudden.



Figuur 7.1 Vochtextractie door het centrifugeren van bodemmonsters

Verhagen en Diederik (1991) hebben aangetoond dat de toegepaste vochtextractiemethode invloed heeft op de gemeten concentratie. Globaal blijkt uit dit onderzoek dat de schudmethode gemiddeld hogere concentraties te zien geeft dan de centrifugemethode. Westerdijk (1999) rapporteert een vergelijkend onderzoek tussen drie schudmethoden: de methode die gebruikt wordt in het MilieuMeetnet van Zuid-Limburg (MM), de volumetrische methode van BLGG en de gewichtsmethode van SANS. Bij de MM-methode wordt aan 100 g veldvochtige grond negen keer de hoeveelheid van het vochtgehalte aan demi-water toegevoegd. Twee milliliter vloeistof wordt teruggewonnen door te centrifugeren en vervolgens geanalyseerd. Het analyseresultaat wordt met het gemeten vochtgehalte aan 50-60 g grond (16 uur bij 105 °C) omgerekend naar de bodemvochtconcentratie. Bij de BLGG-methode wordt 50 ml veldvochtige grond gemengd met 100 ml 0,01 N calciumchloride, en wordt het N-gehalte bepaald. Omrekening vindt plaats op basis van het geschatte volumegewicht. Bij de SANS-methode wordt aan 20 g

veldvochtige grond 0,01 N calciumchloride toegevoegd. Omrekening vindt plaats op basis van het gemeten vochtgehalte aan 20 g grond. De relatie tussen de BGG- en MM-methode was het sterkst. Het berekende N-gehalte in de bodem was het laagst bij de MM-methode en het hoogst bij de SANS-methode.

7.1.4 *Opzet van het onderzoek*

Het onderzoek valt in drie delen uiteen. Onderzocht zijn de verschillen tussen bodemvochtconcentraties die verkregen zijn met twee bodembemonsteringsmethoden (guts versus edelmanboor). Voor beide methoden zijn het bemonsteringstraject en de vochtextractiemethode gelijk gehouden. Daarnaast is in twee afzonderlijke perioden onderzocht wat de invloed is van het bemonsteringstraject op de bodemvochtconcentratie. Hiervoor is de bodembemonstering met de edelmanboor uitgevoerd en de vochtextractie middels centrifugeren. Tot slot zijn bodemvochtconcentraties van verschillende vochtextractiemethoden (verschillende schudmethoden versus centrifugeren) vergeleken.

7.2 **Uitvoering**

De toegepaste bodembemonsterings- en vochtextractiemethoden zijn, met uitleg, samengevat in Bijlage 7.

7.2.1 *Veldwerk*

7.2.1.1 Guts versus edelmanboor

In de periode 19 oktober tot en met 1 november 1999 zijn er op een melkveehouderijbedrijf op lössgrond op 24 locaties bodemboringen met een guts en een edelmanboor uitgevoerd. Deze methoden zijn beschreven in Bijlage 7, onder 'Onderzoek Guts versus edelmanboor'. De 24 locaties liggen verspreid over het bedrijf. Het bemonsteringstraject is 1,0-3,0 meter -mv. Nadat de bemonstering met de guts is uitgevoerd, is op een afstand van 0,5 tot maximaal 1 meter een bemonstering met de edelmanboor uitgevoerd. Per methode zijn dus 24 monsters beschikbaar voor vergelijking. De bodemmonsters zijn in een koelbox opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium.

7.2.1.2 Bemonsteringstraject

Periode 1

In de periode 18 september tot en met 26 september 2000 zijn bij een melkveebedrijf op lössgrond, met in totaal 48 bemonsteringslocaties, twee (op zestien locaties: drie) bodembemonsteringen over een verschillend bemonsteringstraject uitgevoerd. De bemonstering is uitgevoerd met de edelmanboor, zoals beschreven in Bijlage 7, onder 'Onderzoek Bemonsteringstraject'. De 48 locaties liggen verspreid over het bedrijf. Bij de eerste boring (boorgat 1) is grond verzameld van het bemonsteringstraject 1,0-3,0 meter -mv. Bij de tweede boring (boorgat 2) is het bemonsteringstraject 1,5-3,0 meter -mv bemonsterd. Daarnaast is op zestien locaties (nr. 2, 5, 8, et cetera) bij de tweede boring (boorgat 2) eerst een monster genomen van het traject 1,3-1,4 meter -mv. Dit is het traject dat gehanteerd wordt in het provinciale bodemvochtmeetnet in Mergelland (PMB). Daarna is doorgeboord voor het traject 1,5-3,0 meter. De volgende aantallen monsters zijn dus verkregen:

- Bemonsteringstrajecttraject 1,0-3,0 meter -mv: 48.
- Bemonsteringstraject 1,5-3,0 meter -mv: 48.
- Bemonsteringstraject 1,3-1,4 meter -mv: 16.

De bodemmonsters zijn in een koelbox opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium.

Periode 2

In de jaren 2001 tot en met 2004 is op hetzelfde melkveebedrijf als tijdens Periode 1 de bemonstering van de trajecten 1,3-1,4 meter en 1,5-3,0 meter -mv in de herfst gecontinueerd. De onderzoeksopzet en uitvoering was daarbij gelijk aan die in Periode 1. Zie Bijlage 7 onder 'Onderzoek Bemonsteringstraject' (boorgat 2). Dus zestien bemonsteringslocaties per bemonsteringsronde en het gebruik van de edelmanboor met subbemonstering voor het traject 1,5-3,0 meter -mv. Met één bemonsteringsronde per jaar is het aantal te vergelijken monsters 4 x 16 in de jaren 2001 tot en met 2004.

7.2.1.3 Vochtextractie

1e onderzoek

De monsters voor dit onderzoek zijn in mei 2000 verzameld op een melkveebedrijf op zand in Friesland (12 ha grasland) en een aantal akkerbouwpercelen op löss van een bedrijf in zuidelijk Limburg (circa 15 ha maïs, bieten en bloembollen). Op beide bedrijven zijn zestien locaties bemonsterd. Op elke locatie is met de edelmanboor een bodemmonster genomen van het traject 1,5-3,0 meter -mv op de wijze zoals beschreven in Bijlage 7 onder 'Onderzoek bodemtraject'. Uit elke steek is echter niet één, maar zijn steeds drie submonsters genomen. Per locatie zijn zo drie nagenoeg identieke mengmonsters over het traject 1,5-3,0 meter -mv verkregen. Totaal gaat het dus om $3 \times 32 = 96$ monsters. De bodemmonsters zijn in een koelbox opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium.

2e onderzoek

Op basis van de resultaten van het eerste onderzoek is besloten het onderzoek in iets gewijzigde vorm te herhalen. Het tweede onderzoek is uitgevoerd in het najaar van 2000. De monsters zijn verzameld op het melkveebedrijf op löss, waar ook het trajectonderzoek is uitgevoerd en wel op de zestien locaties waar ook het traject 1,3-1,4 meter -mv is bemonsterd. Op elke locatie is met de edelmanboor een bodemmonster genomen van het traject 1,5-3,0 meter -mv op de wijze zoals beschreven in Bijlage 7 onder 'Onderzoek bodemtraject'. Uit elke steek is echter niet één, maar zijn steeds drie submonsters genomen. Per locatie zijn zo drie nagenoeg identieke bodemmonsters verkregen, zijnde mengmonsters over het traject 1,5-3,0 meter -mv. Totaal gaat het dus om $3 \times 16 = 48$ monsters. De bodemmonsters zijn in een koelbox opgeslagen en getransporteerd naar het laboratorium.

7.2.2 *Laboratoriumwerk*

In het laboratorium zijn alle bodemmonsters tot verwerking koel en donker bewaard. In de volgende paragrafen wordt beschreven hoe het bodemvocht verkregen en geanalyseerd is bij de drie uitgevoerde experimenten.

7.2.2.1 Guts versus edelmanboor

Het bodemvocht is met de standaard centrifugemethode RIVM (zie Bijlage 7) uit de bodemmonsters onttrokken. Het bodemvocht is na filtratie over een 0,45 µm filter geanalyseerd op Cl, NO₃ en SO₄ (zie Bijlage 1). Er zijn geen detectielimieten gerapporteerd.

7.2.2.2 Bemonsteringstraject

Het bodemvocht is met de standaardcentrifugemethode RIVM (zie Bijlage 7) uit de bodemmonsters onttrokken. Het bodemvocht is na filtratie over een 0,45 µm filter geanalyseerd op NH₄, Cl, NO₃ en SO₄ (zie Bijlage 1). Er zijn geen detectielimieten gerapporteerd.

Er kon niet altijd voldoende vocht worden onttrokken voor alle analyses. Het aantal analyses per parameter en traject is voor Periode 1 weergegeven in Tabel 7.1 en voor Periode 2 in Tabel 7.2.

Tabel 7.1 Aantal analyses per parameter en traject (periode 1).

Traject	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
1,5-3,0 meter	47	47	47	47
1,0-3,0 meter	42	48	42	42
1,3-1,4 meter	10	16	10	10

Tabel 7.2 Aantal analyses per parameter en traject (periode 2, jaren 2001 tot en met 2004).

Jaar	Cl	NH ₄	NO ₃	SO ₄
<i>Traject 1,5-3,0 meter -mv</i>				
2001	16	16	16	16
2002	16	16	16	16
2003	16	14	16	16
2004	14	14	14	14
<i>Traject 1,3-1,4 meter -mv</i>				
2001	16	16	16	16
2002	16	15	16	16
2003	16	10	16	16
2004	14	14	14	14

7.2.2.3 Vochtextractie

In de twee uitgevoerde onderzoeken is de centrifugemethode met drie schudmethoden vergeleken, te weten de standaardschudmethode van het RIVM, de simpele schudmethode en de zogenaamde CSO-schudmethode. Het verschil tussen de drie schudmethoden is de voorbereiding: bij de CSO-schudmethode wordt verse grond gebruikt die wordt gemengd en waarvan een deelmonster wordt geschud; bij de standaard RIVM-schudmethode wordt de grond eerst voor-gedroogd bij 40 °C; en bij de simpele schudmethode wordt de grond volledig gedroogd bij 105 °C en dan pas gemengd en een deelmonster genomen

en geschud. In Bijlage 7 onder 'Onderzoek vochtextractie' is een volledige beschrijving opgenomen van de vochtextractiemethoden.

1e onderzoek

De vochtextractie is uitgevoerd met de standaardcentrifugemethode van het RIVM, de standaardschudmethode van het RIVM en de simpele schudmethode. Het schud- en centrifugewater is gefiltreerd over een 0,45 µm filter en vervolgens geanalyseerd op Cl, NO₃ en SO₄ (zie Bijlage 1). Er zijn geen detectielimieten gerapporteerd.

2e onderzoek

De vochtextractie is uitgevoerd met de standaardcentrifugemethode RIVM, de simpele schudmethode en de CSO-schudmethode. Het schudwater is gefiltreerd over een 0,45 µm filter en daarna geanalyseerd op Cl, NO₃, SO₄ en NH₄.

De NH₄-analyses zijn later uitgevoerd. Deelmonsters voor deze analyse zijn daarom eerst aangezuurd met geconcentreerd (18 M) zwavelzuur (30 µl op 8 ml monster) (zie Bijlage 1). Er zijn geen detectielimieten gerapporteerd.

7.2.3 *Dataverwerking*

7.2.3.1 Guts versus edelmanboor

Het gemiddelde van de absolute en relatieve verschillen in de bodemvochtconcentratie tussen de gepaarde monsters van de twee bemonsteringsmethoden (guts en edelmanboor) is onderzocht met een t-toets met $P < 5\%$ (tweezijdig). De relatieve verschillen zijn als volgt berekend. De concentratie die is verkregen met de boor, is verminderd met de concentratie die is verkregen met de guts. Dit verschil is vervolgens gedeeld door de gemiddelde concentratie van beide en uitgedrukt in procenten. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

7.2.3.2 Bemonsteringstraject

Periode 1

De relatieve en absolute verschillen van gepaarde monsters zijn onderzocht met een t-toets (tweezijdig $P < 5\%$). De verschillen zijn berekend door de concentraties van het traject 1,5-3,0 meter te verminderen met de gepaarde concentraties van het traject 1,0-3,0 meter en het traject 1,3-1,4 meter. De relatieve verschillen zijn berekend door het absolute verschil te delen door het gemiddelde van de twee beschouwde trajecten. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

Periode 2

De relatieve en absolute verschillen van gepaarde monsters zijn onderzocht met een t-toets (tweezijdig $P < 5\%$). De verschillen zijn berekend door de concentraties van het traject 1,3-1,4 meter te verminderen met de gepaarde concentraties van het traject 1,5-3,0 meter. De relatieve verschillen zijn berekend door het absolute verschil te delen door het gemiddelde van de twee beschouwde trajecten. Met een ANOVA is onderzocht of de jaarlijkse gemiddelden van de absolute en relatieve gepaarde verschillen onderling verschillen. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

7.2.3.3 Vochtextractie

De resultaten zijn statistisch onderzocht met de REML-methode van Genstat, waarbij de vochtextractiemethode als een fixed-effect is beschouwd en de bemonsteringslocatie als een random-effect. De statistische analyse is apart uitgevoerd voor de zandmonsters en de lössmonsters van het eerste onderzoek en de lössmonsters van het tweede onderzoek. Vervolgens is de procedure 'PAIRTEST' van Genstat gebruikt om de verschillen tussen de methoden te toetsen ($P < 5\%$) en de procedure PPAIR om de resultaten weer te geven. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

7.3 Resultaten en interpretatie

7.3.1 Guts versus edelmanboor

De absolute en relatieve verschillen in de concentraties van Cl, NO₃ en SO₄ in bodemvocht tussen de bodemmonsters die verkregen zijn met de Guts en met de edelmanboor blijken niet statistisch significant (zie Tabel 7.3). Ook de cumulatieve frequentiediagrammen (CFD's) in Bijlage 8 laten geen opmerkelijke verschillen zien tussen de beide bemonsteringsmethoden.

Tabel 7.3 Concentraties van NO₃, SO₄ en Cl in bodemmonsters die verkregen zijn met de guts en de edelmanboor, met de verschillen en significanties (P%).

Parameter	Methode		Gemiddelde verschil van gepaarde monsters (edelmanboor minus Guts)			
	Guts	Boor	Absoluut	P(%)	Relatief(%)	P(%)
Cl	19	17	-1,55	17	-13	12
NO ₃	110	114	4,70	68	3	76
SO ₄	37	36	-1,14	60	-6	33

7.3.2 Bemonsteringstraject

Periode 1

Vergelijken we de trajecten 1,5-3,0 meter -mv en 1,0-3,0 meter -mv met elkaar (zie Tabel 7.4), dan blijken de concentraties van SO₄, Cl en NH₄ significant van elkaar te verschillen. Deze concentraties zijn in het traject 1,0-3,0 meter -mv duidelijk lager dan in het traject 1,5-3,0 meter -mv terwijl eerder wat hogere concentraties werden verwacht. Alleen voor NO₃ kan er geen statistisch significant verschil tussen de twee bemonsteringstrajecten vastgesteld worden. Dit beeld wordt bevestigd door de visuele controle van de CFD's in Bijlage 9a. De verschillen voor SO₄, Cl en NH₄ zijn allemaal aannemelijk, echter niet relevant. De gevonden verschillen liggen ver onder de norm.

Tabel 7.4 Gemiddelde concentraties in bodemonsters van de bemonsteringstrajecten 1,5-3,0 m -mv en 1,0-3,0 m -mv, met de gemiddelde verschillen van gepaarde monsters en bijbehorende significanties.

Para- meter	Traject (meter)		Verschil (traject 1,0-3,0 minus traject 1,5-3,0)			
	1,5-3,0	1,0-3,0	Absoluut	P(%)	Relatief(%)	P(%)
Cl	21	19	-2,6	0,30	-17	0,00
NH ₄	0,26	0,06	-0,19	0,00	-94	0,00
NO ₃	109	122	7,9	16	4,5	23
SO ₄	37	31	-3,8	4,1	-13	1,5

De NH₄-concentraties in het bemonsteringstraject 1,3-1,4 meter -mv zijn duidelijk lager dan in het dieptetraject 1,5-3,0 meter -mv (zie Tabel 7.5). Dit wordt bevestigd door de CFD's in Bijlage 9a. Uit de CFD volgt ook dat voor NH₄ de concentraties in het bemonsteringstraject van 1,3-1,4 meter iets onder die van het dieptetraject van 1,0-3,0 meter -mv liggen. Dit is niet volgens de verwachting van hogere concentraties in het bovenste traject. Er zijn geen duidelijke verschillen voor NO₃, SO₄ en Cl gevonden (zie Tabel 7.5). Visuele inspectie van de CFD's in Bijlage 9a lijkt wel een concentratieafhankelijk verschil voor Cl en vooral NO₃ te tonen. Boven een bepaalde concentratie zijn de concentraties in het traject 1,3-1,4 meter -mv hoger dan in het dieptetraject van 1,5-3,0 meter -mv. Dit kan verklaard worden door de grotere variatie in de bodemvochtconcentraties als gevolg van het kleinere bemonsterde traject.

Tabel 7.5 Gemiddelde concentraties in bodemonsters van de dieptetrajecten 1,5-3,0 meter en 1,3-1,4 meter, met de gemiddelde verschillen van gepaarde monsters en bijbehorende significanties.

Para- meter	Traject (meter)		Verschil (traject 1,3-1,4 minus traject 1,5-3,0)			
	1,5-3,0	1,3-1,4	Absoluut	P(%)	Relatief(%)	P(%)
Cl	21	26	3,2	56	-5,4	72
NH ₄	0,26	0,05	-0,31	0,00	-151	0,00
NO ₃	109	165	51	21	12	645
SO ₄	37	29	-8,2	9,3	-31	6

Het is opmerkelijk dat het traject van 1,5-3,0 meter zo afwijkt van de trajecten 1,0-3,0 en 1,3-1,4 meter. De zeer duidelijk hogere NH₄-concentraties bij 1,5-3,0 meter verwachten we eerder in het traject van 1,3-1,4 meter. Dit doet vermoeden dat er mogelijk verwisselingen zijn opgetreden en dat het traject van 1,5-3,0 meter in werkelijkheid het traject van 1,3-1,4 meter is. Doordat de bemonsteringen in 2000 hebben plaatsgevonden, is niet meer met zekerheid te traceren of er daadwerkelijk sprake is van verwisselingen.

Periode 2

Voor geen van de onderzochte parameters is een statistisch significant absoluut of relatief verschil in concentratie gevonden tussen de trajecten 1,3-1,4 meter en 1,5-3,0 meter -mv (zie Tabel 7.6). Voor Cl, NH₄ en NO₃ is het absolute verschil tevens afhankelijk van het jaar. Voor Cl is ook het relatieve verschil afhankelijk van het jaar. Dit wijst erop dat de verschillen van jaar tot jaar anders kunnen zijn en dat er geen

systematisch verschil is tussen de concentraties in de twee trajecten. Er kan dus voor geen van de parameters een van jaar tot jaar consistent significant verschil tussen de trajecten worden vastgesteld.

Tabel 7.6 Gemiddelde concentraties in het bodemvocht voor twee trajecten, periode 2001 tot en met 2004, met de absolute en relatieve verschillen en hun significantie (%) over de hele periode (P) en tussen jaren (P-jaar)¹.

Para- meter	Traject (meter)		Verschil (traject 1,3-1,4 minus traject 1,5-3,0)					
	1,5-3,0	1,3-1,4	Absoluut	P	P-jaar (%)	Rel. (%)	P	P-jaar (%)
Cl	11,6	13,5	1,8	22	3	8,3	56	1,6
NH ₄	0,07	0,09	0,02	6	<0,1	2,4	13	34
NO ₃	54,6	47,5	-7,1	26	1,9	-34	6	10
SO ₄	28,8	28,2	-0,59	75	74	-11	40	73

¹P-jaar(%) = kans op toeval dat er een relatie is met jaar

In Bijlage 9b zijn tevens de cumulatieve frequentiediagrammen van de gevonden concentraties per traject en de absolute en relatieve verschillen tussen de trajecten weergegeven.

Het verschil dat met name voor NH₄ in Periode 1 gevonden werd tussen de trajecten 1,3-1,4 en 1,5-3,0 meter -mv wordt niet in Periode 2 teruggevonden. Daarom wordt aangenomen dat er tijdens het onderzoek in Periode 1 onregelmatigheden zijn voorgevallen en dat de uitkomsten uit die periode onbetrouwbaar zijn.

Vochtextractie

Het meest opvallend is dat de laagste SO₄-concentraties met de centrifugemethode worden gevonden en dat deze concentraties duidelijk veel lager zijn dan de SO₄-concentraties die zijn gevonden met de andere (schud)methoden (zie Tabel 7.7). Deze bevinding geldt voor de bodemmonsters die verzameld zijn op zowel grasland-zand als akkerland-löss en melkvee-löss. Een mogelijkheid is dat de hogere SO₄-concentraties bij het schudden veroorzaakt worden door het vrijkomen van immobiel vocht uit de poriën van het grondmonster met een hoge SO₄-concentratie (zie paragraaf 7.1.3). Voor NO₃ en Cl wordt zo'n duidelijk patroon niet gevonden. De CFD's met de concentraties van de gemeten parameters in het bodemvocht zijn weergegeven in Bijlage 10a (1e onderzoek) en in Bijlage 10b (2e onderzoek).

De met centrifugeren gevonden NO₃-concentratie is zowel significant lager (akkerland op löss) als significant hoger (melkvee op löss) dan de NO₃-concentraties die zijn gevonden met de schudmethoden. Bij grasland op zand is de met centrifugeren gevonden nitraatconcentratie niet afwijkend van de standaardschudmethode.

De centrifugemethode levert voor het melkveebedrijf op löss en grasland op zand een significant hogere Cl-concentratie, maar dit wordt niet teruggevonden op akkerland op löss.

Tabel 7.7 Gemiddelde concentraties (mg/l) en vochtgehalte (gram vocht per 100 gram droge grond) per (deel)onderzoek per vochtextractiemethode en aanduiding voor duidelijke verschillen ($P < 5\%$)¹. De afwijkende concentraties zijn gegeeld.

Bedrijf-grondsoort/ Vochtextractiemethode	Parameter				
	NO_3	SO_4	Cl	NH_4	Vocht
1 ^e Onderzoek: grasland-zand					
Centrifuge	197 ^b	86 ^a	34 ^b		
Standaardschud	199 ^b	255 ^b	30 ^a		9,3 ^a
Simpel schud	184 ^a	253 ^b	31 ^a		9,3 ^a
1 ^e Onderzoek: akkerland-löss					
Centrifuge	165 ^a	33 ^a	55 ^a		
Standaardschud	186 ^b	94 ^b	58 ^a		15,2 ^a
Simpel schud	193 ^b	113 ^c	58 ^a		15,5 ^a
2 ^e Onderzoek: melkvee-löss					
Centrifuge	98 ^b	36 ^a	21 ^b	0,35 ^a	
Simpel schud	61 ^a	57 ^b	12 ^a	0,32 ^a	xx
CSO-schud	68 ^a	62 ^b	14 ^a	1,0 ^b	xx

¹ De letters die achter de gemiddelde waarde staan, geven aan of er een duidelijk onderscheid is tussen de gemiddelden ($P < 5\%$). De groep lagere concentraties is met een ^a aangeduid, de groep met de daaropvolgend hogere concentratie met een ^b et cetera.

De NH_4 -concentratie die is gevonden met de CSO-schudmethode is hoger dan met de simpele schudmethode en de centrifugemethode. Uit de CFD's in Bijlage 10b kan worden afgeleid dat dit komt door vier uitschieters. De overige 12 NH_4 -concentraties die zijn gevonden met de CSO-schudmethode, zijn lager.

De vochtgehalten die zijn gevonden met de simpele en standaardschudmethode verschillen niet relevant.

De centrifugemethode verschilt vaker van de schudmethoden dan dat de schudmethoden onderling verschillen. Dit is ook duidelijk zichtbaar in de CFD's in Bijlage 10a (1e onderzoek) en Bijlage 10b (2e onderzoek).

Het onderzoek van Verhagen en Diederik (1991) leidde tot de conclusie dat centrifugeren lagere concentraties oplevert dan schudden. De resultaten van dit onderzoek bevestigen deze bevindingen niet, met uitzondering van SO_4 . In paragraaf 7.1.3 is beargumenteerd dat centrifugeren zowel hogere als lagere concentraties kan opleveren dan de schudmethoden.

De verschillen tussen de in dit onderzoek geteste schudmethoden zijn klein. Dit wijkt af van de resultaten van het onderzoek van Westerdijk (1999). De reden is waarschijnlijk dat de schudverhouding (1:1) en de schudvloeistof (Milli-Q) niet verschilden in het huidige onderzoek, maar alleen de voorbehandeling (wijze van drogen). Westerdijk (1999) varieerde de schudverhouding vast-vloeistof (van circa 1:1 tot 1:>2) en gebruikte voor de schudvloeistof zowel demi-water als een $CaCl_2$ -

oplossing. Van Erp *et al.* (2001) stellen dat drogen bij 40 °C of lager microbiële activiteit niet kan worden uitgesloten en dat hogere droogtemperaturen kunnen leiden tot veranderingen in bodemkarakteristieken. Zowel NH₄⁻ als organische stikstofconcentraties waren bij Van Erp *et al.* (2001) duidelijk hoger in gedroogde monsters dan in verse monsters (zand, kalkrijke klei en kalkarme klei) en de concentraties waren hoger in monsters die gedroogd waren bij hogere dan bij lagere temperatuur. NO₃-concentraties waren wel verschillend, maar het beeld was niet consistent. Cl en SO₄ waren in het onderzoek van Van Erp *et al.* (2001) niet meegenomen (CaCl₂-extractie).

7.4 Conclusies

7.4.1 *Guts versus edelmanboor*

Uit het onderzoek met de guts en de edelmanboor volgt dat er geen verschillen zijn in de bodemvochtconcentraties van Cl, NO₃ en SO₄ in bodemmonsters die met deze twee bodembemonsteringsmethoden zijn verzameld.

7.4.2 *Bemonsteringstraject*

Uit het eerste onderzoek dat in Periode 1 is uitgevoerd, zijn geen conclusies te trekken over de relatie tussen de bodemvocht kwaliteit tussen de trajecten 1,0-3,0 meter -mv, 1,3-1,4 meter -mv en 1,5-3,0 meter -mv.

Uit het onderzoek dat in Periode 2 is uitgevoerd, kan geconcludeerd worden dat de bodemvocht kwaliteit voor het traject 1,3-1,4 meter -mv voor de parameters NH₄, Cl, NO₃ en SO₄ niet verschilt van die in het traject 1,5-3,0 meter -mv.

7.4.3 *Vochtextractie*

Met de centrifugemethode worden altijd lagere sulfaatconcentraties gevonden dan met de schudmethoden. De andere parameters verschillen vaak ook tussen de centrifugemethode en de schudmethoden, maar deze verschillen zijn niet consistent of systematisch en hangen waarschijnlijk samen met het al dan niet optreden van biologische activiteit en/of veranderingen in de bodemkarakteristieken als gevolg van drogen. Daarnaast kunnen verschillen veroorzaakt worden door het vrijkomen van immobiel vocht bij het schudden.

In later onderzoek (Fraters en Boumans, 2015) worden wél consistente verschillen gevonden.

8 Grondwaterbemonstering in het veen: filterlengte en spoelvolumen

8.1 Inleiding

8.1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is, voor de bemonstering op veengrond, de invloed van de filterlengte van de reservoirbuis en het spoelvolumen op de gevonden grondwaterkwaliteit te verkennen. Zie hoofdstuk 3 voor het effect van het spoelvolumen op de grondwaterkwaliteit bij zandgronden en hoofdstuk 4 voor het effect van spleetbreedte van het filter bij veengronden.

8.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen

Op veengrond wordt, in tegenstelling tot de bemonstering op zandgrond, eerst een reservoirbuis geplaatst waaruit na minimaal één dag met een filterlans het grondwater wordt onttrokken. Het middelste deel van de reservoirbuis is een filter over een lengte van 1 meter, gevormd door spleten (50 mm lang en 0,4 mm breed). De bovenkant van het filter wordt vlak onder de grondwaterspiegel geplaatst. Onder het filter zit een reservoir van 0,5 meter. Voorafgaand aan de bemonstering, een dag na plaatsing van de reservoirbuis, wordt 1 liter water doorgespoeld. Op zandgronden wordt met de openboorgatmethode een filterlengte van 0,5 meter gehanteerd en wordt doorgespoeld tot het water helder is, maar minimaal met 1 liter. De vraag is wat bij de bemonstering op veengrond de invloed op de gevonden waterkwaliteit is van de filterlengte en de doorgespoelde hoeveelheid water.

8.1.3 Fysisch-chemische achtergronden

Veengrond heeft een lage waterdoorlatendheid. Daarom wordt op veengrond een reservoirbuis toegepast met een filterlengte van 1 meter waarin het water dat bemonsterd moet worden, zich gedurende 24 uur kan verzamelen. Bijkomend voordeel van het reservoir is dat het in het water zwevende organische materiaal erin kan bezinken. De boring geeft een verstoring van de ondergrond. Hierdoor kan immobiel water dat zich in de kleinere poriën bevindt, mobiel worden, waardoor concentraties veranderen. Dit kunnen zowel verhogingen als verlagingen van de concentratie zijn. Op de dag van plaatsing wordt het bezinksel tegelijk met het water dat in het reservoir staat, verwijderd. Verondersteld wordt dat hierdoor het effect van verstoring van de ondergrond door de boring (op de kwaliteit van het grondwater dat toestroomt naar de reservoirbuis) verminderd is. Een dag later wordt het grondwater, na opnieuw spoelen, uit het reservoir onttrokken. Dit spoelen, voorafgaand aan de bemonstering, heeft tot doel eventuele verstoringen ten gevolge van de plaatsing van de reservoirbuis nog verder op te heffen, terwijl tegelijkertijd de bemonsteringslans en de slangen worden doorgespoeld. Korter spoelen heeft het praktische voordeel dat de bemonstering op een bedrijf korter duurt, maar mogelijk zijn dan nog niet alle plaatsingseffecten verdwenen. Door langer spoelen wordt dieper grondwater onttrokken van een mogelijk andere waterkwaliteit.

In de veengebieden wordt een deel van het neerslagoverschot via greppels afgevoerd naar de sloten. Hierdoor is de jaarlijkse grondwateraanvulling doorgaans geringer dan op zandgronden. Door toepassing van een korter filter (dan de gebruikelijke van 1 meter), waarvan de bovenkant van het filter zich vlak onder de grondwaterspiegel bevindt, wordt de geringere jaarlijkse grondwateraanvulling bemonsterd. Behalve dat het diepere grondwater te oud is, is de kwaliteit ook meer beïnvloed door anaerobe processen of door kwelwater waardoor de invloed van de bemesting minder goed zichtbaar is. De ammoniumconcentratie in het grondwater van de Veenregio neemt toe naarmate het grondwater zich op grotere diepte bevindt (Van der Grift, 2003). Dit wordt toegeschreven aan de mineralisatie van organisch materiaal (Meinardi, 2005). De veronderstelling is dat een filter van een halve meter hogere concentraties aan nitraat en zware metalen en een lagere pH, ammonium en totaal-fosforconcentraties geeft dan een filter met een lengte van 1 meter.



Figuur 8.1 Verwijdering van bezinsel en toegestroomd water uit de reservoirbuis (gele buis) op de dag van plaatsing

8.1.4 Opzet van het onderzoek

Het onderzoek valt in twee delen uiteen. Het effect van de filterlengte is onderzocht door naast de standaardreservoirbuis met een filter met een lengte van 1 meter, op geringe afstand in het perceel ook een bemonstering met een korter filter uit te voeren. Daarnaast zijn, bij de bemonstering met de standaardreservoirbuis, direct voorafgaande aan de bemonstering, twee spoelvolumes toegepast. Namelijk het standaardspoelvolume van 1 liter en een spoelvolume van circa 13 liter.

8.2 Uitvoering

8.2.1 *Veldwerk*

Het onderzoek is in maart-april en oktober-november 2000 uitgevoerd op negen bedrijven in de Vlietpolder. Op deze bedrijven zijn voor dit onderzoek in totaal zestien bemonsteringslocaties geselecteerd, met per bedrijf maximaal vijf en minimaal één locatie(s).

Op ieder van deze zestien bemonsteringslocaties zijn op een onderlinge afstand van maximaal één meter twee reservoirbuizen geplaatst:

- a. De standaard reservoirbuis ($\varnothing_{\text{inwendig}} = 0,1$ meter; lengte 2,85 meter) met een filterlengte van 1 meter (spleetbreedte 0,4 mm)
- b. Een alternatieve reservoirbuis met een filterlengte van 0,5 meter. Hiervoor is de onderste halve meter van het filter van een standaardbuis (zie a.) afgesloten met een krimpous.

Dezelfde dag, na het plaatsen van alle buizen op een bedrijf, is de inhoud van de buizen (water en slib) met een slangenpomp op maximale pompsnelheid verwijderd. Als het water zo snel toestroomt dat het reservoir niet leeggetrokken kan worden, is gedurende maximaal vijf minuten afgepompt. Een dag later zijn de buizen bemonsterd. De bemonstering van de reservoirbuis met het verkorte filter is uitgevoerd conform de bemonstering van de standaardreservoirbuis. Na het voorspoelen met 1 liter zijn eerst, in het ongefilterde monster, de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) bepaald, en in het gefilterde monster met behulp van de Nitrachek de nitraatconcentratie ($\text{NO}_{3\text{v}}$). Daarna zijn de monsters, na filtratie door een cellulose filter met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$, in flessen verzameld. Door het vullen van de flessen en een aantal vervangingen van het cellulose filter tijdens de bemonstering, zal nog circa 2 liter uit de reservoirbuis zijn onttrokken.

Na de bemonstering van de standaardreservoirbuis is nog eens 10 liter uit de reservoirbuis gepompt. In totaal is er dan 3 liter (eerste bemonstering) plus 10 liter = 13 liter water doorgespoeld. Vervolgens is de reservoirbuis conform de gebruikelijke methode bemonsterd, zie hiervoor. De watermonsters zijn geconditioneerd en getransporteerd conform de standaard LMM-methode (SOP LBG/426/00 en LBG/414/00).

8.2.2 *Laboratoriumwerk*

Alle individuele watermonsters zijn binnen de houdbaarheidstermijn geanalyseerd op: As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, DOC, Fe, Ka, KjN, Mg, Na, NH_4 , Ni, NO_3 , Pb, oP, tP, SO_4 en Zn (zie Bijlage 1). De gerapporteerde detectielimieten zijn Cd 0,02; Cu 1,271; Cr 1,04; NO_3 0,124; Zn 13,078 en $\text{NO}_{3\text{v}}$ 5 (zie Bijlage 1 voor de eenheden).

8.2.3 *Dataverwerking*

Waarnemingen onder de detectielimiet (<) zijn op 0 gezet. Vervolgens is het gemiddelde berekend van de zestien gepaarde concentratieverschillen tussen de bemonstering met:

- a. De reservoirbuis met het filter van 0,5 meter en de standaardreservoirbuis met het filter van 1 meter.
- b. De standaardreservoirbuis met het filter van 1 meter met spoelen standaard en met extra spoelen.

Er zijn zowel absolute als relatieve verschillen berekend en in tabellen geplaatst. De kans op toeval voor de verschillen is met een t-toets berekend. De afzonderlijke concentraties zijn in een CFD weergegeven, evenals de absolute en relatieve verschillen. Zie ook Hoofdstuk 2.

8.3 Resultaten en interpretatie

8.3.1

Filterlengte

Het gebruik van een korter filter leidt niet tot lagere stikstof en/of fosfaatconcentraties (zie Tabel 8.1). Er lijkt daarom geen aanleiding om te veronderstellen dat er voor die stoffen een gelaagdheid is binnen de eerste meter van het grondwater. Significante absolute en relatieve verschillen tussen het normale en korte filter worden gevonden voor de pH (lager bij het korte filter; zie Tabel 8.1), de nitraatconcentratie zoals gemeten in het veld (NO_{3v}) en de Cu-concentratie (beide hoger bij het korte filter). Het verschil in pH is -5% bij toepassing van een korter filter. De Cu-concentratie is circa 40% hoger bij het kortere filter. Vlakbij de grondwaterspiegel zal er meer veen oxideren dan dieper of zal de invloed van het bovenliggende oxiderende veen groter zijn. Hierdoor is de pH lager en kunnen zware metalen in verhoogde concentraties voorkomen. De gevonden Cu-concentraties liggen een factor 2 tot 1,5 onder de norm (zie Bijlage 1) waardoor het verschil tussen de twee filterlengtes hier niet relevant is. De NO_{3v} -concentraties (gemeten in het veld) verschillen in de buurt van de detectielimiet van 5 mg/l. Vermoed wordt dat dit de oorzaak is voor de verschillen. Immers, waarnemingen vlak onder de detectielimiet worden op 0 gezet (zie Hoofdstuk 2). Het verschil in NO_{3v} wordt daarom niet erkend. In het laboratorium kunnen lagere nitraatconcentraties gemeten worden dan in het veld en daar zien we dan ook geen significante verschillen tussen de twee filterlengtes. Voor Pb, Cd, NH_4 en Mg worden alleen significante relatieve verschillen gevonden. Bij Pb wordt dit waarschijnlijk veroorzaakt door uitschieters, zoals zichtbaar in de CFD (zie Bijlage 11). De CFD's laten voor NH_4 en Mg geen bijzonderheden zien.

Tabel 8.1 Gemiddelde concentraties van verschillende parameters bij bemonstering met de reservoirbuis met een filter van 1 meter en met een reservoirbuis met een filter van 0,5 meter, met de absolute en relatieve verschillen en de significantie P(%).

Para- meter	Filterlengte		Verschil (filter 0,5 meter minus 1 meter)			
	L=1 m	L= 0,5 m	Absoluut	P(%)	Relatief(%)	P(%)
As	3,1	3,3	0,26	59	-8	40
Ca	123	103	-20	25	-12	13
Cd	0,14	0,18	0,03	16	32	4
Cl	79	77	-1,5	87	-3	74
Cr	3,7	4,1	0,36	27	19	20
Cu	7,2	9,3	2,1	4	43	1
DOC	135	144	2,9	78	1,7	79
Fe	16	16	0,78	75	-25	12
K	8,7	8,4	-0,26	81	-7	63
kJN	12	12	-0,56	23	-4	20
Mg	40	34	-6	16	-16	5
Na	73	71	-1,8	87	-8	28
NH ₄	5,4	4,8	-0,7	7	-17	5
Ni	29	32	3,0	23	8	20
NO ₃	0,92	1,8	0,91	44	39	61
NO ₃ v	2,5	6,2	3,5	3	113	2
oP	0,61	0,62	0,005	97	-14	44
Pb	5,4	9,8	4,4	15	47	2
pH	5,7	5,4	-0,23	4	-5	2
SO ₄	318	264	-54	28	-9	39
tP	0,85	1,07	0,23	42	-4	78
Zn	62	70	8,6	23	14	53

8.3.2 Spoelvolumen

Door meer voor te spoelen worden statistisch significant lagere pH's en lagere concentraties aan NH₄, Mg, Na en Cl gevonden (zie Tabel 8.2). De NH₄-concentratie wordt 20% lager door langer te spoelen. De verschillen zijn relevant. De As-concentratie stijgt door langer spoelen. Mogelijk komt dit doordat het effect van de verstoring minder wordt. Het relatieve verschil is voor As niet significant. Visuele beoordeling van de CFD's in Bijlage 12 leidt niet tot andere bevindingen dan die uit Tabel 8.2.

Tabel 8.2 Concentraties van verschillende parameters bij bemonstering met de standaardreservoirbuis (filter van 1 meter) na spoelen met het standaardvolume van 1 liter en na spoelen met 13 liter, met de absolute en relatieve verschillen en de significantie P(%).

Parameter	Spoelvolume		Verschil (spoelen 13 liter minus het standaardvolume)			
	Standaard (1 liter)	13 liter	Absoluut	P(%)	Relatief (%)	P(%)
As	3,07	4,09	1,0	3	12	31
Ca	123	103	-20	25	-10	21
Cd	0,14	0,17	0,03	18	20	17
Cl	79	64	-15	3	-15	2
Cr	3,7	4,2	0,5	13	17	23
Cu	7,2	8,4	1,2	13	19	15
DOC	135	147	11	11	7,7	12
Fe	16	19	2,9	16	14	8
K	8,7	7,2	-1,4	11	-20	8
kjN	12	12	-0,26	35	-2	47
Mg	40	30	-9,5	4	-20	1
Na	73	59	-15	3	-16	2
NH ₄	5,4	4,4	-1,1	0	-20	0
Ni	29	33	4,0	8	11	10
NO ₃	0,92	1,0	0,1	42	-4	89
NO ₃ v	2,5	4,9	2	16	85	12
oP	0,61	0,65	0,04	97	15	33
Pb	5,4	3,8	-1,6	21	-14	40
pH	5,7	5,3	-0,4	0	-8	0
SO ₄	318	265	-53	33	-8	33
tP	0,85	0,78	-0,06	71	1	93
Zn	62	62	0	100	-6	75

8.4 Conclusies

Door met een korter filter te bemonsteren, worden geen duidelijk andere concentraties van NH₄, kjN, NO₃, oP en tP gevonden, maar wel 5% lagere pH's. De Cu-concentraties zijn circa 40% hoger bij een korter filter, maar het verschil is niet relevant. Mogelijk dat dit verschil bij hogere concentraties wel relevant wordt.

Door meer voor te spoelen, worden 20% lagere NH₄-concentraties, lagere pH's en lagere concentraties aan Mg en Na gevonden.

De uitkomsten van dit onderzoek gaven destijds geen aanleiding de procedure in het meetnet te veranderen.

9 Invloed uitstel van conservering op kwaliteit drainwatermonsters

9.1 Inleiding

9.1.1 Doel

Het doel van dit onderzoek is na te gaan of het moment van conservering van het drainwater (filtreren en eventueel aanzuren) van invloed is op de gemeten chemische kwaliteit van dat water. Zie Hoofdstuk 6 voor een vergelijkbaar onderzoek naar de conservering van grondwater.

9.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen

Drainwatermonsters van individuele drains worden in het veld verzameld en in een koelbox getransporteerd naar het laboratorium van het RIVM. Na ontvangst in het laboratorium worden de monsters gecontroleerd en verwerkt. Dit vindt in beginsel uiterlijk de dag na de monsternaming plaats. Van individuele drains wordt in het laboratorium de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie bepaald. Tevens wordt dezelfde dag een mengmonster gemaakt, dat wordt gefiltreerd, gesplitst en indien nodig aangezuurd. Het deelmonster voor de bepaling van chloride en sulfaat wordt niet aangezuurd.

Dit totaal van filtreren, verdelen over flessen en al dan niet aanzuren wordt in dit hoofdstuk 'conserveren' genoemd.

De eerste bemonsteringsronde op een nieuw bedrijf wordt altijd door het RIVM uitgevoerd. Tot het winterseizoen van 2008/2009 werden de daaropvolgende bemonsteringen uitgevoerd door de LMM-deelnemer (bedrijfsvoerder) of het RIVM. Vanaf het winterseizoen 2005/2006 zijn de bemonsteringen voornamelijk uitgevoerd door externe partijen waarbij controlebemonsteringen worden uitgevoerd door het RIVM. Sinds het winterseizoen 2008/2009 bemonsteren de deelnemers niet meer zelf, maar voeren externe partijen de monsterneming van drains uit. Naast deze standaardbemonsteringen voert het RIVM jaarlijks een controlebemonstering uit bij 5-10% van alle LMM-drainbedrijven.

Bij monsterneming door de deelnemer (veelal 's morgens) wordt de koelbox met drainwatermonsters aan het eind van de middag door een koeriersdienst opgehaald en de volgende morgen afgeleverd bij het RIVM. De externe partijen versturen de koelbox met drainwatermonsters eveneens per koeriersdienst voor aflevering de volgende ochtend bij het RIVM. Bij monsterneming door het RIVM kan de koelbox reeds dezelfde dag bij het laboratorium afgeleverd worden en anders de volgende dag.

Het is de bedoeling dat uiterlijk 36 uur na de monsternaming van de drains de watermonsters geconserveerd of geanalyseerd zijn. In verband met het transport van de monsters en de werktijden van het laboratorium mogen daarom geen monsters op vrijdag en in het weekend worden genomen.



Figuur 9.1 Monsternamname van een drain (oranje buis bij nr.16). Het via een maatbeker opgevangen drainwater wordt bewaard in een monsternamnameflesje

Door omstandigheden kan vertraging optreden en kan pas later gefiltreerd en aangezuurd of geanalyseerd worden. Dit kan invloed hebben op de gevonden drainwaterkwaliteit. Het is van belang om deze invloed te kwantificeren.

Dit onderzoek is uitgevoerd in de periode 2000-2002.

9.1.3 *Fysisch-chemische achtergronden*

In het drainwatermonster kunnen deeltjes worden gevormd. Hiervoor zijn een aantal mechanismen bekend. Doordat zuurstof in contact komt met het drainwater kunnen Fe en Mn oxideren en daardoor, samen met zware metalen en fosfaat, deeltjes vormen en bezinken. Hierbij daalt de pH. Door contact met de atmosfeer kan ook koolzuur ontwijken, waardoor de pH stijgt en waardoor kalk met zware metalen en fosfaat kan precipiteren. Door het contact met atmosferische zuurstof kunnen tevens opgeloste organische stoffen (DOC) oxideren, waarbij NH_4 en SO_4 vrijkomt. NH_4 kan ook oxideren tot NO_3 . Door deze processen verwachten we in ongeconserveerde drainwatermonsters een geleidelijke monotone daling van Ca, Mg, Fe, Mn, DOC, fosfaat en de zware metalen, en een toename van SO_4 en NO_3 . De pH, EC en NH_4 kan zowel dalen als stijgen. Van Na, Cl en K wordt verwacht dat er niets mee gebeurt. Kjeldahl-stikstof is de som van alle gereduceerde organische stikstof en NH_4 . Hiervan wordt verwacht dat deze door de oxidatie geleidelijk zal dalen. We verwachten niet dat door deze mechanismen concentraties eerst (eerste 36 uur) afnemen en later (na een week) weer toenemen. Zo'n verloop wordt toegeschreven aan storingen van de meetapparatuur.

9.1.4 *Globale opzet van het onderzoek*

De gevoeligheid van de gevonden chemische samenstelling van het drainwatermonster voor het filtreer/aanzuurtijdstip na monstername is onderzocht. Daarvoor zijn drainwatermonsters in het veld, direct na aankomst in het laboratorium (circa 36 uur), een week na aankomst in het laboratorium en 4 weken na aankomst in het laboratorium geconserveerd. Dit levert vier verschillende monsters op. De waterkwaliteit van deze monsters is vervolgens chemisch geanalyseerd. De chemische analyseresultaten zijn onderzocht.

Vervolgens is de verandering in de waterkwaliteit onderzocht tussen monsters die geconserveerd zijn:

- direct in het veld en 36 uur na monstername,
- 36 uur en 1 week na monstername,
- 1 en 4 weken na monstername.

9.2 **Uitvoering**

9.2.1 *Veldwerk*

Het veldwerk betreft twee onderdelen, namelijk:

- a) standaardbemonsteringen door de LMM-deelnemer,
- b) bemonsteringen door het RIVM.

Ad a. Standaardbemonsteringen

Van negen bedrijven is in januari-februari 2000 het drainwater van de individuele drains, dat via de standaardprocedure is bemonsterd, binnen 36 uur na de bemonstering aangeleverd bij het RIVM. De standaardprocedure houdt in dat bij iedere drain een 100 ml flesje en een 250 ml flesje wordt gevuld (protocol LBG/P065/00).

Ad b. Bemonsteringen door het RIVM

De bemonstering is uitgevoerd op veertien bedrijven; in februari-maart 2000 zijn drie bedrijven bemonsterd, in november-december 2001 vier bedrijven en in januari-februari 2002 zeven bedrijven. Tijdens de bemonstering is per drain in het veld de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie met behulp van de Nitratek gemeten. Na afloop van de bedrijfsbemonstering is direct in het veld van de individuele drainmonsters een mengmonster (R0) gemaakt en geconserveerd. Vervolgens is in triplo de standaardbemonstering (protocol LBG/P065/00; SOP LBG/432/00) uitgevoerd, waarbij per drain driemaal een 100 ml en 250 ml flesje is gevuld, en zijn de drainmonsters in drie koelboxen meegenomen naar het laboratorium en daar verwerkt.

Bij de selectie van de bedrijven is ernaar gestreefd in elk van de onderscheiden kleigebieden (Noordelijk zeeklei, Centraal zeeklei, Zuidwest zeeklei en Rivierklei) zowel een akkerbouw- als veehouderijbedrijf te bemonsteren. In elk gebied is minstens een akkerbouw- en een veehouderijbedrijf bemonsterd, met uitzondering van het rivierkleigebied. De bedrijven variëren in grootte van circa 25 tot circa 86 ha. Alle bedrijven zijn voor meer dan 75% van hun areaal gedraineerd, met uitzondering van één bedrijf dat voor circa de helft van het areaal is gedraineerd.

9.2.2 *Laboratoriumwerk*

Voor de werkzaamheden in het laboratorium onderscheiden we eveneens de:

- a) standaardbemonsteringen door de LMM-deelnemer,
- b) bemonsteringen door het RIVM.

Ad a. Standaardbemonstering

In het laboratorium zijn de monsters in de flesjes van 100 ml gebruikt om per individuele drain de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie met behulp van de Nitrachek direct na aankomst in het laboratorium, na 1 week en na 4 weken te meten.

Daarnaast is van de individuele drainmonsters uit de 250 ml flesjes een mengmonster gemaakt dat is opgesplitst in 3 deelmonsters: S1, S2 en S3. Deze deelmonsters zijn direct na aankomst in het laboratorium (S1), na 1 week (S2) en na 4 weken (S3) geconserveerd.

Ad b. Bemonstering door het RIVM

Het mengmonster R0 dat reeds in het veld gefiltreerd en aangezuurd is, is binnen de houdbaarheidstermijn geanalyseerd.

De monsters uit de 100 ml flesjes van de drie standaardbemonsteringen zijn gebruikt om de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie met behulp van de Nitrachek direct na aankomst in het laboratorium, na 1 week en na 4 weken te meten.

De individuele drainwatermonsters uit de 250 ml flesjes van de drie standaardbemonsteringen zijn in het laboratorium als volgt behandeld.
R1: direct na aankomst in het laboratorium gemengd en geconserveerd.
R2: na 1 week gemengd en geconserveerd.
R3: na 4 weken gemengd en geconserveerd.

Alle mengmonsters zijn na de conservering binnen de houdbaarheidstermijn geanalyseerd op NO₃, NH₄, KjN, DOC, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, Na, Ni en SO₄ (zie Bijlage 1). De concentraties van deze stoffen zijn dus bekend van drainwatermengmonsters die geconserveerd zijn:

- direct in het veld (R0),
- direct na aankomst in het laboratorium, veelal circa 36 uur na monsternamen / de volgende ochtend (R1 en S1),
- 1 week na monsternamen (R2 en S2),
- 4 weken na monsternamen (R3 en S3).

De gerapporteerde detectielimieten zijn: As 0,15; Cd 0,056; Cl 0,106; Cr 1,04; Cu 1,271; NO₃ 0,124; Pb 0,300; Zn 13,08 en NO₃v 9,01 (zie Bijlage 1 voor de eenheden).

9.2.3 *Dataverwerking*

De bepalingen van de pH, EC en NO₃ (gemeten met de Nitrachek) in de individuele drainmonsters zijn gemiddeld naar bedrijfsronde gemiddelden. Deze gemiddelden zijn beschikbaar voor dezelfde momenten (direct in het veld, direct na aankomst in het laboratorium (veelal de volgende ochtend), na 1 week en na 4 weken) als de

resultaten van de mengmonsters (R0, S1/R1, S2/R2 en S3/R3) en zijn daarom bij de resultaten van die mengmonsters gegroepeerd.

Grafieken

- Van bedrijven waarvan én direct in het veld na de monsternamen én na 36 uur (volgende ochtend) een mengmonster is gemaakt, zijn de resultaten van de chemische analyses en (veld)bepalingen grafisch in cumulatieve frequentiediagrammen (CFD) weergegeven. Dit betreft altijd de bemonstering door het RIVM. Dit zijn, met de overeenkomstige gemiddelden voor pH, EC en NO₃ van de individuele monsters, de analyseresultaten van de mengmonsters R0 en R1, in beginsel voor totaal veertien bedrijven.
- Hetzelfde is gedaan voor de monsters met een (conserverings)tijdstip van 36 uur (volgende ochtend) en 1 week. Hiervoor zijn de bemonsteringen door het RIVM en door de LMM-deelnemer samengevoegd. Dit zijn, met de overeenkomstige gemiddelden voor pH, EC en NO₃ van de individuele monsters, de analyseresultaten van de mengmonsters R1 en S1, respectievelijk R2 en S2, in beginsel voor totaal 14 + 9 = 23 bedrijven.
- Aanvullend zijn CFD's gemaakt voor de verschillen tussen de paren en voor de relatieve verschillen tussen de paren. Relatieve verschillen laten beter de veranderingen bij lage concentraties zien. Metingen die niet gepaard zijn, zijn niet weergegeven.

Tabellen

Er zijn tabellen gemaakt met de volgende informatie:

- Aantal beschikbare gegevens per parameter voor de bemonsteringen door het RIVM en door de LMM-deelnemer, uitgesplitst naar de verschillende (conserverings)tijdstippen.
- Gemiddelden van de resultaten voor de diverse parameters die in monsters genomen zijn door het RIVM en door de LMM-deelnemer, uitgesplitst naar de verschillende (conserverings)tijdstippen.
- Voorgaande tabel kan niet goed geïnterpreteerd worden wanneer niet altijd evenveel monsters zijn geanalyseerd. Daarom zijn gemiddelden geschat voor het geval er wél evenveel monsters zouden zijn geanalyseerd. Deze schatting is uitgevoerd met de REML-procedure van Genstat (VSN International, 2012), waarbij de bedrijfsronde combinatie als een zogenaamd 'random effect' is gemodelleerd en het conserveringstijdstip en monsternemer als een 'fixed effect'.

Daarnaast zijn er tabellen gemaakt die de verschillen weergeven.

- De gemiddelden van absolute en relatieve verschillen, tussen direct conserveren en de volgende ochtend conserveren, evenals de standaardfout en de 'P-waarde' (dit is de kans dat het gevonden verschil toeval kan zijn (significantie)).
- Idem, maar nu met de verschillen tussen conserveren na 1 week en de volgende ochtend.

9.3 Resultaten en interpretatie

Ten opzichte van de geplande bemonsteringen, veldmetingen en analyses zijn een aantal afwijkingen opgetreden. De belangrijkste zijn:

- Van de veertien door het RIVM bemonsterde bedrijven zijn er twee bedrijven waarvan niet de analyseresultaten van de in triplo uit te voeren standaardbemonstering beschikbaar zijn gekomen (reden onbekend). Deze twee bedrijven zijn daarom niet meegenomen in de uitwerking.
- Het aantal bedrijven waarbij door het RIVM tijdens de bemonstering in het veld per drain de zuurgraad (pH), de elektrische geleidbaarheid (EC) en de nitraatconcentratie met behulp van de Nitrachek gemeten had moeten worden is drie in plaats van de geplande veertien (reden onbekend). Een van deze drie bedrijven is ook niet meegenomen in de uitwerking (zie het voorgaande punt).
- Van twee bedrijven zijn niet genoeg replica monsters gemaakt, zodat geen analyses beschikbaar zijn voor de laatste mengronde na 4 weken.

In Tabel 9.1 staan, per parameter, het aantal beschikbare analysegegevens van mengmonsters en het aantal gemiddelde meetresultaten van individuele monsters op de momenten: direct in het veld, de volgende ochtend, na een week en na 4 weken.

Tabel 9.1 Aantal analyse- en meetgegevens van mengmonsters, respectievelijk gemiddelden van individuele monsters die zijn genomen door het RIVM of door de LMM-deelnemer met conservering: direct in het veld, de volgende ochtend, 1 week na monstername en 4 weken na monstername.

Parameter / tijdstip	Bemonstering door het RIVM				Standaardbemonstering door de LMM-deelnemer		
	Direct veld	Ochtend lab	1 Week lab	4 Week lab	Ochtend lab	1 Week lab	4 Week lab
	R0	R1	R2	R3	S1	S2	S3
<i>Aantal analyseresultaten mengmonsters:</i>							
Ca	12	12	12	10	9	9	9
Cd	12	9	11	10	8	9	9
Cl	12	12	12	10	9	9	9
Cr	12	9	11	10	8	9	9
Cu	12	9	11	10	8	9	9
DOC	12	12	12	10	9	9	9
Fe	12	12	12	10	9	9	9
K	12	12	12	10	9	9	9
KjN	12	12	12	10	9	9	9
Mg	12	12	12	10	9	9	9
Na	12	12	12	10	9	9	9
NH ₄	12	12	12	10	9	9	9
Ni	12	9	11	10	8	9	9
NO ₃	12	12	12	10	9	9	9
Pb	12	9	11	10	8	9	9
oP	12	12	12	10	9	9	9
tP	12	12	12	10	9	9	9
SO ₄	12	12	12	10	9	9	9
Zn	12	12	12	10	9	9	9
<i>Aantal gemiddelden van individuele drainmonsters:</i>							
EC	2	12	12	10	9	9	1
pH	2	12	12	10	9	9	1
NO ₃ v	1	12	12	10	9	9	1

Direct = direct geconserveerd na monstername

Ochtend = geconserveerd de ochtend volgend op de dag na monstername

1 Week = geconserveerd 1 week na monstername

4 Week = geconserveerd 4 weken na monstername

Tabel 9.2 geeft de gevonden gemiddelden per parameter. Vanwege de ongelijke aantallen monsters (zie Tabel 9.1) zijn de verschillen tussen de gemiddelden niet per se toe te schrijven aan het conserveringstijdstip. Tabel 9.3 houdt rekening met het feit dat analyses ontbreken en geeft geïnterpoleerde gemiddelden. Deze zijn geschat voor de situatie dat voor elk bemonsteringstijdstip het maximale aantal analyses beschikbaar is.

Tabel 9.2 Gemiddelde concentraties in mengmonsters en van individuele monsters geconserveerd direct na monstername (R0), de volgende ochtend (R1/S1), 1 week na monstername (R2/S2) en 4 weken na monstername (R3/S3), uitgesplitst in monsters genomen door het RIVM en in monsters genomen door de LMM-deelnemer.

Parameter / tijdstip	Bemonstering door het RIVM				Standaardbemonstering door de LMM-deelnemer		
	Direct veld	Ochtend lab	1 Week lab	4 Week lab	Ochtend lab	1 Week lab	4 Week lab
	R0	R1	R2	R3	S1	S2	S3
<i>Analyseresultaten mengmonsters:</i>							
Ca	165	161	159	184	197	196	195
Cd	0,10	0,05	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04
Cl	399	397	397	470	418	415	425
Cr	0,84	0,64	0,56	0,55	< dg	< dg	< dg
Cu	5,89	3,44	4,67	5,04	4,10	4,44	4,40
DOC	25,8	25,7	24,5	21,3	12,3	12,2	11,6
Fe	1,31	0,96	0,29	0,29	0,07	0,05	0,05
K	12,0	11,9	11,9	11,7	10,7	10,7	10,7
KjN	3,44	3,45	3,35	3,50	2,07	1,94	1,87
Mg	46,8	46,9	46,3	53,0	49,9	49,8	49,9
Na	212	213	209	246	251	250	252
NH ₄	1,75	1,85	1,89	2,19	0,56	0,63	0,63
Ni	5,71	5,53	5,61	5,16	4,28	4,07	4,24
NO ₃	37,2	37,1	37,1	27,0	57,4	59,2	57,1
Pb	0,51	0,14	0,10	0,04	< dg	< dg	0,05
oP	0,28	0,25	0,26	0,31	0,26	0,25	0,24
tP	0,38	0,35	0,36	0,39	0,37	0,37	0,32
SO ₄	151	145	150	172	184	176	185
Zn	23,9	7,08	6,54	1,31	7,27	2,18	7,99
<i>Gemiddelden van metingen in individuele drainmonsters:</i>							
EC	165	205	206	238	241	249	228
pH	6,33	6,65	6,68	7,11	7,08	7,44	7,39
NO ₃ v	34,5	40,3	36,3	28,4	53,4	50,8	133

Een monotone daling is grijs gearceerd

Een monotone stijging is blauw gearceerd

Tabel 9.3 Gecorrigeerde gemiddelde concentraties in mengmonsters en van individuele monsters geconserveerd direct na monstername (R0), de volgende ochtend (R1/S1), 1 week na monstername (R2/S2) en 4 weken na monstername (R3/S3), uitgesplitst in monsters genomen door het RIVM en in monsters genomen door de LMM-deelnemer.

Parameter /tijdstip	Bemonstering door het RIVM				Standaardbemonstering door de LMM-deelnemer		
	Direct veld R0	Ochtend lab R1	1 Week lab R2	4 Week lab R3	Ochtend lab S1	1 Week lab S2	4 Week lab S3
<i>Analyseresultaten mengmonsters:</i>							
Ca	165	161	159	159	197	196	195
Cd	0,10	0,09	0,08	0,08	0,05	0,04	0,04
Cl	399	397	397	397	418	415	425
Cr	0,84	0,77	0,82	0,99	< dg	< dg	< dg
Cu	5,89	5,81	6,53	7,31	4,09	4,44	4,40
DOC	25,8	25,7	24,5	24,9	12,3	12,2	11,6
Fe	1,31	0,96	0,29	0,22	0,07	0,05	0,05
K	12,0	11,9	11,9	11,8	10,7	10,7	10,7
KjN	3,44	3,45	3,35	3,60	2,07	1,94	1,87
Mg	46,8	46,9	46,3	46,1	49,9	49,8	49,9
Na	212	213	209	208	251	250	252
NH ₄	1,75	1,84	1,89	1,83	0,56	0,63	0,63
Ni	5,71	5,41	5,61	5,42	4,41	4,07	4,24
NO ₃	37,2	37,1	37,1	36,9	57,4	59,2	57,1
Pb	0,51	0,21	0,18	0,17	< dg	< dg	0,05
oP	0,28	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25	0,24
tP	0,38	0,35	0,36	0,32	0,37	0,37	0,32
SO ₄	151	145	150	151	184	176	185
Zn	23,9	7,08	6,54	4,58	7,27	2,18	7,99
<i>Gemiddelden van metingen in individuele drainmonsters:</i>							
EC	207	205	206	206	241	249	244
pH	5,82	6,65	6,68	6,91	7,08	7,44	7,40
NO ₃ v	40,8	40,3	36,3	37,9	53,4	50,8	49,5

Een monotone daling is grijs gearceerd

Een monotone stijging is blauw gearceerd

Het is opmerkelijk dat de chroomconcentraties in de monsters die door de LMM-deelnemer zijn genomen, gemiddeld lager zijn dan de detectiegrens. Hiervoor is geen verklaring gevonden.

Voor de interpretatie van de gemiddelden uit Tabel 9.2 en 9.3 gaan we na of:

- De resultaten van de RIVM-bemonstering en die van de deelnemer een consistent beeld geven.
- Er een continue verloop (steeds dalend of stijgend) is voor alle beschikbare perioden (veld-ochtend, ochtend-1 week, 1 week-4 weken).
- De resultaten in Tabel 9.2 en 9.3 elkaar bevestigen.

Op basis hiervan ontstaat een eerste indruk dat de concentraties van Cd, DOC en Fe dalen en die van NH₄ en de pH in de loop van de tijd stijgen. De concentraties van Ca en tP laten ook een daling zien, echter alleen voor de gecorrigeerde meetwaarden.

Uit Tabel 9.2 en Tabel 9.3 blijkt tevens dat de grootste afnamen optreden tussen direct en de volgende ochtend conserveren. De verschillen tussen 1 en 4 weken blijken het kleinst.

Om het beeld van dalingen en stijgingen te kunnen bevestigen, zijn de verschillen tussen de volgende conserveringsmomenten berekend:

- direct in het veld en de volgende ochtend,
- de ochtend na bemonstering en na 1 week.

In Bijlage 13 zijn de cumulatieve frequentiediagrammen voor die verschillen (absoluut en relatief) samengevat. Alleen gepaarde analyses zijn weergegeven om visuele interpretatie mogelijk te maken. De frequentiediagrammen laten een daling van Ca, Cd, DOC, Fe, Ni, Pb, oP en Zn zien en een stijging van de pH.

Tabel 9.4 toont daarnaast de absolute en relatieve gepaarde verschillen tussen direct in het veld en de volgende ochtend conserveren, evenals de standaardfout en de 'P-waarde'. Dit is de kans dat we toevallig een afname of stijging vinden terwijl die er niet is.

Tabel 9.4 Gepaarde verschillen per chemische parameter tussen conserveren direct in het veld en de volgende ochtend (RIVM-bemonstering) met de P-waarde, zijnde de kans dat de verwachte verandering gevonden wordt toevallig is. $P < 5\%$ is significant.

Parameter	Verwachting*	Verskil			
		Absoluut	P(%)	Relatief	P(%)
Ca	↓	-3,6	0,0	-3,4	0,0
Cd	↓	-0,009	13	-43	7,6
Cl	-	-2,3	39	0,16	93
Cr	↓	-0,047	43	-4,6	56
Cu	↓	0,083	87	22	61
DOC	↓	-0,13	66	-0,42	74
Fe	↓	-0,35	10	-61	2,4
K	-	-0,12	16	-1,3	9,0
KjN	↓	0,012	90	-4,2	22
Mg	↓	0,061	76	-0,71	29
Na	-	1,12	35	-0,570	41
NH ₄	↓↑	0,099	22	-12	27
Ni	↓	-0,30	1,5	-5,8	3,6
NO ₃	↑	-0,134	79	-1,5	27
Pb	↓	-0,26	5,8	-131	3,6
oP	↓	-0,024	27	-24	9,2
tP	↓	-0,023	49	-9,1	75
SO ₄	↑	-5,3	31	-0,65	48
Zn	↓	-17	0,1	-155	0,0
EC	↓↑	-1,1	25	-0,77	16
pH	↓↑	0,91	53	14,5	53
NO ₃ v	↑	-1,8	**	-5,5	**

* verwachting is: ↓ afnemen, ↑ toenemen, ↓↑ veranderen, - niet veranderen

** te weinig waarnemingen voor berekening

Tabel 9.5 toont dezelfde informatie voor de verschillen tussen conserveren de ochtend na de bemonstering en na 1 week.

Tabel 9.5 Gepaarde verschillen per chemische parameter tussen conserveren de ochtend na bemonstering en na 1 week (bemonstering door RIVM en de LMM-deelnemer) met de P-waarde, zijnde de kans dat de verwachte verandering gevonden wordt toevallig is. $P < 5\%$ is significant.

Parameter	Verwachting*	Verskil			
		Absoluut	P(%)	Relatief	P(%)
Ca	↓	-1,3	26	-0,11	72
Cd	↓	-0,012	4,3	-44	13
Cl	-	-1,3	57	-1,5	48
Cr	↓	0,021	21	4,7	25
Cu	↓	0,55	0,1	25	4,4
DOC	↓	-0,75	14	-2,0	8,7
Fe	↓	-0,40	28	-42	13
K	-	-0,047	41	0,15	80
KjN	↓	-0,11	9,8	-3,9	20
Mg	↓	-0,42	29	-0,11	75
Na	-	-2,6	27	-0,078	85
NH ₄	↓↑	0,056	14	12	24
Ni	↓	-0,087	56	-14	25
NO ₃	↑	0,75	36	0,80	55
Pb	↓	-0,012	17	-18	2,0
oP	↓	0,000	95	-8,7	43
tP	↓	0,002	91	8,2	49
SO ₄	↑	-0,70	86	-1,2	54
Zn	↓	-2,5	25	-80	17
EC	↓↑	3,9	25	2,2	31
pH	↓↑	0,171	0,5	2,4	0,4
NO _{3v}	↑	-3,4	21	-14	22

* verwachting is: ↓ afnemen, ↑ toenemen, ↓↑ veranderen, - niet veranderen

De absolute en relatieve verschillen tussen conserveren direct in het veld en de volgende ochtend (zie Tabel 9.4) zijn statistisch significant voor Ca, Ni en Zn. De daling van deze concentraties werd verwacht en blijkt ook groter dan 5%, behalve voor Ca. De gevonden Ni- en Zn-concentraties liggen wel meer dan een factor 2 onder de norm, waardoor de relevantie beperkt lijkt.

De absolute en relatieve verschillen tussen conserveren de volgende ochtend en na 1 week (zie Tabel 9.5) zijn statistisch significant voor Cu en de pH, die allebei stijgen. De stijging van de pH is verklaarbaar door het neerslaan van kalk (Ca), maar is niet relevant (< 5%). De stijging van Cu werd niet verwacht, is bovendien > 5%, maar de gevonden concentratie ligt meer dan een factor 2 onder de norm, waardoor de relevantie mogelijk beperkt is.

De significantie en relevantie (relatieve verschillen > 5%) is met de overige interpretaties uit dit hoofdstuk samengevat in Tabel 9.6.

Tabel 9.6 Samenvatting van verwachte en gemeten effecten van het uitstellen van de conservering na bemonstering van drainwater.

Parameter / periode	Verwachting*	Visuele daling (↓) of stijging (↑)		Daling of stijging statistisch significant en > 5%(!)	
		Direct → 4 weken uit: Tabel 9.2 / 9.3	Direct → 1 week uit: CFD	Direct → ochtend	Ochtend → 1 week
Ca	↓	↓ ¹	↓	↓ja	
Cd	↓	↓	↓		
Cl	-				
Cr	↓				
Cu	↓				↑ja(!)
DOC	↓	↓	↓		
Fe	↓	↓	↓		
K	-				
KjN	↓				
Mg	↓				
Na	-				
NH ₄	↓↑	↑			
Ni	↓		↓	↓ja(!)	
NO ₃	↑				
Pb	↓		↓		
oP	↓		↓		
tP	↓	↓ ²			
SO ₄	↑				
Zn	↓		↓	↓ja(!)	
EC	↓↑				
pH	↓↑	↑	↑		↑ja
NO ₃	↑				

¹ alleen voor de gecorrigeerde meetwaarden

² alleen voor de ongecorrigeerde meetwaarden

* verwachting is: ↓ afnemen, ↑ toenemen, ↓↑ veranderen, - niet veranderen

(!) verschil is statistisch significant en > 5%

9.4 Conclusies

Het uitstellen van de conservering van drainwatermonsters, tot zelfs een maand na monsternamen, heeft geen duidelijk effect op de gemeten nitraatconcentratie of op de andere stikstofcomponenten, zoals KjN en NH₄. Ook voor de fosforcomponenten oP en tP is geen statistisch duidelijke afname te constateren door later te conserveren.

Door pas na een week te conserveren, worden hogere Cu-concentraties gevonden. Dit werd niet verwacht. De concentratieniveaus liggen wel meer dan een factor 2 onder de norm. Door pas de volgende ochtend na de bemonstering drainwatermonsters te conserveren, in plaats van direct in het veld, zijn wel lagere concentraties aan Ni en Zn gevonden. Deze afnamen werden ook verwacht. De gemeten Ni- en Zn-concentraties liggen meer dan een factor 2 onder de norm, waardoor de relevantie van het effect van uitstellen van de conservering hier beperkt is. Mogelijk dat er bij hogere concentraties aan Ni, Zn en Cu wel een relevant effect door uitstel van de conservering ontstaat.

10 Correctiefactor voor de Nitrachek-reflectometer

10.1 Inleiding

10.1.1 Doel

Doel van dit onderzoek is na te gaan of de correctiefactor voor de Nitrachek afhankelijk is van de hoogte van de concentratie, de temperatuur en de gebruikte Nitrachek-reflectometer.

10.1.2 De reguliere LMM-procedure en de overwegingen

In het veld wordt op ieder monsterpunt de nitraatconcentratie in het gefiltreerde watermonster bepaald met de Nitrachek-reflectometer type 404. De procedure is beschreven in SOP LVM-BW-P110 (tegenwoordig Werkvoorschrift MIL-W-4001-3). Een indicatorstrook wordt bevochtigd met 0,2 ml monsterwater en de mate van kleuring wordt door de Nitrachek-reflectometer gemeten, zie foto.



Figuur 10.1 Meting van de verkleuring van het teststrookje in de Nitrachek

De afgelezen waarde C_m wordt gecorrigeerd met een correctiefactor die afhankelijk is van de gevonden concentratie tijdens de kalibratie in het veld en voor het verschil in luchttemperatuur tijdens de kalibratie en de actuele meting. Dit levert een gecorrigeerde concentratie op volgens (Vissenberg, 1995):

$$C_c = \frac{(1,18 - 0,0077 \cdot T_m) \cdot C_m \cdot cf}{(1,18 - 0,0077 \cdot T_k)}$$

Met:

C_c = gecorrigeerde nitraatconcentratie

C_m = gemeten nitraatconcentratie

T_m = temperatuur (°C) tijdens de meting

T_k = temperatuur (°C) tijdens de kalibratie

Cf = correctiefactor bij kalibratie met nitraatoplossing van 100 mg/l,

waarbij

$$C_f = 100 / C_k$$

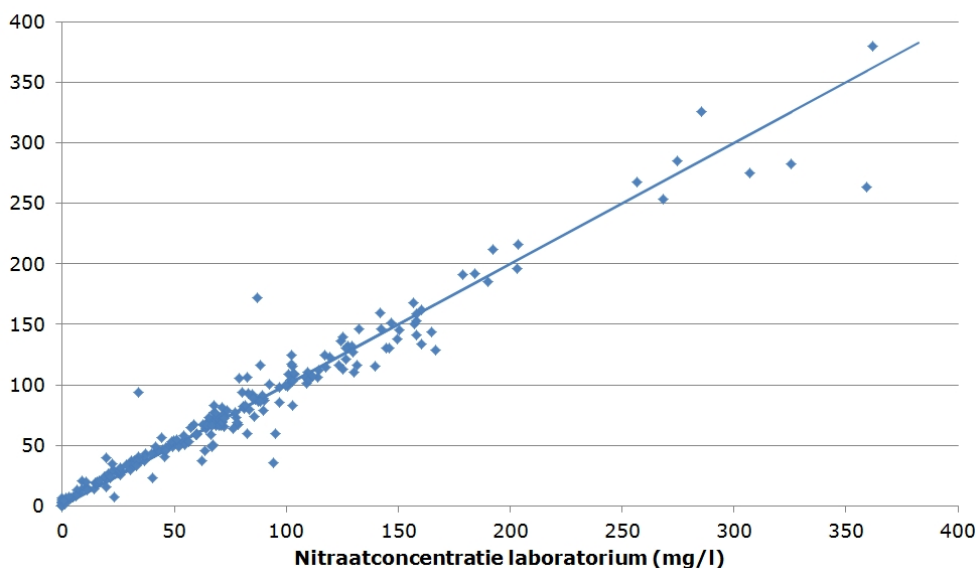
met

C_k = gemiddelde gemeten concentratie tijdens de kalibratie met een 100 mg/l nitraatoplossing

Opmerking: tegenwoordig wordt een andere vergelijking gebruikt dit beter corrigeert in geval van grote temperatuurverschillen tussen temperatuur bij kalibratie en temperatuur bij meting.

Bekend is dat er verschillen bestaan tussen de nitraatmeting in het veld met de Nitrachek en de nitraatanalyse in het laboratorium met ionchromatografie, zie bijvoorbeeld Figuur 10.2 voor zo'n vergelijking in 2004.

Nitraatconcentratie veld (mg/l)



Figuur 10.2 Gemiddelde nitraatconcentratie, bepaald in het veld met de Nitrachek versus de nitraatconcentratie van het mengmonster, bepaald in het laboratorium via ionchromatografie (gegevens LMM Zandregio, 2004). Doorgetrokken lijn is de 1:1 lijn. Afwijking van de meetpunten naar boven of onder deze lijn verschilt tussen jaren.

Het is mogelijk dat deze verschillen veroorzaakt worden doordat de correctiefactor afhankelijk is van de hoogte van de concentratie en dat deze concentratieafhankelijkheid ook nog eens temperatuurafhankelijk is. In het veld wordt de correctiefactor alleen bepaald bij een concentratie van 100 mg/l, waarna bij controle met een oplossing van 150 mg/l de meting binnen zekere marges moet liggen. Het uitgevoerde onderzoek moet hier duidelijkheid over verschaffen.

10.1.3 Fysisch-chemische achtergronden

Het principe van de Nitrachek-reflectometer is gebaseerd op de verkleuring van een teststrookje. Dit strookje wordt bevochtigd met 0,2 ml monsterwater. Het nitraat in dit water wordt door een in het

strookje opgenomen reductiemiddel omgezet in nitriet. Het gevormde nitriet wordt vervolgens op het teststrookje omgezet in salpeterzuur, dat op zijn beurt sulfanilzuur diazoteert. Het uit de reactie gevormde 4-diazobenzeensulfonzuur wordt vervolgens gekoppeld met N-[(naphthyl(l))ethendiamine. De gevormde azo-verbinding is roodviolet gekleurd. Het teststrookje wordt vervolgens in een reflectometer belicht met led-licht waarvan de golflengte 565 nm bedraagt. Het gereflecteerde licht wordt gemeten en is een maat voor de hoeveelheid nitraat (Werkvoorschrift MIL-W-4001-3).

10.1.4 *Opzet van het onderzoek*

Met twee verschillende Nitrachek-reflectometers (van hetzelfde type) is in het laboratorium de respons gemeten bij verschillende concentraties en bij verschillende temperaturen. Nagegaan is of er bepaalde verbanden zijn vast te stellen.

10.2 **Uitvoering**

10.2.1 *Veldwerk*

Voor dit onderzoek zijn geen werkzaamheden in het veld uitgevoerd.

10.2.2 *Laboratoriumwerk*

In de periode mei-juli 2005 zijn met twee Nitrachek reflectometers (N005 en N008) de nitraatconcentraties gemeten van negen verschillende oplossingen bij zes verschillende temperaturen. De volgende nitraatoplossingen zijn gebruikt: 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/l. Bij de volgende temperaturen is gemeten: 5, 10, 15, 20, 25 en 30 °C. Gemeten is volgens de standaardprocedure (SOP LVM-BW-P110). Gekalibreerd is bij 20 °C. Er is steeds twee keer gemeten. Van deze twee metingen wordt het gemiddelde bepaald. Indien de metingen meer dan 10% verschillen van het gemiddelde, wordt nog een derde meting uitgevoerd en meegenomen in het gemiddelde. Tevens is gecorrigeerd voor het verschil in luchttemperatuur tijdens de kalibratie en de actuele meting.

10.2.3 *Dataverwerking*

Het aantal metingen en het gemiddelde van de voor de temperatuur gecorrigeerde metingen is getabellariseerd per apparaat, temperatuur en concentratie. Daarnaast is de relatieve gemiddelde afwijking getabellariseerd. Deze is berekend als het verschil tussen het gemiddelde van de metingen en de aangeboden concentratie en dit verschil is gedeeld door de som van het gemiddelde van de metingen en de aangeboden concentratie gedeeld door twee.

10.3 **Resultaten en interpretatie**

Bij 5 °C werkten de N005 en N008 niet goed. Bij 7 °C kon alleen met de N005 gemeten worden. Deze metingen vervangen de voorgenomen meting bij 10 °C. Het aantal metingen per apparaat, aangeboden concentratie en heersende luchttemperatuur is samengevat in Tabel 10.1. Opvallend is dat bij sommige concentraties en temperaturen vaker dan drie keer is gemeten. De reden hiervoor is niet meer te achterhalen.

Tabel 10.1 Aantal uitgevoerde Nitrachek-metingen per apparaat, concentratie en luchttemperatuur.

Apparaat	Nitraat-concentratie (mg/l)	Luchttemperatuur (°C)				
		7	15	20	25	30
N005	0	2	2	2	2	2
	50	2	3	2	3	2
	100	10	8	6	7	6
	150	4	5	4	6	4
	200	2	2	2	2	2
	250	2	2	2	2	2
	300	2	2	3	2	3
	350	2	2	3	2	2
	400	3	2	2	2	2
	450	2	2	2	3	2
N008	0	0	2	2	2	2
	50	0	2	2	2	2
	100	0	2	7	8	7
	150	0	5	5	5	6
	200	0	2	2	2	2
	250	0	3	2	4	2
	300	0	3	2	2	2
	350	0	2	2	3	2
	400	0	2	3	3	2
	450	0	0	2	1	2

In Tabel 10.2 is het gemiddelde van de concentratiemetingen per apparaat, aangeboden concentratie en heersende luchttemperatuur weergegeven.

Het blijkt dat de relatieve afwijkingen een minder grote variatie vertonen dan de absolute afwijkingen. Daarom zijn deze relatieve afwijkingen weergegeven in Tabel 10.3.

De relatieve gemiddelde afwijking bij de kalibratietemperatuur van 20 °C en de kalibratieconcentratie van 100 mg/l is voor de apparaten N005 en N008 7%, respectievelijk 6%. Hier werd een kleinere afwijking verwacht. Mogelijk wordt de relatief hoge afwijking veroorzaakt door het niet functioneren van de apparatuur bij 5 °C.

De metingen bij de kalibratietemperatuur van 20 °C bij de overige concentraties wijken tot 13% af, het gedrag verschilt voor beide apparaten.

Tabel 10.2 Gemiddelde nitraatconcentratie in mg/l gemeten met de Nitrachek, per apparaat, aangeboden concentratie en luchttemperatuur.

Apparaat	Nitraat-concentratie (mg/l)	Luchttemperatuur (°C)				
		7	15	20	25	30
N005	0	0	0	0	0	0
	50	40	58	56	61	56
	100	76	110	108	114	109
	150	114	164	152	170	164
	200	144	234	215	234	227
	250	187	280	256	281	276
	300	235	344	308	353	327
	350	267	397	348	404	398
	400	310	421	390	422	440
	450	338	467	449	436	470
N008	0	*	0	0	0	0
	50	*	60	56	60	60
	100	*	104	107	111	108
	150	*	170	156	159	169
	200	*	242	226	246	228
	250	*	295	272	302	282
	300	*	382	341	345	336
	350	*	403	384	400	398
	400	*	466	406	445	456
450	*	*	494	497	482	

Hoewel apparaat N005 nog functioneerde bij 7°C, wijken de metingen meer dan normaal af van de concentraties bij de overige metingen met dit apparaat. Indien we deze metingen bij 7°C buiten beschouwing laten, dan wijken de metingen bij de andere temperaturen tot +20% af. Bij apparaat N008 wijken de metingen bij de andere temperaturen dan 20 °C tot +24% af. De afwijkingen zijn grillig en afhankelijk van het apparaat.

Omdat vaak meer dan twee keer is gemeten, blijken de metingen niet stabiel. De niet-stabiele metingen en de grilligheid van de afwijkingen doet vermoeden dat de gerealiseerde uitkomst (Tabel 10.2 en Tabel 10.3) mogelijk niet herhaalbaar is en dat op basis van deze resultaten geen algemeen toepasbare complexe correctiefunctie kan worden afgeleid.

Tabel 10.3 Relatieve afwijking (%) in de gemeten gemiddelde nitraatconcentratie per apparaat, aangeboden concentratie en luchttemperatuur.

Apparaat	Nitraat-concentratie (mg/l)	Luchttemperatuur (°C)				
		7	15	20	25	30
N005	0	*	*	*	*	*
	50	-22	15	12	20	11
	100	-27	9	7	13	8
	150	-28	9	1	12	9
	200	-33	16	7	15	13
	250	-29	11	3	12	10
	300	-24	14	3	16	9
	350	-27	13	-1	14	13
	400	-26	5	-3	5	9
	450	-28	4	0	-3	4
	N008	0	*	*	*	*
50		*	17	11	18	18
100		*	3	6	11	8
150		*	12	4	6	11
200		*	19	12	21	13
250		*	16	9	19	12
300		*	24	13	14	11
350		*	14	9	13	13
400		*	15	1	11	13
450	*	*	9	10	7	

10.4 Conclusies en aanbevelingen

De twee onderzochte apparaten blijken niet te werken bij temperaturen onder de 7°C. Eén van de twee apparaten werkte ook niet bij 7°C.

De afwijking tussen de nitraatconcentratie en de metingen met de Nitrachek vertoont een relatie met apparaat, temperatuur en concentratie. Deze relatie is grillig en mede daarom is het niet zeker of deze afwijkingen reproduceerbaar zijn. Omdat een eventuele correctiefunctie per apparaat moet worden bepaald en omdat wordt getwijfeld aan de reproduceerbaarheid van de afwijkingen, is een eventuele correctie voor andere temperaturen en concentraties niet zinvol.

De Nitrachek-meting is met de reguliere praktijk van kalibratie en temperatuurcorrectie als indicatief te beschouwen, met afwijkingen tot 25%.

Er zijn uit de LMM-praktijk zeer veel Nitrachek-metingen uit het veld en gerelateerde laboratoriummetingen beschikbaar. Met deze data kan de afwijking als functie van apparaat, temperatuur en concentratie worden bepaald tussen het gemiddelde van de Nitrachek-metingen van individuele monsters en de door het laboratorium geanalyseerde nitraatconcentraties van mengmonsters die uit deze individuele monsters zijn samengesteld. Dit met het oog op het verbeteren van de correctiemethode en het daarmee het

verkleinen van de afwijkingen tussen Nitrachek-metingen en laboratoriumresultaten.

11 Filtertype en gevonden kwaliteit van grond- en drainwater

11.1 Inleiding

11.1.1

Doel

Doel van dit onderzoek is het beantwoorden van de vraag of vervanging van het cellulose membraanfilter door een in-line filter voor de filtrering van het grond- en drainwater leidt tot een andere gemeten waterkwaliteit.

11.1.2

Gebruik in het LMM en de overwegingen

Voor de filtrering van grond- en drainwater gebruikte het RIVM van 1992 tot en met 2005 een filterhuis met vervangbaar cellulose-nitraat membraanfilter (hierna genoemd: CeNi-filter). Na het gebruik op een bepaald monsterpunt of voor een bepaald monster wordt het membraan vervangen. Soms moeten, door de beperkte capaciteit van het CeNi-filter, voor hetzelfde monster(punt) meerdere filters gebruikt worden. Vooral in het veld is dit een ongewenste handeling, gelet op de kans op contaminatie. In-line filters zijn wat dat betreft praktischer in het gebruik.

In-line filters bestaan ook uit een huis met een membraanfilter maar dit filter is niet te vervangen. Na gebruik wordt het geheel van filterhuis en filter weggegooid. De filtreercapaciteit van het filter is echter groter, waardoor een in-line filter minder vaak verwisseld hoeft te worden.



Figuur 11.1 Het vervangbare cellulose-nitraat membraanfilter (links) en een in-line filter (rechts)

De bemonstering van water wordt door het RIVM gedeeltelijk uitbesteed aan ingenieursbureaus. Deze bureaus prefereren het gebruik van in-line filters. Ook TNO overwoog in 2005 om gebruik te maken van in-line filters voor het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit. Door een geringere kans op contaminatie en een grotere filtreercapaciteit, waardoor sneller en dus goedkoper gewerkt kan worden, wordt algemeen aan in-line filters de voorkeur gegeven.

Hoewel er dus praktische voordelen zijn, kon er binnen het LMM niet zomaar op in-line filters overgestapt worden. Hiervoor diende eerst nagegaan te worden of deze filters in vergelijking tot het CeNi-filter tot een andere gemeten waterkwaliteit leiden. Dit onderzoek is uitgevoerd in 2005 en 2006.

11.1.3 *Fysisch-chemische achtergronden*

Bij gebruik van een filter spelen verschillende fysisch-chemische aspecten een rol. Onder de fysische eigenschappen vallen onder andere de karakteristieken voor het afvangen van deeltjes en de filtreercapaciteit (snelheid van verstopt raken door afgevangen deeltjes). De chemische eigenschappen geven aan in hoeverre opgeloste stoffen door het filter(huis) worden afgevangen, dan wel uit dit materiaal vrij kunnen komen. In beide gevallen wordt de kwaliteit van het water door het filter(huis) beïnvloed en dit kan, afhankelijk van de mate waarin, ongewenst zijn.

In 2004 heeft het Hoogheemraadschap Rijnland tijdens hun eigen grondwateronderzoek in de Vlietpolder het CeNi-filter vergeleken met enkele in-line filters van de firma Eijkelkamp. Hieruit bleek de betere toepasbaarheid van de in-line filters (tijdwinst) maar ook dat de in-line filters meer organische stoffen afgaven (mondelinge mededelingen). De opname of afgifte van zware metalen is voor het CeNi-filter eerder door het RIVM onderzocht (Van der Velde, 2000). Een aantal metalen werd door het filter afgegeven, dit resulteerde echter niet in normoverschrijding. Spoelen van het filter bleek bovendien voldoende om deze afgifte te beëindigen. Uit NITG-TNO onderzoek (Buijs en Broers; 2004) bleek geen significant verschil in afgifte van metalen tussen het door het RIVM gebruikte filter en een tweetal in-line filters.

11.1.4 *Opzet van het onderzoek*

Verscheidene typen in-line filters zijn onderling en met het CeNi-filter vergeleken. Het onderzoek valt in twee delen uiteen, namelijk een initiële test en een praktijktest.

De initiële test bepaalt welke in-line filters worden onderworpen aan de praktijktest. Indien de initiële test aanleiding geeft om te veronderstellen dat de in-line filters meer (organische) stoffen doorlaten dan het CeNi-filter (verschil > 5%), wordt afgezien van de praktijktest en van de vervanging van het CeNi-filter door een in-line filter. Als de in-line filters minder doorlaten dan het CeNi-filter, dan wordt dit niet als bezwaarlijk beschouwd. Dit is het uitgangspunt (ze filtreren dan beter). Als de initiële test chemisch gezien geen onderscheid tussen de in-line filters aan kan geven, dan wordt voor de praktijktest het filter geselecteerd dat het meest gangbaar is bij derden (bijvoorbeeld ingenieursbureaus). Dit is filter nummer 4 in Tabel 11.1.

Indien uit de praktijktest blijkt dat in-line filters meer stoffen doorlaten dan het CeNi-filter, dan wordt het CeNi-filter niet vervangen. Voor de situatie dat sommige stoffen meer en andere minder worden doorgelaten door het in-line filter, is vooraf geen beoordelingsschema gemaakt, behalve voor nitraat. Het belangrijkste doel van het LMM is namelijk om trends in de nitraatconcentraties aan te geven. Daarom

wordt bij indicaties dat een ander filtertype andere nitraatconcentraties oplevert, afgezien van vervanging van het CeNi-filter. Dit onderzoek heeft betrekking op verschillen tussen filtertypen. Mogelijk zijn er ook relevante verschillen tussen verschillende batches van een filtertype. Dit is niet onderzocht.

Initiële test

Tijdens deze test is geprobeerd om de omstandigheden waarin een verschil tussen filtertypen kan worden ontdekt, te optimaliseren. Hiervoor zijn bemonsteringlocaties geselecteerd met een onderling zo veel mogelijk verschillend en extreem watertype. Op elke locatie wordt grondwater bemonsterd uit slechts één boorgat en gefiltreerd met verschillende filtertypen. Met het eventuele verloop van de kwaliteit van het bemonsterde grondwater wordt rekening gehouden door meerdere monsters van elk filtertype te nemen, waarbij na elk monster van filtertype wordt gewisseld. Een alternatieve onderzoeksopzet zou zijn om eerst een container te vullen met bemonsterd grondwater en vervolgens het water uit de container te filteren met de verschillende filtertypen. Het voordeel van de container is dat natuurlijke variaties in concentraties zijn vereffend. Maar het mogelijke nadeel zou kunnen zijn dat vaste deeltjes in de container gaan samenklonteren en uitzakken en dat hierdoor de praktijk onvoldoende wordt nagebootst en de filtertypen niet meer goed vergeleken worden. Uit deze test volgt een kandidaat in-line filter voor vervanging van het CeNi-filter. Dit kandidaat-filter wordt vervolgens nog in de praktijk getest.

Praktijktest

Het CeNi-filter en het kandidaat in-line filter zijn ingezet tijdens het reguliere LMM-onderzoek. De ene helft van de monsterpunten op een bedrijf is bemonsterd met het CeNi-filter, de andere helft met het kandidaat in-line filter. Toepassing van elk filtertype bij elk boorgat is namelijk als te kostbaar beschouwd. Om een zo goed mogelijke representatieve uitspraak te doen, zijn beide filters onderzocht voor grondwater van de grondsoorten klei, veen en zand en voor drainwater van de klei- en zandgebieden.

11.2 Uitvoering initiële test

11.2.1 Veldwerk

Naast het CeNi-filter zijn vier typen in-line filters getest, zie Tabel 11.1. Filter 1 is het CeNi-filter. Filter 2 tot en met 5 zijn in-line filters.

Tabel 11.1 Overzicht van de karakteristieken van de 5 filtertypen, meegenomen in de initiële test.

Nr.	Merk /Leverancier	Type	Filtratie-oppervlak (cm ²)	Membraantype
1	Schleicher & Schuell	NC 45	130	Cellulose-nitraat
2	Schleicher & Schuell	FP 050 NLGF 0,45	20	Poly-acetaat
3	Eijkelkamp	12.30.01	20	Polyethersulfon
4	Eijkelkamp	12.30.10	300	Polyethersulfon
5	Eijkelkamp	12.30.05	700	Polyethersulfon

De vijf filters zijn op vier locaties onderzocht, zie Tabel 11.2. Per locatie is één boring uitgevoerd naar het bovenste grondwater volgens de LMM-standaardmethode (Zandregio: SOP LBG/424/00; Kleiregio: SOP LBG/425/00; Veenregio: SOP LBG/426/00). Nadat met twee liter grondwater is voorgespoeld, is met een pH-meter en een Nitrachek-meting gecontroleerd of het grondwater aan de gestelde criteria voor de pH en de nitraatconcentratie voldoet (zie Tabel 11.2). Vervolgens zijn per filtertype vier grondwatermonsters genomen. Dit levert dus totaal twintig monsters per boorgat op. Hierbij is een zodanige volgorde van filtertypen gehanteerd dat de gemiddelde volgorde van het rangnummer per filtertype gelijk is (3). De gerealiseerde volgorde is 1, 2, 3, 4, 5, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 4, 3, 2, 1, 5, 4, 3, 2, 1. Op één locatie (zeeklei grasland) is filtertype 3 abusievelijk slechts driemaal gebruikt.

De monsters zijn vervolgens geconserveerd volgens de gangbare LMM-procedure en vervoerd naar het RIVM in Bilthoven.

Tabel 11.2 Criteria voor grondsoort, landgebruik, ligging en watertype voor de selectie van de vier onderzoeklocaties voor het initiële onderzoek.

Grondsoort	Landgebruik	Ligging	Watertype
Zand	Natuur / naaldbos	Zuiden (De Kempen)	Nitratconcentratie > 20 mg/l, pH < 4,5
Zand	Akkerbouw/Mais	Zuiden	Nitratconcentratie > 50 mg/l
Zeeklei	Grasland	Westen	pH ≥ 7, 0
Veen	Grasland	Vlietpolder	-

11.2.2 Laboratoriumwerk

De afzonderlijke grondwatermonsters (totaal 79) zijn chemisch onderzocht op de volgende componenten: Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, Ca, Cl, DOC, Fe, K, Na, KjN, Mg, Mn, NH₄, NO₃, oP, tP en SO₄ (zie bijlage 1). De gerapporteerde detectielimieten zijn Al 0,5; Cd 0,04; Cr 1,0; Cu 0,6; Fe 0,1; KjN 0,14; NH₄ 0,06; Ni 0,5; NO₃ 0,31; Pb 0,2; oP 0,013; tP 0,06; Zn 4,0 (Zie Bijlage 1 voor de eenheden).

11.2.3 Dataverwerking

De resultaten van de chemische analyses zijn in tabellen weergegeven en visueel onderzocht. Daarnaast is per locatie en chemische parameter het effect van elk filtertype statistisch onderzocht met een ANOVA (variantieanalyse). Hiermee wordt voor alle filtertypen het verschil ten opzichte van het CeNi-filter in een analyse onderzocht. Alle gevallen waarbij P (is de kans dat het gevonden verschil met het CeNi-filter toevallig is) kleiner is dan 5%, zijn weergegeven. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

11.3 Uitvoering praktijktest

11.3.1 Veldwerk

Filter nummer 4 (zie Tabel 11.1) is verder getest tijdens het praktijkonderzoek. Bij een LMM-bemonstering op een bedrijf worden zestien grondwater- dan wel zestien drainwaterpunten bemonsterd. De zestien monsterpunten zijn aselekt genummerd. De acht even-genummerde monsters op een bedrijf zijn daarbij gefiltreerd met het

standaard CeNi-filter, de acht oneven genummerde monsters zijn gefiltreerd met het kandidaat in-line filter nummer 4.

Het effect van het filtertype op de gevonden grond- en drainwaterkwaliteit is op totaal 197 bedrijven onderzocht. Hiervan is op 163 bedrijven alleen het grondwater, op 24 bedrijven alleen drainwater en op tien bedrijven zowel grond- als drainwater bemonsterd.

Van de totaal 173 bedrijven waar het grondwater is bemonsterd, liggen er veertien bedrijven in de Kleiregio, 36 in de Veenregio en 123 in de Zandregio. De bedrijven in de Zandregio zijn bemonsterd in 2005. De bedrijven in de Klei- en Veenregio zijn bemonsterd in januari/maart 2005, najaar 2005 en januari/maart 2006. Van de 173 bedrijven zijn er vijftien tweemaal en zeven driemaal bezocht en bemonsterd.

Op 34 bedrijven is het drainwater bemonsterd. Daarvan is op één bedrijf het drainwater gedurende twee rondes bemonsterd, op de andere bedrijven slechts eenmaal (het gaat hier uitsluitend om de bemonsteringen met twee filtertypen). Hiervan liggen er veertien in de Kleiregio, negen in de Veenregio en elf in de Zandregio. Er zijn 33 drainbemonsteringen uitgevoerd in september/december 2006 en twee in januari 2007.

Van de tien bedrijven waar zowel het grondwater als het drainwater is bemonsterd, liggen er zeven in de Veenregio en drie in de Zandregio. In tegenstelling tot het grondwater is het drainwater niet in het veld, maar in het laboratorium gefiltreerd, zie paragraaf 4.3.2.

De individuele grond- en drainwatermonsters zijn volgens de gangbare LMM-procedures behandeld (grondwater: Zandregio: SOP LBG/424/00; Kleiregio: SOP LBG/425/00; Veenregio: SOP LBG/426/00; drainwater: SOP LBG/432/00) en vervoerd naar het RIVM in Bilthoven.

11.3.2 *Laboratoriumwerk*

In het laboratorium zijn per bedrijf de acht individuele grondwatermonsters die in het veld gefiltreerd zijn, met het CeNi-filter gemengd tot één monster. Evenzo is een mengmonster gemaakt van de acht individuele grondwatermonsters die in het veld met het kandidaat in-line filter nummer 4 zijn gefiltreerd. Met de vijftien bedrijven die tweemaal zijn bemonsterd en de zeven bedrijven in triplo levert dit totaal 202 gepaarde mengmonsters grondwater op.

Van de individuele ongefiltreerde drainwatermonsters is per bedrijf één mengmonster gemaakt. Een deel van dit mengmonster is gefiltreerd met het CeNi-filter, een ander deel is gefiltreerd met het kandidaat in-line filter nummer 4. Met 34 drainbedrijven, waarvan er één tweemaal is bemonsterd, levert dit 35 gepaarde mengmonsters drainwater op.

De mengmonsters grond- en drainwater zijn chemisch onderzocht op de volgende componenten: Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, Ca, Cl, DOC, Fe, K, Na, tN, Mg, Mn, NH₄, NO₃, oP, tP en SO₄ (zie Bijlage 1). De gerapporteerde detectielimieten zijn Al 0,5; Cd 0,04; Cr 1,0; Cu 0,6; Fe 0,1; KJN 0,14; NH₄ 0,06; Ni 0,5; NO₃ 0,31; Pb 0,2; oP 0,013; tP 0,06; Zn 4,0 (zie Bijlage 1 voor de eenheden).

Tussen de uitvoering van de initiële test en de praktijktest werd in het analyselaboratorium overgegaan van de Kjeldahl-stikstofparameter (KjN) naar de totaal-stikstofparameter (tN).

11.3.3 *Dataverwerking*

Waarnemingen onder de detectielimiet zijn gelijkgesteld aan nul. De concentratie aan organisch fosfaat is berekend als het verschil tussen tP en oP. Indien de concentratie aan oP groter is dan tP, is de concentratie aan organisch fosfaat gelijk aan nul gesteld.

Voor iedere geanalyseerde component zijn cumulatieve frequentiediagrammen (CFD) gemaakt van:

- bedrijfsgemiddelde concentraties in grondwater en drainwater voor ieder filtertype,
- de absolute en relatieve verschillen tussen de filtertypen per bedrijf.

De relatieve verschillen in % per bedrijf zijn berekend door het verschil in gemiddelde per filtertype en per bedrijf te delen door het gemiddelde van de twee filtertypen per bedrijf. Naast een visuele beoordeling van de bedrijfsgemiddelden via de CFD's is de invloed van het filtertype op de gevonden grondwaterkwaliteit statistisch beoordeeld. Zie voor verdere toelichting Hoofdstuk 2.

In die gevallen dat er visueel en statistisch een significant verschil is gevonden, is onderzocht of de concentratieverhoging bij het kandidaat in-line filter meer dan 5% van het CeNi-filter bedraagt. Indien dit het geval is, is de verhoging als significant én relevant beoordeeld.

11.4 **Resultaten en interpretatie**

11.4.1 *Initiële test*

Gemiddeld genomen over alle locaties zijn geen duidelijke verschillen tussen de in-line filters en het CeNi-filter gevonden. De resultaten van de chemische analyses zijn ook per locatie en per filtertype onderzocht en weergegeven in Bijlage 14. Ook visueel zijn er geen aanwijzingen dat de in-line filters meer stoffen doorlaten (hogere concentraties geven) dan het CeNi-filter. Soms lijken de concentraties meer samen te hangen met de volgorde waarin de filters zijn toegepast. Dit zou kunnen duiden op een spoeffect. Deze samenhang met de volgorde wordt (visueel) waargenomen voor:

Zand-natuur:	Al ↑, B ↓, Cl ↑, Cu ↑, Fe ↓, K ↓, KjN ↓, Ni ↑, NO ₃ ↓, Pb ↓, SO ₄ ↑
Zand-landbouw:	Al ↑, Fe ↓, Pb ↓, SO ₄ ↓, Zn ↓
Zeeklei:	Zn ↓
Veen:	Al ↑, B ↑, Mg ↓, Na ↓

Incidentele uitschieters worden gevonden bij:

Zeeklei:	Al, As, DOC, Cu
Veen:	Ni

In één geval is het onduidelijk of er sprake is van een spoeffect en/of een uitschieter:

Zeeklei:	Ni
----------	----

De parameters waarbij een statistisch significant verschil ($P < 5\%$) tussen een filtertype en het CeNi-filter wordt vastgesteld zijn, gesorteerd op dit verschil, samengevat in Tabel 11.3.

Een paar verschillen in Tabel 11.3 zijn terug te voeren op uitschieters (grijs gearceerd) en worden daarom genegeerd. Dit betreft de parameters Al, DOC, Cu, alle drie voor Zeeklei en filter nummer 2.

Tabel 11.3 Parameters en locaties waar een significant verschil wordt gevonden ($P < 5\%$) tussen het gemiddelde analyseresultaat van het CeNi-filter en het in-line filter. Er is gesorteerd op de grootte van dit verschil (in-line minus CeNi-filter). Uitschieters zijn grijs gearceerd.

Filter	Parameter	Locatie	CeNi	Vershil	P(%)
4	Sr	Zeeklei	1576,0	62,78	2,72
5	Na	Zeeklei	661,6	16,13	2,06
4	Ca	Zeeklei	425,9	10,50	1,42
2	DOC	Zeeklei	8,50	4,88	1,20
4	NO ₃	Zand-Landbouw	124,4	2,16	0,07
2	NO ₃	Zand-Landbouw	124,4	1,93	0,16
3	NO ₃	Zand-Landbouw	124,4	1,84	0,23
5	NO ₃	Zand-Landbouw	124,4	1,75	0,35
2	Cu	Zeeklei	0,00	0,53	0,05
5	DOC	Zand-Natuur	6,37	0,27	0,68
3	tP	Zeeklei	0,63	0,06	0,45
4	tP	Zeeklei	0,63	0,05	0,56
3	NH ₄	Zand-Landbouw	0,11	-0,06	0,31
4	NH ₄	Zand-Landbouw	0,11	-0,06	0,57
5	NH ₄	Zand-Landbouw	0,11	-0,06	0,42
2	NH ₄	Zand-Landbouw	0,11	-0,07	0,07
2	Pb	Zeeklei	0,18	-0,18	4,01
3	Pb	Veen-gras	0,23	-0,18	1,36
4	Pb	Zeeklei	0,18	-0,18	4,01
5	Pb	Zeeklei	0,18	-0,18	4,01
2	Pb	Veen-gras	0,23	-0,23	0,27
4	Pb	Veen-gras	0,23	-0,23	0,27
5	Pb	Veen-gras	0,23	-0,23	0,27
2	Cu	Veen-gras	0,33	-0,33	1,57
3	Cu	Veen-gras	0,33	-0,33	1,57
4	Cu	Veen-gras	0,33	-0,33	1,57
4	KjN	Zand-Natuur	0,63	-0,33	3,46
5	Cu	Veen-gras	0,33	-0,33	1,57
3	KjN	Zand-Landbouw	2,20	-0,46	1,28
2	Al	Zeeklei	42,5	-35,0	2,69
3	Al	Zeeklei	42,5	-39,17	2,27
4	Al	Zeeklei	42,5	-42,50	0,95
5	Al	Zeeklei	42,5	-42,50	0,95

De positieve verschillen (het in-line filter geeft een hogere concentratie dan het CeNi-filter) zijn in Tabel 11.3 boven de stippellijn aangegeven. Deze verschillen zijn kleiner dan 5% en dit werd op voorhand geaccepteerd (zie paragraaf 11.1.4). Opvallend is wel dat het gebruik van (alle typen) in-line filters bij akkerbouw-op-Zand tot hogere (circa 2%) gemeten NO₃-concentraties leidt. Het is daarbij ook opvallend dat

de in-line filters bij akkerbouw-op-Zand leiden tot lagere NH_4 -concentraties. Van nitraat wordt verwacht dat het, net als chloride, niet wordt gebonden aan een filter. Maar in tegenstelling tot chloride kan nitraat wel chemisch worden omgezet of gevormd. Het zou kunnen dat NH_4 bij de in-line filters is omgezet in nitraat, waardoor deze meer nitraat en minder NH_4 geven, maar een afname aan NH_4 van 0,06 mg/l kan slechts $62/18 \times 0,06 = 0,21$ mg/l aan nitraat opleveren. Dit is te weinig om de hogere nitraatconcentraties te kunnen verklaren. De in-line filters geven meestal, maar niet significant, ook lagere Kjeldahl-stikstofconcentraties (gemiddeld 0,35 mg/l). Een omzetting van NH_4 en Kjeldahl-stikstof in nitraat kan wel de hogere nitraatconcentraties van de in-line filters verklaren. Op voorhand hadden we echter geen omzettingen van gereduceerde stikstofverbindingen tot nitraat op een filter verwacht.

Negatieve verschillen (het in-line filter geeft een lagere concentratie dan het CeNi-filter) worden niet als bezwaarlijk beschouwd (zie paragraaf 11.1.4) en zijn daarom geen indicatie om wel of niet op de in-line filter over te gaan. De lagere concentraties van NH_4 en KjN zijn hiervoor al besproken in relatie tot de hogere concentraties voor nitraat.

Alle in-line filters blijken dus geschikt als kandidaat-filter.

Omdat daarnaast géén van de in-line filters zich positief dan wel negatief onderscheidt van de andere in-line filters wordt filter nummer 4 gekozen als kandidaat in-line filter (zie paragraaf 11.1.4).

11.4.2 *Praktijktest*

De gemiddelde concentraties per parameter en filtertype en de absolute en relatieve verschillen in concentraties tussen het in-line filter en het CeNi-filter met de significantie daarvan, zijn naar grondsoort en watertype weergegeven in de Tabellen 11.4 tot en met 11.8.

In Bijlage 15 zijn tevens voor iedere geanalyseerde component de cumulatieve frequentiediagrammen (CFD) weergegeven van:

- bedrijfsgemiddelde concentraties in grondwater en drainwater voor ieder filtertype (alle grondsoorten samen genomen),
- de absolute en relatieve verschillen tussen de filtertypen per bedrijf voor grond- en drainwater gecombineerd (alle grondsoorten samen genomen).

Tabel 11.4 Alle grondsoorten, grond- en drainwater, gemiddelde concentraties en het absolute en relatieve verschil tussen het CeNi-en het in-line filter (in-line – CeNi) met de significantie, gesorteerd op het relatieve verschil.

Parameter	CeNi	Inline	Aantal	Vershil	P%	Vershil%	P%
As	4,2	4,2	237	0,0	93,0	8	6,4
Fe	4,2	4,4	237	0,2	50,6	6	29,9
K	13,4	13,9	237	0,5	23,2	2	44,6
NO ₃ v	56,6	57,3	201	0,7	75,7	2	56,9
SO ₄	133,4	139,1	237	5,7	30,1	1	56,2
Ca	105,0	107,8	237	2,8	11,1	1	60,3
Cl	46,3	48,1	237	1,9	42,0	1	66,6
Mg	19,1	19,2	237	0,2	64,6	1	63,3
Sr	406,4	418,8	237	12,4	7,3	1	71,0
DOC	32,6	32,8	237	0,1	83,0	0	88,8
tN	15,9	15,7	229	-0,2	62,1	0	99,9
ECv	81,0	81,6	237	0,6	65,3	0	96,8
pH	6,0	6,1	237	0,0	32,4	0	31,8
Na	34,0	32,6	237	-1,4	37,8	-1	61,7
NO ₃	53,8	53,3	237	-0,4	83,4	-3	53,2
NH ₄	2,1	2,1	237	0,0	86,8	-4	43,0
Ba	84,6	83,2	237	-1,4	41,6	-5	1,4
Ni	13,2	12,8	237	-0,4	60,9	-5	19,6
Cr	1,4	1,3	237	-0,1	6,8	-5	31,0
Cu	7,5	6,9	237	-0,6	21,8	-12	0,4
Zn	40,3	34,6	237	-5,7	0,8	-12	0,6
Cd	0,2	0,2	237	0,0	0,2	-13	3,8
oP	0,2	0,2	237	0,0	41,3	-25	0,0
Pb	1,4	1,3	237	-0,1	39,6	-31	0,0
Al	630,9	571,8	237	-59,1	1,3	-32	0,0
tP	0,3	0,2	237	-0,1	0,0	-73	0,0
orgP	0,1	0,0	237	-0,1	0,0	-103	0,0

Tabel 11.5 Klei, grondwater, gemiddelde concentraties en het absolute en relatieve verschil tussen het CeNi-en het in-line filter (in-line – CeNi) met de significantie, gesorteerd op het relatieve verschil.

Parameter	CeNi	Inline	Aantal	Vershil	P%	Vershil%	P%
Fe	3,8	3,7	32	-0,1	85,5	15	44,2
Cr	0,7	0,7	32	-0,1	71,4	8	50,4
As	4,2	3,8	32	-0,4	54,4	4	76,1
K	6,9	6,7	32	-0,2	79,2	4	72,5
NO ₃	41,6	49,9	32	8,3	38,4	4	77,2
NO ₃ v	39,5	45,9	32	6,4	38,4	4	67,1
Mg	29,7	29,2	32	-0,5	75,5	3	53,3
tN	9,2	10,4	24	1,2	29,9	1	91,4
ECv	128,4	128,3	32	0,0	99,6	1	71,9
Ca	202,9	204,5	32	1,7	82,0	1	82,9
Cl	58,5	54,1	32	-4,3	61,1	0	99,5
Ni	10,0	12,0	32	2,1	30,7	0	97,1
Sr	733,7	739,7	32	5,9	79,9	0	91,1
pH	6,7	6,7	32	0,0	42,9	0	39,9
SO ₄	244,4	242,6	32	-1,8	93,2	-1	85,3
Na	58,8	43,9	32	-14,9	11,9	-5	56,0
DOC	13,7	13,5	32	-0,2	75,7	-6	19,1
Cd	0,1	0,1	32	0,0	42,0	-9	69,2
Zn	15,2	15,9	32	0,7	71,3	-13	37,1
Ba	64,9	66,9	32	1,9	75,2	-13	11,6
Cu	3,6	3,0	32	-0,6	16,2	-21	16,0
oP	0,2	0,1	32	-0,1	3,3	-32	12,4
NH ₄	0,7	0,5	32	-0,2	15,6	-34	4,1
Pb	0,5	0,2	32	-0,3	0,5	-92	0,0
tP	0,4	0,2	32	-0,2	0,0	-98	0,0
Al	100,9	67,2	32	-33,8	9,3	-104	0,0
orgP	0,2	0,1	32	-0,1	0,0	-114	0,0

Tabel 11.6 Veen, grondwater, gemiddelde concentraties en het absolute en relatieve verschil tussen het CeNi-en het in-line filter (in-line – CeNi) met de significantie, gesorteerd op het relatieve verschil.

Parameter	CeNi	Inline	Aantal	Vershil	P%	Vershil%	P%
K	6,6	8,0	46	1,4	5,6	11	13,5
Fe	9,7	10,5	46	0,8	51,1	11	30,1
Cl	58,8	73,3	46	14,5	15,2	10	8,8
NH ₄	7,2	7,6	46	0,3	43,8	10	8,7
tN	9,5	9,7	46	0,2	61,2	7	18,4
Ca	149,5	163,0	46	13,5	4,8	6	10,3
Sr	739,4	801,3	46	61,9	3,3	6	8,8
NO ₃ v	8,8	8,3	45	-0,5	63,7	6	49,6
Na	46,2	51,9	46	5,6	26,1	5	26,4
oP	0,5	0,5	46	0,1	28,1	5	63,9
Mg	29,1	30,7	46	1,5	22,8	4	33,5
SO ₄	262,4	289,8	46	27,4	25,3	3	66,0
ECv	114,0	118,5	46	4,5	34,8	3	37,6
DOC	56,9	56,7	46	-0,2	93,0	1	87,0
As	5,4	5,0	46	-0,4	44,0	0	98,8
Ba	88,9	91,2	46	2,2	46,7	0	96,3
pH	6,3	6,3	46	0,0	32,3	0	32,7
Ni	12,0	11,3	46	-0,7	47,9	-5	40,8
NO ₃	3,8	3,6	46	-0,3	80,1	-13	39,2
Cr	1,4	1,2	46	-0,2	16,2	-15	26,9
tP	0,7	0,7	46	-0,1	15,5	-17	4,2
Zn	26,6	19,9	46	-6,7	33,5	-30	2,1
Cd	0,1	0,0	46	0,0	29,9	-35	3,3
Cu	2,8	2,5	46	-0,3	50,9	-36	0,6
Pb	2,9	2,6	46	-0,2	58,4	-36	1,2
Al	335,4	284,7	46	-50,8	12,1	-38	0,1
orgP	0,3	0,1	46	-0,1	0,0	-75	0,0

Tabel 11.7 Zand, grondwater, gemiddelde concentraties en het absolute en relatieve verschil tussen het CeNi-en het in-line filter (in-line – CeNi) met de significantie, gesorteerd op het relatieve verschil.

Parameter	CeNi	Inline	Aantal	Vershil	P%	Vershil%	P%
As	4,2	4,5	124	0,3	50,9	14	4,8
Fe	3,4	3,5	124	0,1	72,6	5	55,9
DOC	29,7	30,1	124	0,5	61,0	1	65,8
SO ₄	52,3	53,0	124	0,7	66,9	1	60,4
NO ₃ v	78,4	78,0	124	-0,4	89,5	1	90,0
NH ₄	0,9	0,8	124	0,0	71,5	0	95,7
pH	5,6	5,6	124	0,0	39,1	0	38,4
Ca	55,9	55,9	124	0,0	98,1	-1	81,2
K	17,8	18,4	124	0,6	46,3	-1	85,5
Mg	12,0	11,9	124	-0,1	61,1	-1	76,0
Sr	169,1	168,8	124	-0,4	93,4	-1	65,6
ECv	54,6	54,1	124	-0,5	59,1	-1	43,0
Cl	29,7	28,8	124	-0,9	23,7	-2	39,8
Cu	10,7	9,9	124	-0,7	41,3	-2	68,1
Na	18,4	17,5	124	-0,9	8,8	-2	31,1
NO ₃	78,2	75,2	124	-2,9	33,3	-2	77,5
tN	20,5	19,8	124	-0,7	32,2	-3	45,1
Ba	99,5	95,5	124	-4,1	14,3	-5	5,0
Cr	1,8	1,7	124	-0,1	24,1	-6	37,6
Ni	16,3	15,3	124	-1,0	47,4	-6	34,7
Zn	58,6	50,1	124	-8,5	0,8	-7	18,4
Al	952,4	875,7	124	-76,7	7,9	-16	0,8
Pb	1,3	1,3	124	0,0	85,2	-16	0,7
Cd	0,3	0,3	124	-0,1	0,2	-17	2,0
oP	0,1	0,1	124	0,0	20,9	-36	0,1
tP	0,2	0,1	124	-0,1	0,0	-106	0,0
orgP	0,1	0,0	124	-0,1	0,0	-128	0,0

Tabel 11.8 Alle grondsoorten, drainwater, gemiddelde concentraties en het absolute en relatieve verschil tussen het CeNi-en het in-line filter (in-line – CeNi) met de significantie, gesorteerd op het relatieve verschil.

Parameter	CeNi	Inline	Aantal	Vershil	P%	Vershil%	P%
Cd	0,1	0,1	35	0,0	18,4	26	9,1
Cr	0,8	0,8	35	0,0	38,9	2	78,8
Cl	77,3	77,9	35	0,6	15,9	1	9,7
As	2,7	2,7	35	0,0	68,7	0	87,3
SO ₄	150,0	151,7	35	1,6	20,6	0	19,8
Sr	510,4	508,9	35	-1,5	70,8	0	96,6
tN	12,7	12,8	35	0,0	28,7	0	62,7
ECv	88,1	88,1	35	0,0	*	0	*
pH	6,6	6,6	35	0,0	*	0	*
Ca	130,8	130,4	35	-0,4	58,6	-1	24,5
Mg	21,1	21,1	35	-0,1	60,3	-1	43,1
Na	50,7	50,3	35	-0,3	42,0	-1	31,5
NO ₃	44,1	44,4	35	0,3	33,4	-1	29,3
DOC	28,4	28,1	35	-0,3	21,3	-1	1,9
K	12,6	12,4	35	-0,1	33,2	-1	33,2
Ba	44,1	44,1	35	0,0	93,7	-3	15,6
Ni	7,0	6,8	35	-0,2	10,1	-5	0,9
Fe	0,3	0,3	35	0,0	74,9	-6	35,8
tP	0,3	0,2	35	-0,1	1,3	-7	51,0
Zn	16,3	15,9	35	-0,5	32,7	-7	48,5
NH ₄	1,0	1,0	35	0,0	85,4	-8	19,0
Cu	5,8	5,4	35	-0,5	0,3	-10	1,7
oP	0,2	0,2	35	0,0	41,5	-16	4,6
Al	364,3	333,6	35	-30,7	0,9	-18	2,5
Pb	0,6	0,6	35	-0,1	1,4	-22	3,3
orgP	0,1	0,0	35	-0,1	0,4	-40	1,7
NO _{3v}	*	*	0	*	*	*	*

In-line filter > CeNi-filter

In paragraaf 11.3.3 zijn relevante verschillen omschreven als significante verschillen ($P < 5\%$) waarbij het kandidaat in-line filter een meer dan 5% hogere concentratie geeft en ook het absolute verschil significant is. Deze verschillen zijn niet gevonden. Visuele inspectie van de gesorteerde grondwaterconcentraties (zie Bijlage 15) toont voor Sr bij gebruik van het kandidaat in-line filter wel systematisch circa 12% hogere concentraties voor niveaus $> 1000 \mu\text{g/l}$. Hogere Sr-concentraties werden voor hetzelfde in-line filter ook vastgesteld bij de initiële test. Nader onderzoek doet vermoeden dat de verschillen groter worden naarmate de concentratie toeneemt. Een mogelijke verklaring hiervoor is niet gevonden. De bij de initiële test voor het kandidaat in-line filter gevonden hogere concentraties van Ca, NO₃ en tP worden niet in de praktijktest teruggevonden. Voor NO₃ en tP wordt zelfs het tegenovergestelde waargenomen.

CeNi-filter > in-line filter

Het CeNi-filter blijkt sommige stoffen meer door te laten dan het kandidaat in-line filter. Visuele inspectie van de gesorteerde gepaarde concentraties en de CFD's in Bijlage 15 geeft dit aan voor: Al (grond- en drainwater), Cd (grondwater), Cr (grond- en drainwater), Cu

(drainwater), NO₃ (grondwater met meer dan 50 mg/l aan nitraat), tP (grond- en drainwater). Dit volgt (deels) ook uit de statistische analyse. Significante (negatieve) absolute verschillen in combinatie met significante (negatieve) relatieve verschillen die groter zijn dan 5%, worden gevonden voor:

*Alle grondsoorten gecombineerd, grond- en drainwater: Al, Cd, tP, orgP, Zn
Klei, grondwater: tP, orgP, Pb
Veen, grondwater: orgP
Zand, grondwater: Cd, tP, orgP
Alle grondsoorten gecombineerd, drainwater: Al, Cu, orgP, Pb*

Bij de initiële test gaven alle onderzochte in-line filters bij akkerbouw-op-Zand hogere nitraatconcentraties dan het CeNi-filter. In de praktijktest geeft juist het CeNi-filter gemiddeld 4% hogere nitraatconcentraties in het geval van grondwater bij nitraatconcentraties > 50 mg/l. Dit volgt uit een visuele inspectie van de grafieken in Bijlage 15. Merk op dat deze bevinding niet volgt uit de statistische analyse van de praktijktest, die alleen naar een gemiddelde waarde kijkt.

Het CeNi-filter geeft in de praktijktest (soms afhankelijk van de grondsoort) duidelijk hogere concentraties voor Al, Cd, Cu, tP, orgP, Pb en Zn dan het kandidaat in-line filter. Voor tP werd met het CeNi-filter in de initiële test juist een iets lagere concentratie gevonden (zie Tabel 11.3).

11.5 Conclusies en aanbevelingen

Er is geen aanleiding gevonden om te veronderstellen dat vervanging van het RIVM cellulose membraanfilter door het kandidaat in-line filter nummer 4 voor de onderzochte parameters tot hogere concentraties zal leiden. Uitzondering is Sr. Bij grondwaterconcentraties >1000 µg/l geeft het in-line filter circa 12% hogere Sr-concentraties.

Er zijn geen aanwijzingen gevonden dat met het kandidaat in-line filter nummer 4 andere nitraatconcentraties gevonden zullen worden dan met het RIVM cellulose membraanfilter.

Bij vervanging van het RIVM cellulose membraanfilter door het kandidaat in-line filter nummer 4 kunnen voor enkele parameters gemiddeld lagere concentraties worden gevonden. Dit is het geval voor Al, Cd, Cu, tP, orgP, Pb en Zn. Dat het in-line filter lagere concentraties zou geven, werd echter op voorhand als niet bezwaarlijk beschouwd – behalve als dit het geval zou zijn voor nitraat.

Na dit onderzoek is in het LMM overgegaan op het in-line filter nummer 4.

Dit onderzoek heeft zich niet gericht op mogelijke verschillen tussen filterbatches van eenzelfde filtertype. Mogelijk zijn die verschillen net zo groot als tussen verschillende filtertypen. In het geval dat verschillen tussen filtertypen veroorzaakt worden door verschillen tussen batches in plaats van werkelijk verschillen tussen filtertypen, zouden ook andere

filtertypen gebruikt kunnen worden. Vooral gebruikersgemak en prijs zijn dan van belang bij de keuze voor een filter. Onderzoek naar verschillen tussen batches van het gebruikte filtertype zou dan antwoord geven op de vraag of een overstap naar een andere goedkoper of gebruiksvriendelijker filter verantwoord is.

Literatuur

- Boumans, L.J.M., C.R. Meinardi, G.J.W. Krajenbrink (1989). 'Nitraatgehalte en kwaliteit van het grondwater onder grasland in de zandgebieden'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM Rapport 728472013.
- Buijs E.A. en H.P. Broers. 'Voorbereiding van de bemonstering en analyse van het landelijk meetnet grondwaterkwaliteit in 2004'. TNO concept-rapport, 2004.
- Busink, E.R.V. en C.E. Kleijn, (1992) 'Haalbaarheidsonderzoek bodemvochtmonitoring Mergelland'. Bunnik: CSO Adviesbureau voor Milieuonderzoek, CSO-rapport nr. CSO.078.92 (in opdracht van de provincie Limburg)
- Busink, E.R.V. en C.E. Kleijn (1993). 'Onderzoek naar de mogelijkheid tot het samenstellen van mengmonsters t.b.v. bodemvochtonderzoek in het Mergelland'. Bunnik: CSO Adviesbureau voor Milieuonderzoek, CSO-rapport nr. 93.048 (in opdracht van de provincie Limburg).
- CSO (1994). 'Bodemkwaliteitsmeetnet provincie Utrecht – resultaten van de eerste meetronde van het meetnet – vermessing'. Bunnik: CSO Adviesbureau voor Milieuonderzoek, CSO-rapportnr 94.022b.
- De Goffau, A., T.C. van Leeuwen, A. van den Ham, G.J. Doornewaard, B. Fraters. (2012). 'Minerals Policy Monitoring Programme Report 2007 – 2010. Methods and Procedures'. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven, the Netherlands, Bilthoven, RIVM Report 680717018.
- De Klijne, A., J.W. Reijs, B. Fraters, J. Hoop, T.C. van Leeuwen (2010). Eindrapport van de evaluatie van het LMM. 'Scenario's voor het programma vanaf 2011'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM rapport 680717012.
- Fraters, B., H.A. Vissenberg, L.J.M. Boumans, T. de Haan, D.W. de Hoop, (1997). 'Meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven in het zandgebied (MKBGL-zand) 1992-1995'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM Rapport 714801014.
- Fraters, B., B.A. Beijen, G.J. Brandsma, H.F.M.W. van Rijswijk, J.W. Reijs, E. Buis, M.W. Hoogeveen, (2012). 'Optimalisatie van het basismetnet van het Landelijk Meetnet effecten Mestbeleid. Studie naar bezuinigingsmogelijkheden'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM Rapport 680717027.
- Fraters, B. en L.J.M. Boumans(2015) 'Meten van nitraatconcentraties in de onverzadigde zone bij lössgronden. Literatuurstudie naar meetmethoden'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, RIVM. Rapport 2015-0052.
- Kleijn, C.E. (1988) 'Nitraatuitspoeling in het Mergelland: resultaten van een veldonderzoek'. Instituut voor Ruimtelijk Onderzoek, Faculteit der Ruimtelijke Wetenschappen, Universiteit Utrecht.
- Mak, W., P. Bakker, P., G. Frapporti, G. (1999). 'Evaluatie Provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit Limburg en Bodemvochtmeetnet nitraat Mergelland'. IWACO, Maastricht, eindrapport projectb 3361410.

- Meinardi, C.R. (2005). Stromen van water en stoffen door de bodem en naar sloten in de Vlietpolder. Bilthoven, RIVM Rapport 500003004.
- NEN-EN-ISO (2012). 'Water – Monsterneming - Deel 3: Conservering en behandeling van watermonsters'. NEN, Delft. Norm NEN-EN-ISO 5667-3
- Payne, R., S. Welham and S. Harding (2012). A Guide to REML in GenStat® (15e edition). © 2012 VSN International. Internetadres (juli 2015):
<http://www.vsn.co.uk/downloads/genstat/release15/doc/RemlGuide.pdf>
- Payne, R. (2012). A Guide to Anova and Design in GenStat® (15e edition). © 2012 VSN International. Internetadres (juli 2015):
<http://www.vsn.co.uk/downloads/genstat/release15/doc/AnovaGuide.pdf>
- PIMM (1985). 'Project Integratie Milieumetingen, 1987; Centrale droogmakerij 1985'. Provincie Zuid-Holland.
- PIMM (1994). 'Project Integratie Milieumetingen; Milieukwaliteit van het landelijk gebied in Zuid-Holland 1983-1992, overzicht van 10 jaar meten in het kader van het project integratie milieumetingen'. Provincie Zuid-Holland.
- Van der Grift, B. (2003) Samenstelling grondwater Vlietpolder. Utrecht, NITG-TNO rapport 005.63034.
- Van der Velde-Koerts T (2000). 'Grondwaterbemonstering vanuit een analytisch-chemisch perspectief'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM-rapport 518001006
- Van Erp, P.J., V.J.G. Houba, M.L. van Beusichem(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 Swinderen E.C., W.J. Willems, C.H.G. Daatselaar, T. de Haan, D.W. de Hoop (1994). 'Meetprogramma Kwaliteit Bovenste Grondwater Landbouwbedrijven resultaten eerste bemonstering 1992'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM-rapport 714901002
- Verhagen, H.L.M. en H.S.M.A. Diederer (1991). 'Vergelijkingsmetingen van de analyse- en monsternemingmethode van de vaste en vloeibare fase van bodemmonsters'. TNO. Additioneel Programma Verzuringsonderzoek, rapport 126-1.
- VSN International (2012). GenStat for Windows 15th Edition. VSN International, Hemel Hempstead, UK. Web page: GenStat.co.uk
- Vissenberg H.A. (1995). 'Bepaling van een aantal kenmerken voor de nitraatbepaling in grondwater met de Nitrachek'. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. RIVM-rapport 712601001. Protocol LBG P065 (vermeld in Hoofdstuk 9)
- Westerdijk, C.E. (1999). 'Vergelijking stikstofbepalingmethoden in proef WR800/PR3608'. Intern memo PAV-Lelystad.

Overzicht van RIVM SOPs, protocollen en werkvoorschriften

Protocol LBG/017/00; Grondwatermonsterneming ten behoeve van anorganische macro- en microparameters met behulp van een monsterlans en een slangenpomp. Bilthoven, RIVM, 1993

Protocol LBG/P065/00; Bemonstering van drainwater ten behoeve van het deelproject Monitoring Vermesting, onderzoek MKBGL-kleidrains. Bilthoven, RIVM, 1998

SOP LBG/414/00; Opslaan en transporteren van monsters in een koelbox. Bilthoven, RIVM, 2000

SOP LBG/424/00; Grondwatermonstering met behulp van een bemonsteringslans en slangenpomp op zandgronden. Bilthoven, RIVM, 2000

SOP LBG/425/00; Grondwatermonstering met behulp van een bemonsteringslans en slangenpomp op kleigronden. Bilthoven, RIVM, 2000

SOP LBG/426/00; Grondwatermonstering met behulp van een bemonsteringslans en slangenpomp op veengronden. Bilthoven, RIVM, 2000

SOP LBG/432/00; Drainwaterbemonstering. Bilthoven, RIVM, 2000

SOP LVM-BW-P110; 'Het meten van de nitraatconcentratie in een waterige oplossing met behulp van een Nitrachek-reflectometer (type 404)'. Bilthoven, RIVM, 2006

Werkvoorschrift MIL-W-4001-3; Het meten van de nitraatconcentratie in een waterige oplossing m.b.v. een Nitrachek-reflectometer (type 404). Bilthoven, RIVM, 2016

Bijlage 1 Overzicht onderzochte parameters met eenheid

Tabel 1a Parameters en chemische analysemethoden vanaf 2009

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

Tabel 1b Parameters en bekende normen

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

Opmerking: onderzochte parameters zijn niet voor ieder methodiekonderzoek hetzelfde.

^a Streefwaarde

^b Interventiewaarde

^c Jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm (JG-MKN)

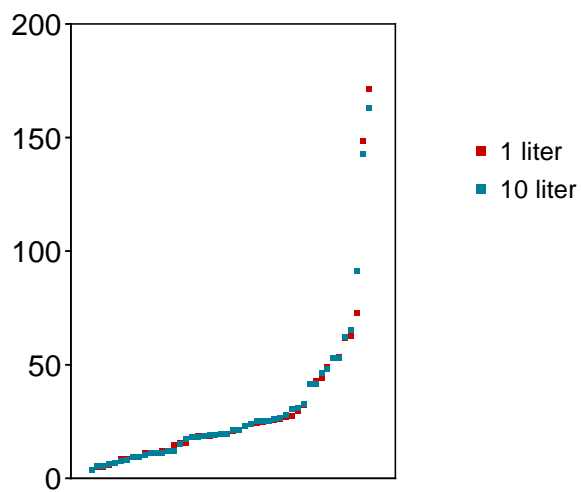
^d Maximaal Aanvaardbare Concentratie (MAC-MKN)

^e Europese norm (uit: Europese grondwaterrichtlijn)

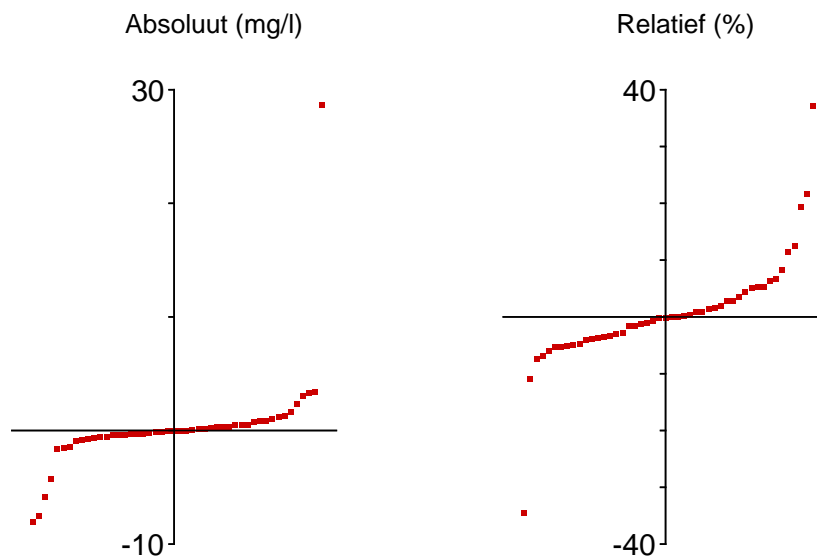
Bijlage 2 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen na 1 liter en 10 liter

Chloride

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

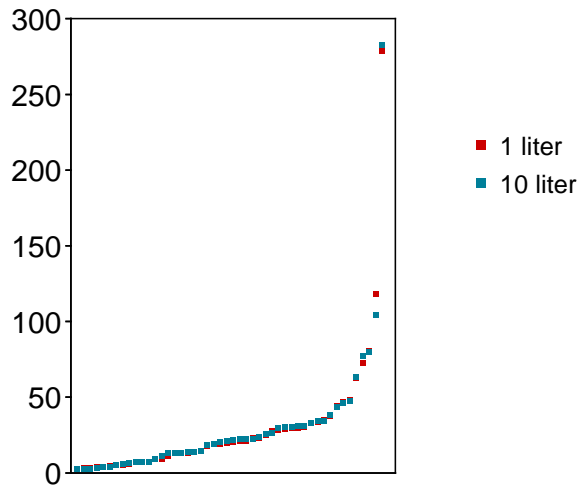


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

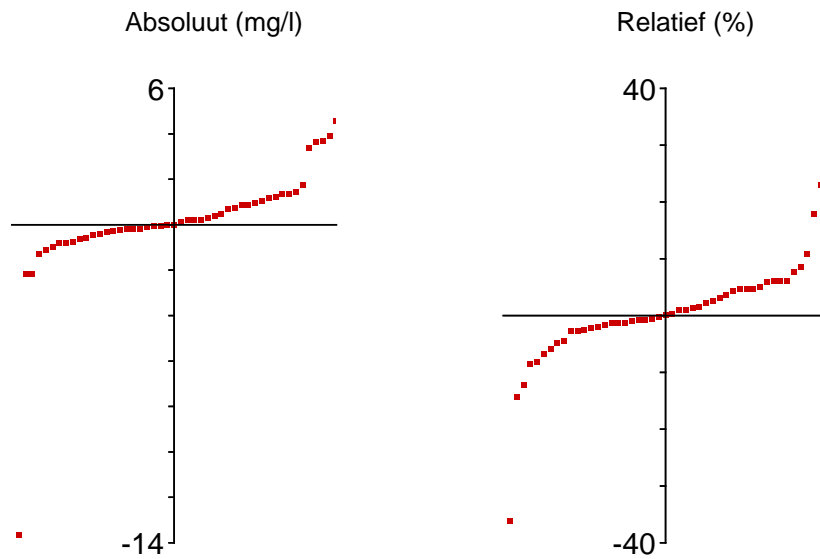


Opgelost organisch koolstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

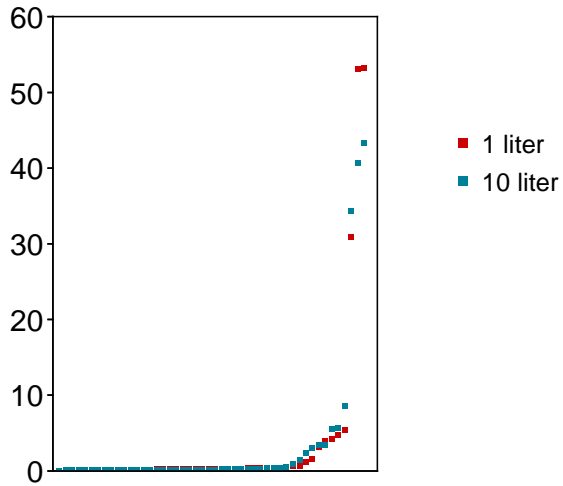


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

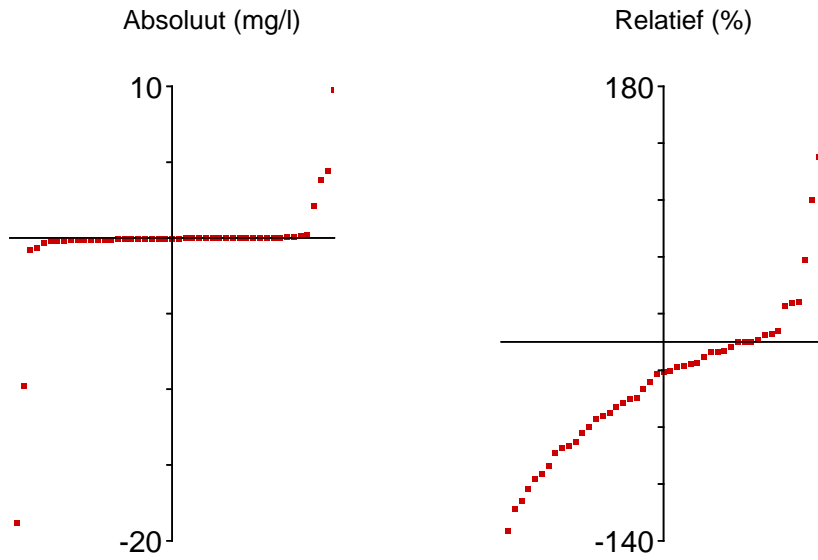


IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

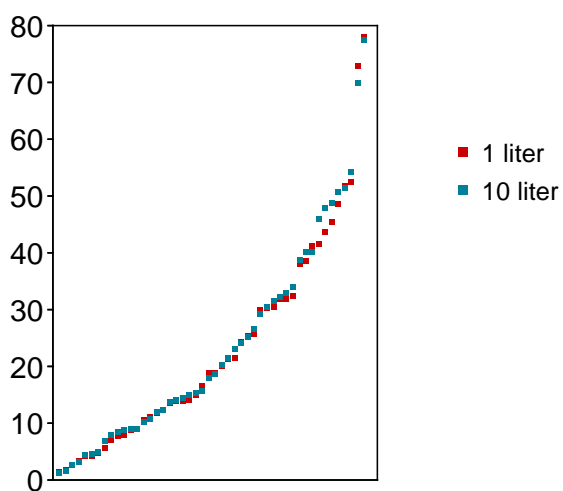


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

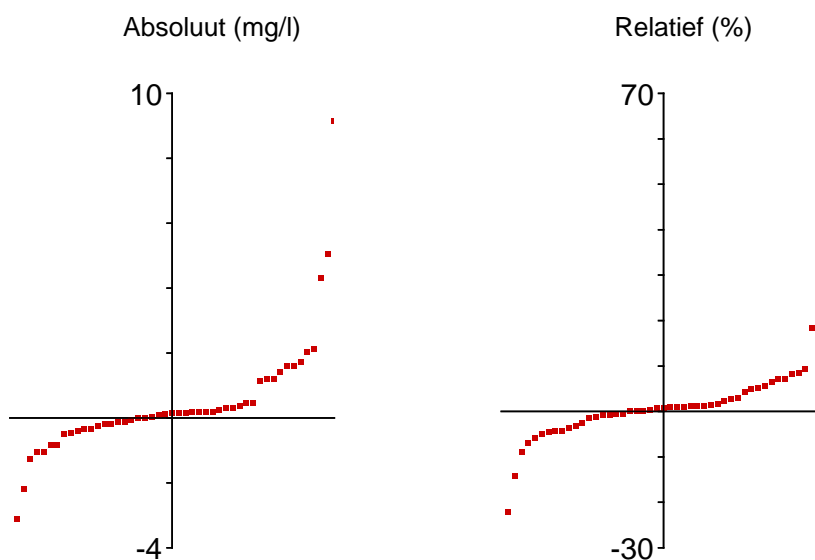


Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

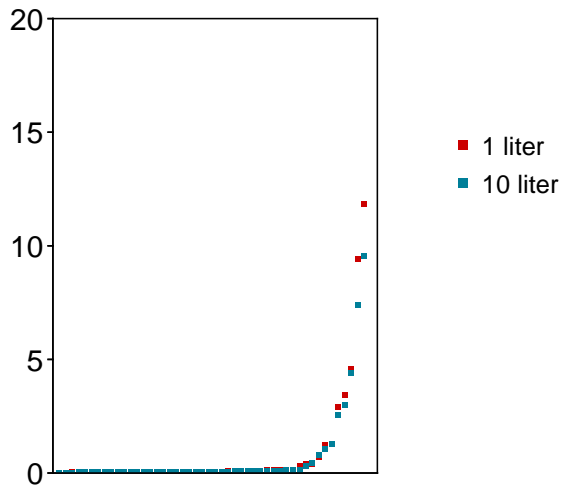


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

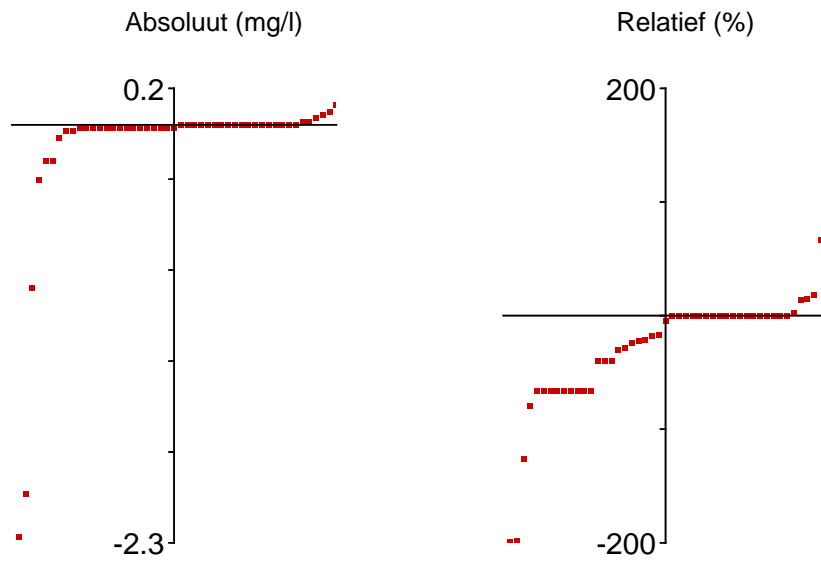


Ammonium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

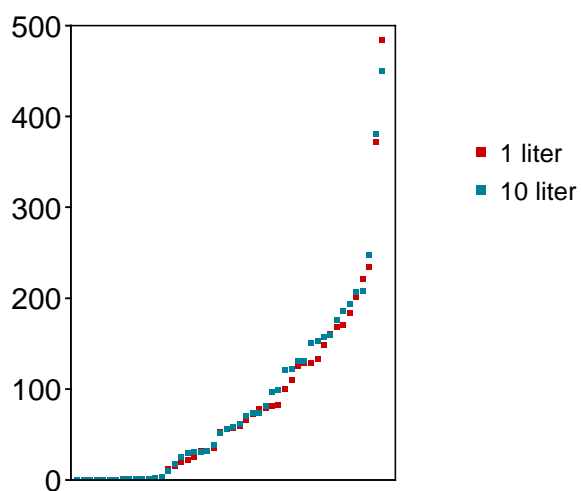


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

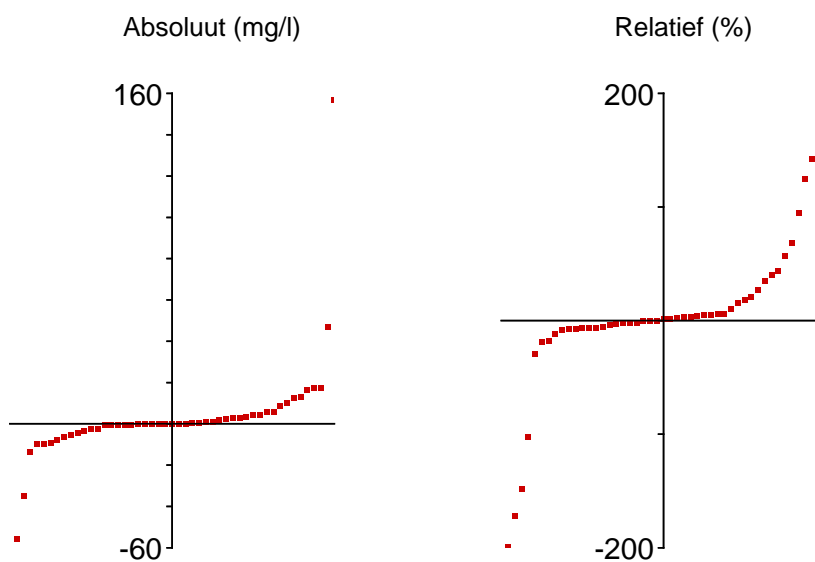


Nitraat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

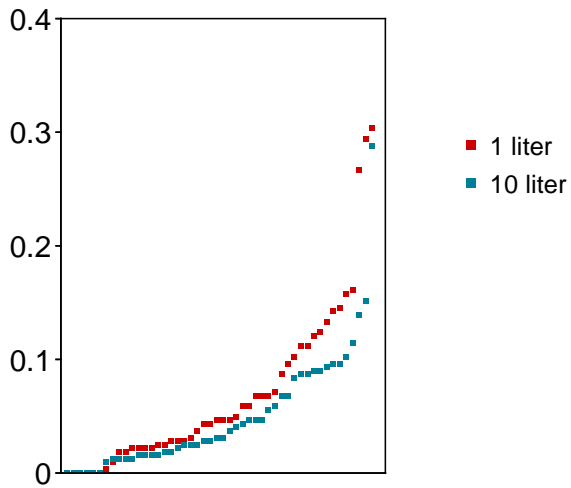


Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)

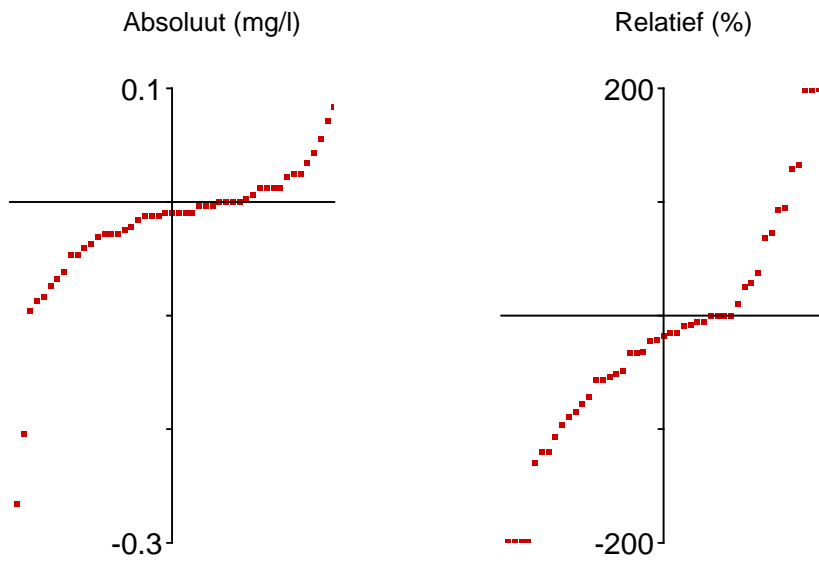


Organisch-fosfaat-P

Gesorteerde grondwater concentraties (mg/l)

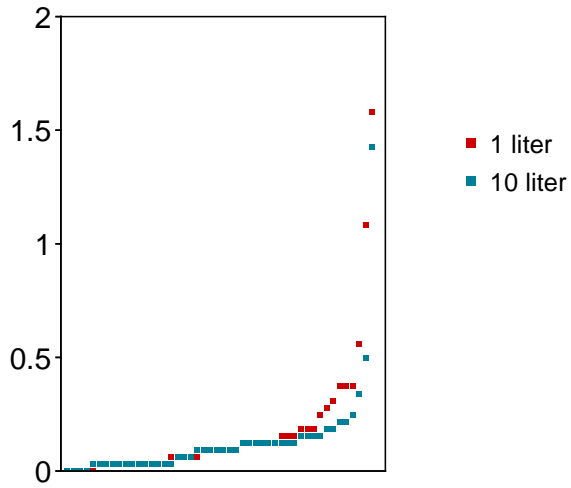


Gesorteerde verschillen (10 liter- 1 liter)

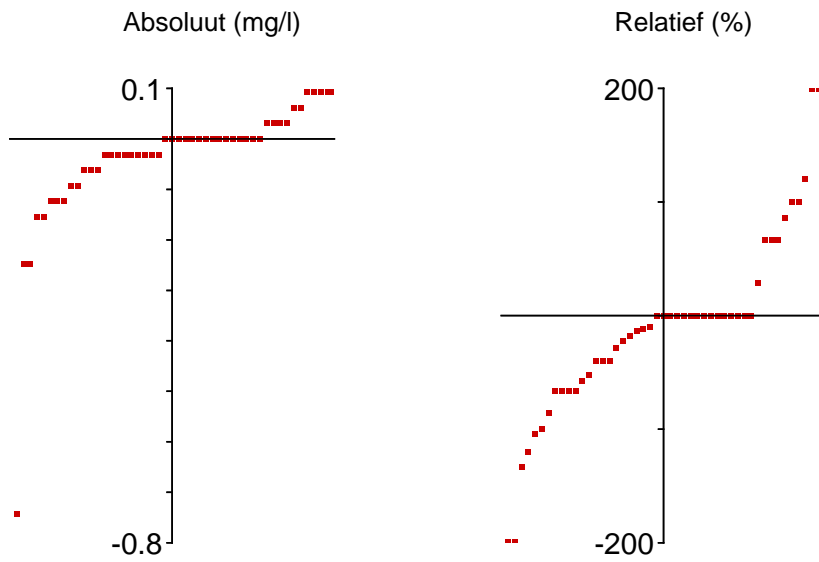


Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



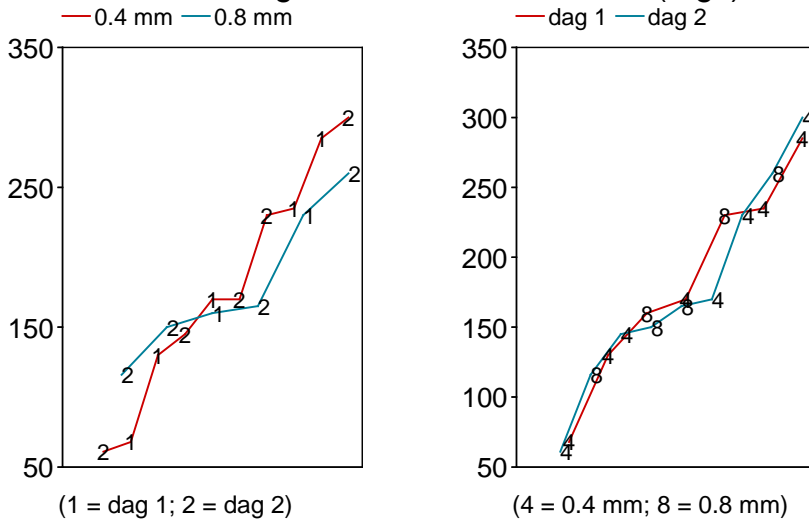
Gesorteerde verschillen (10 liter - 1 liter)



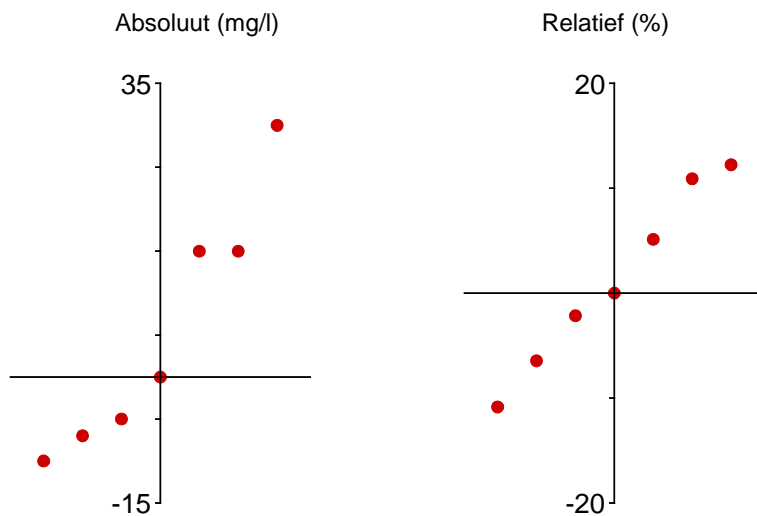
Bijlage 3 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen op twee verschillende bemonsteringsdagen en met reservoirbuizen met filterspleetbreedtes van 0,4 en 0,8 mm, per parameter

Calcium

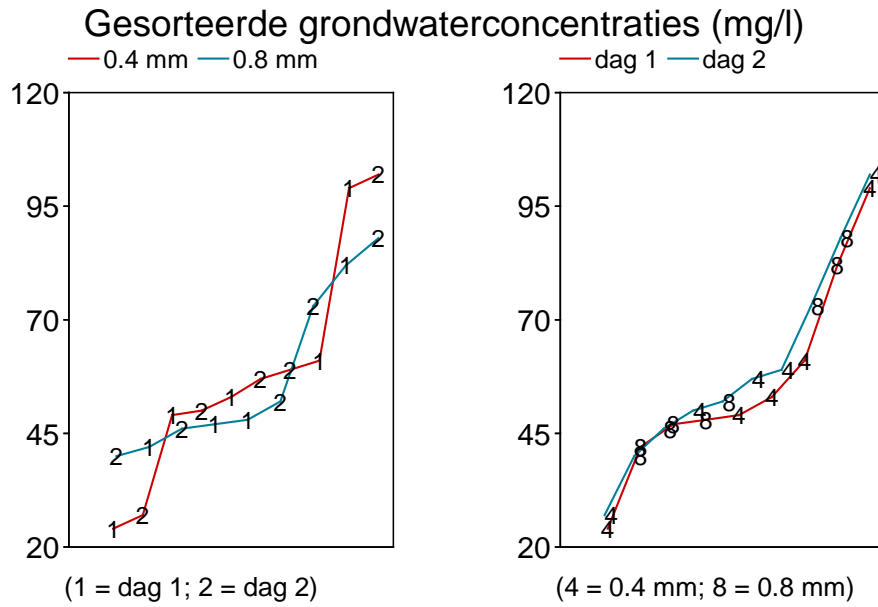
Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



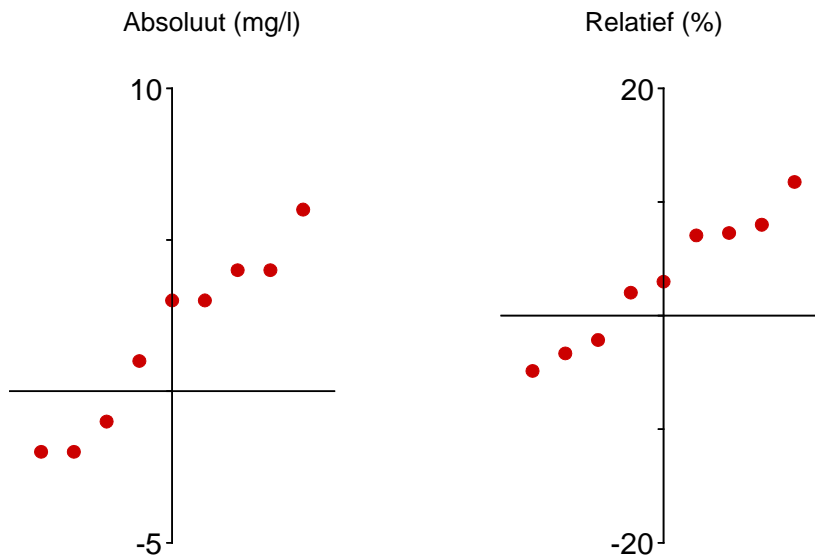
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



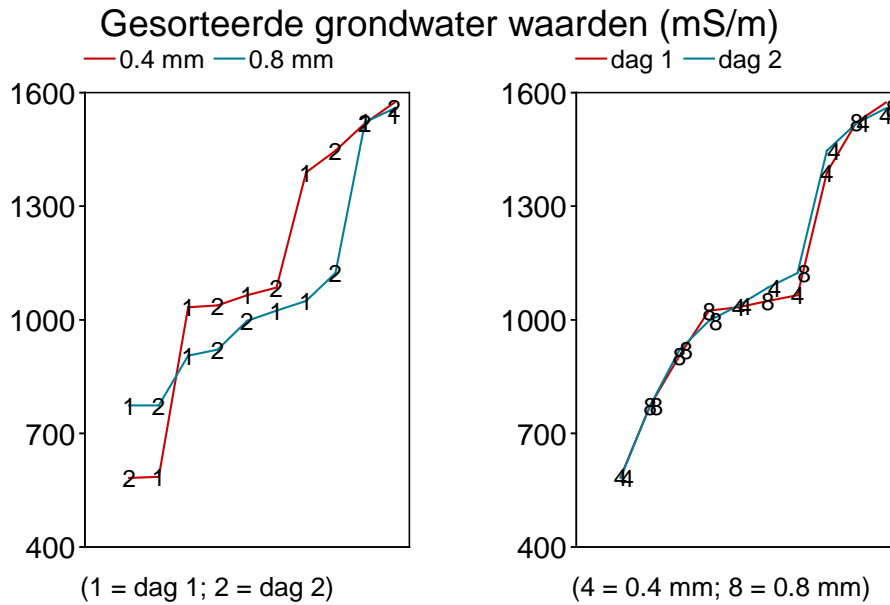
Chloride



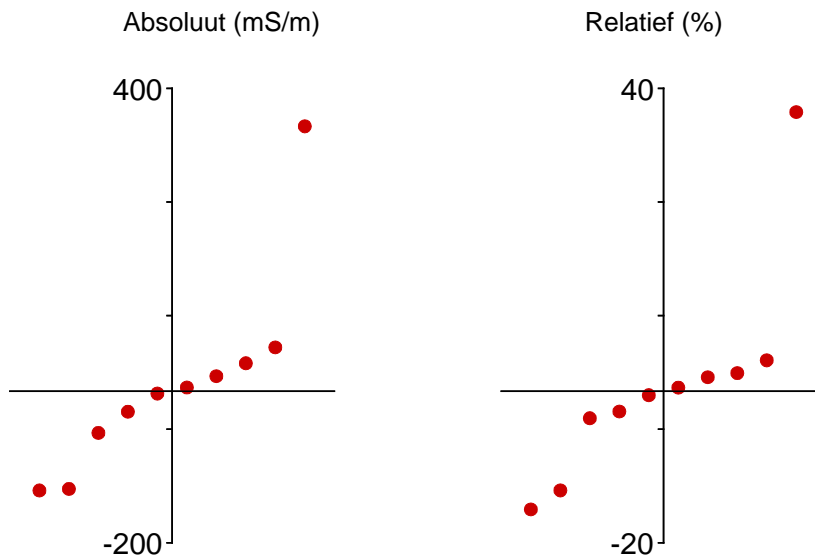
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



Elektrische geleidbaarheid

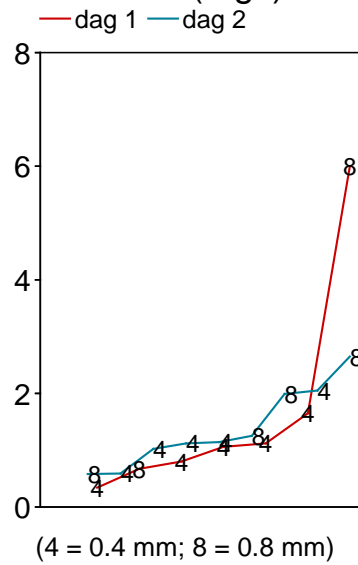
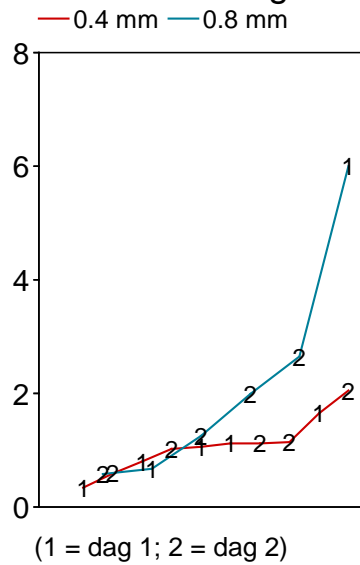


Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



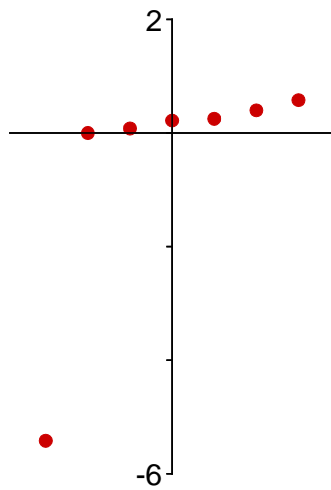
IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

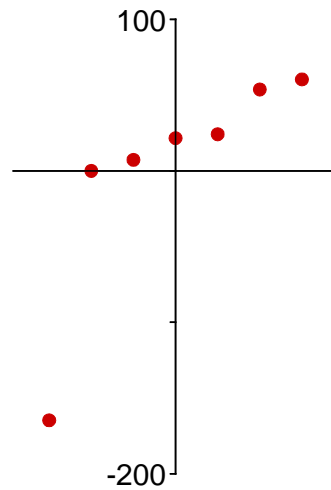


Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

Absoluut (mg/l)

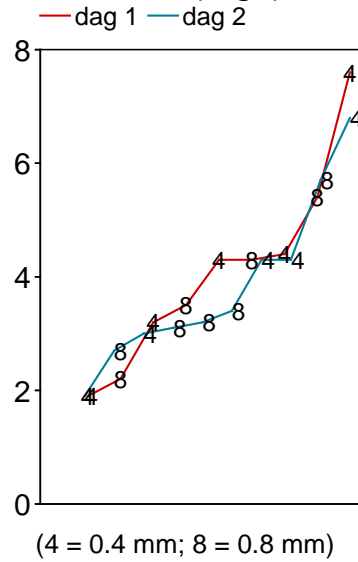
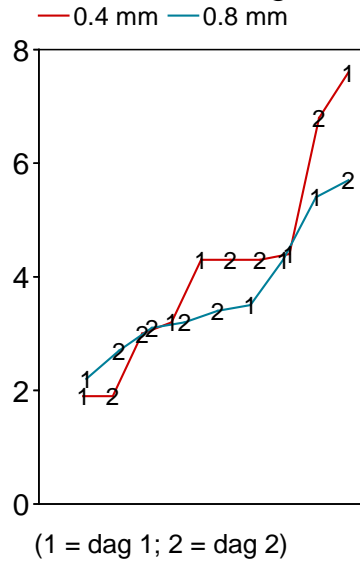


Relatief (%)



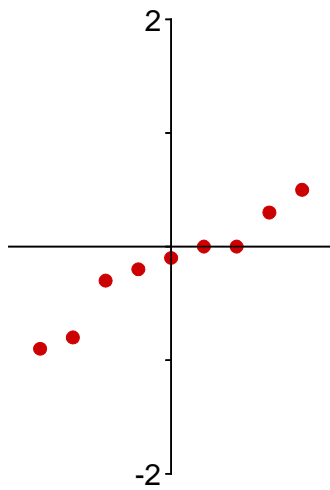
Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

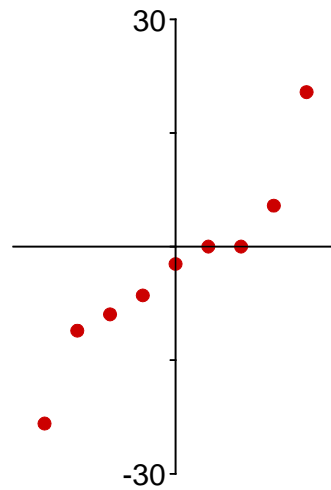


Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

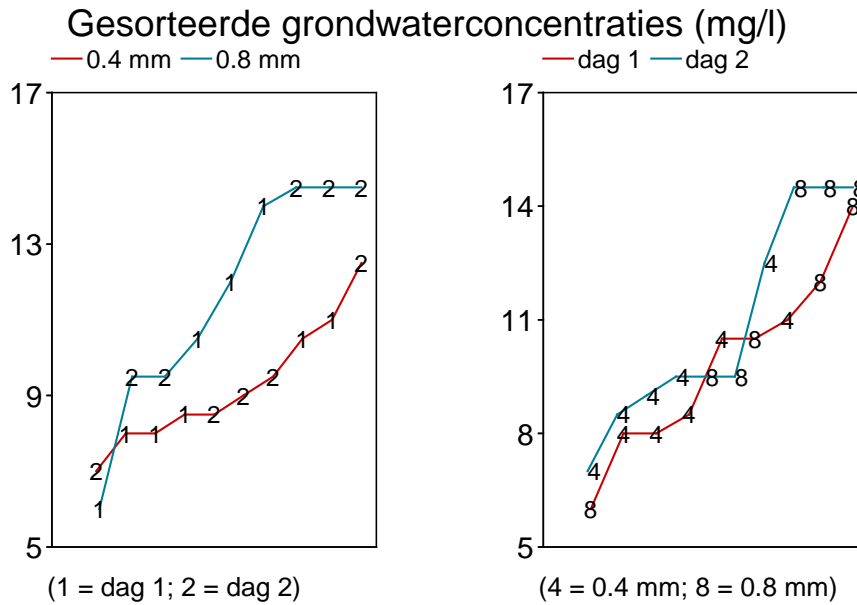
Absoluut (mg/l)



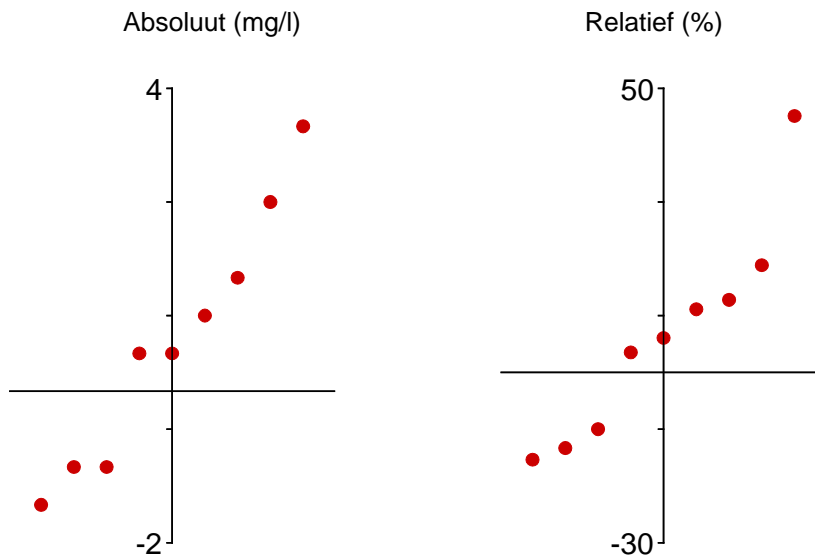
Relatief (%)



Kjeldahl-stikstof

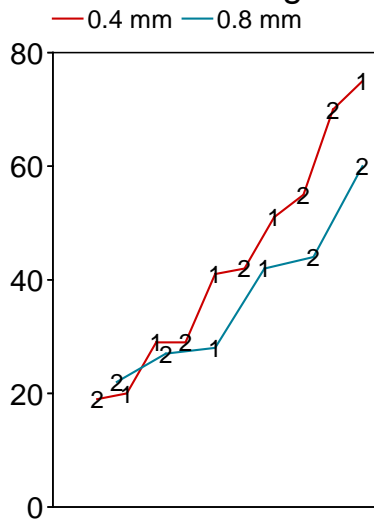


Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

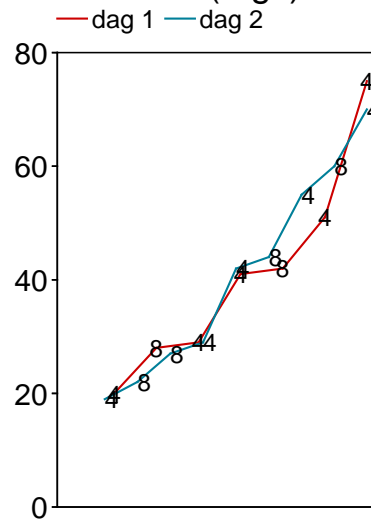


Natrium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



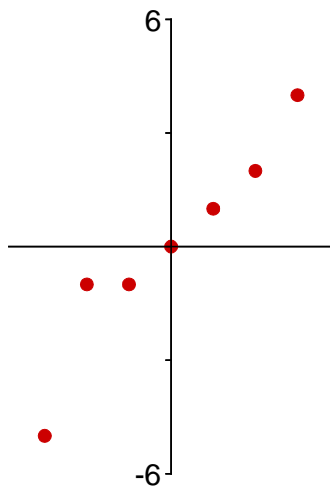
(1 = dag 1; 2 = dag 2)



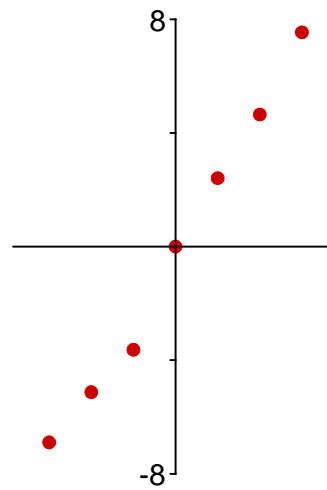
(4 = 0.4 mm; 8 = 0.8 mm)

Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

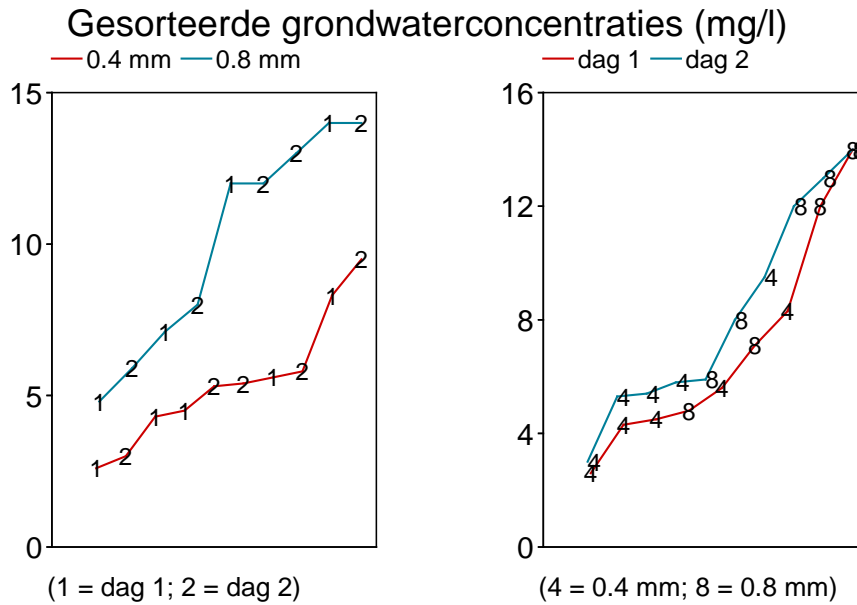
Absoluut (mg/l)



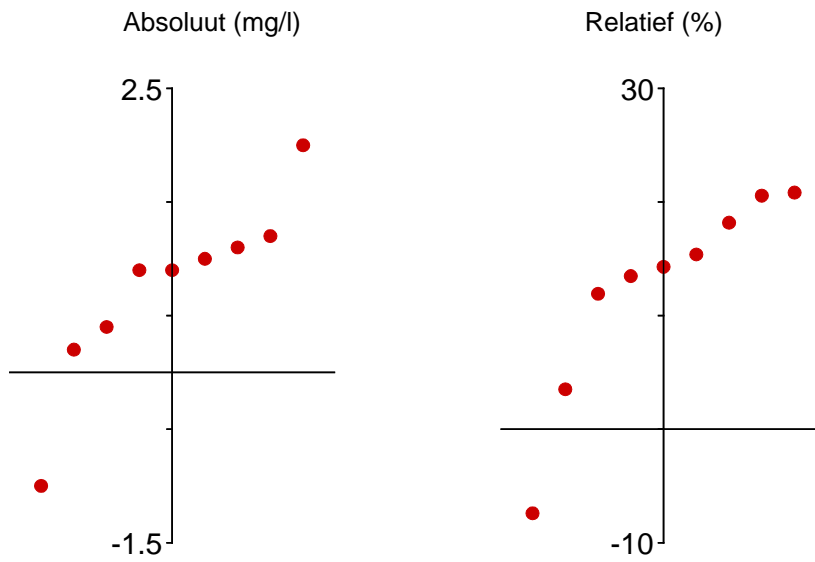
Relatief (%)



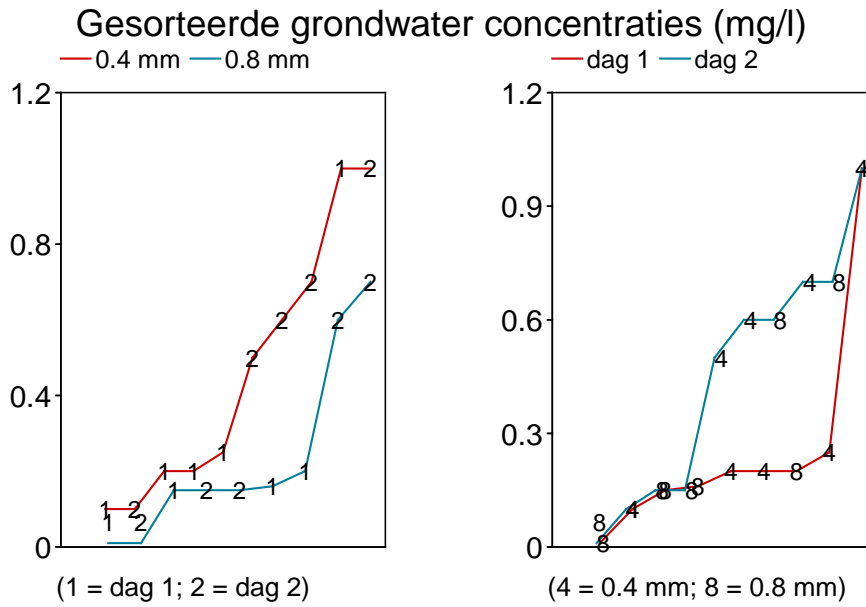
Ammonium



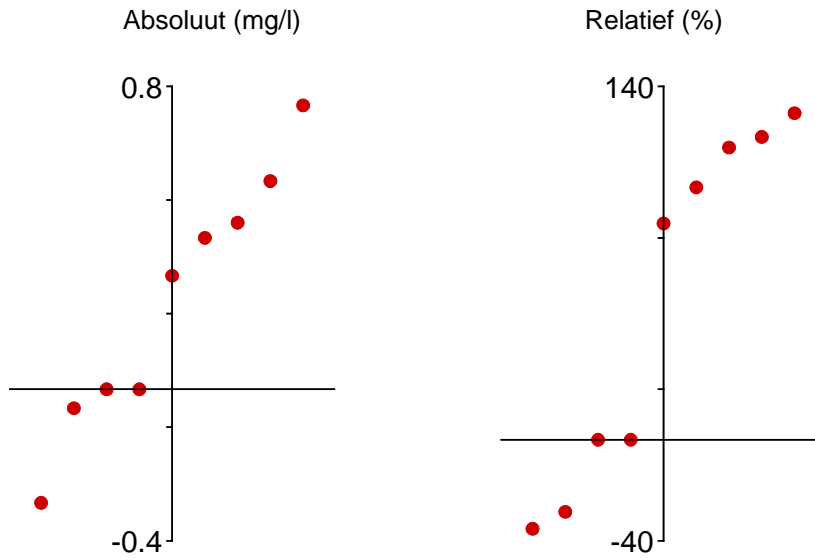
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



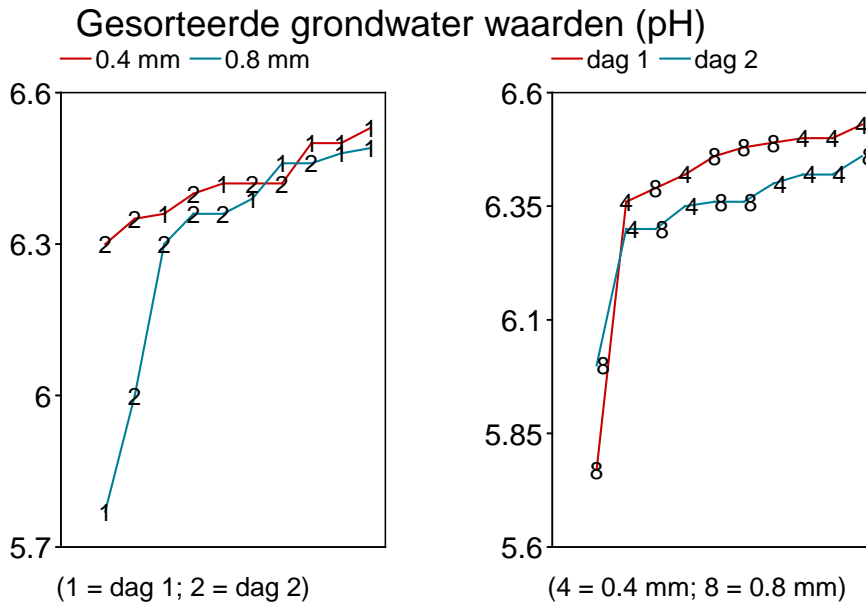
Ortho-fosfaat-P



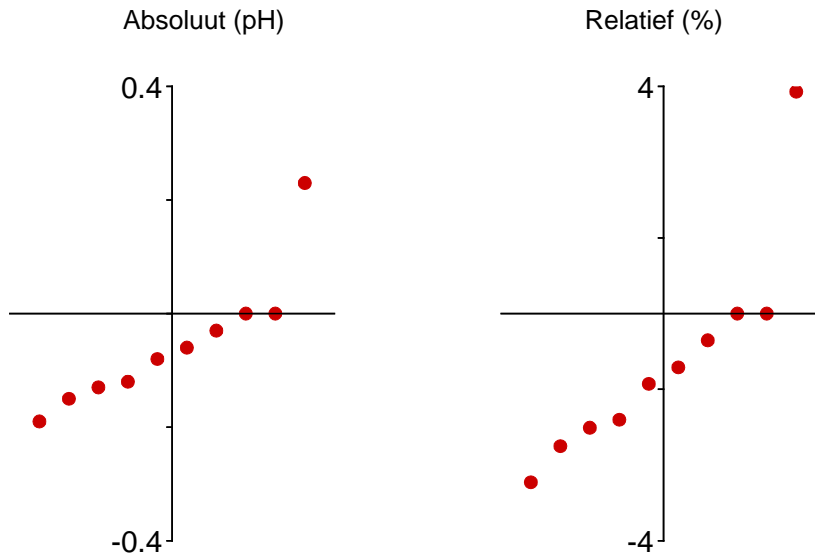
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



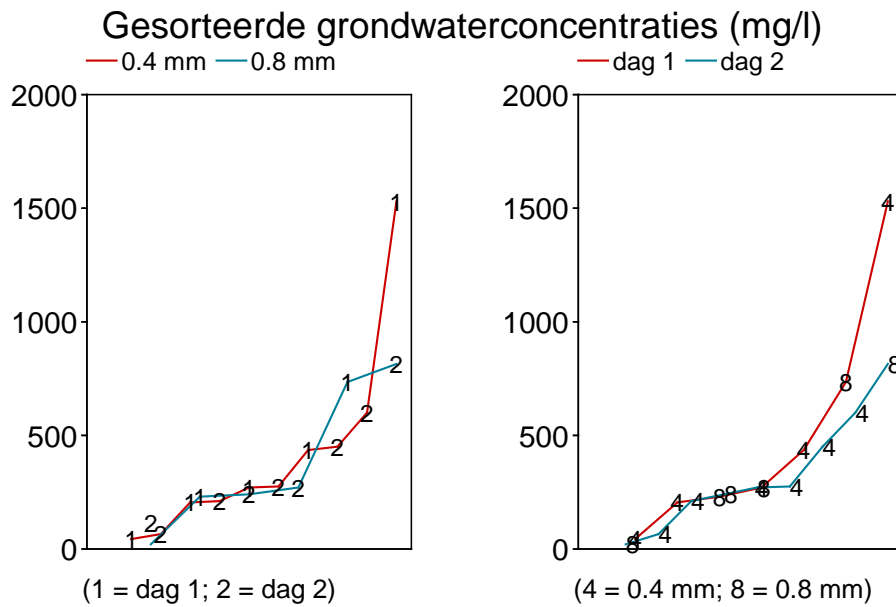
Zuurgraad



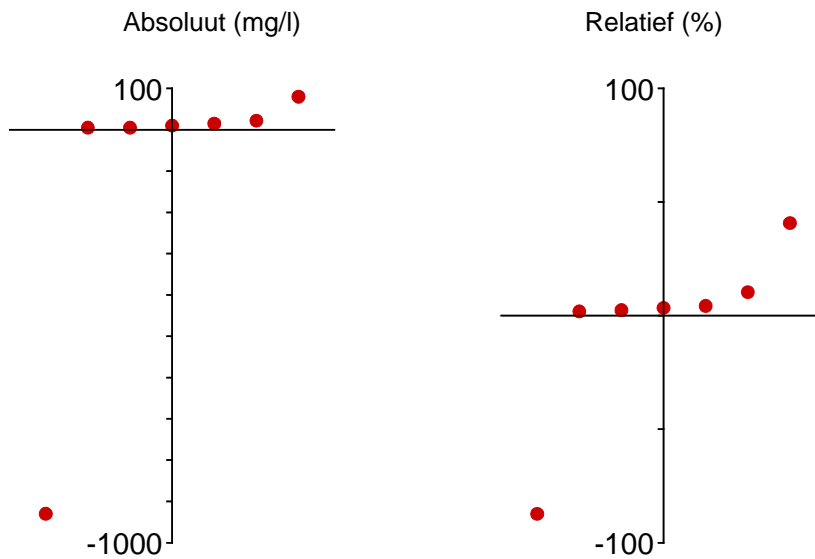
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



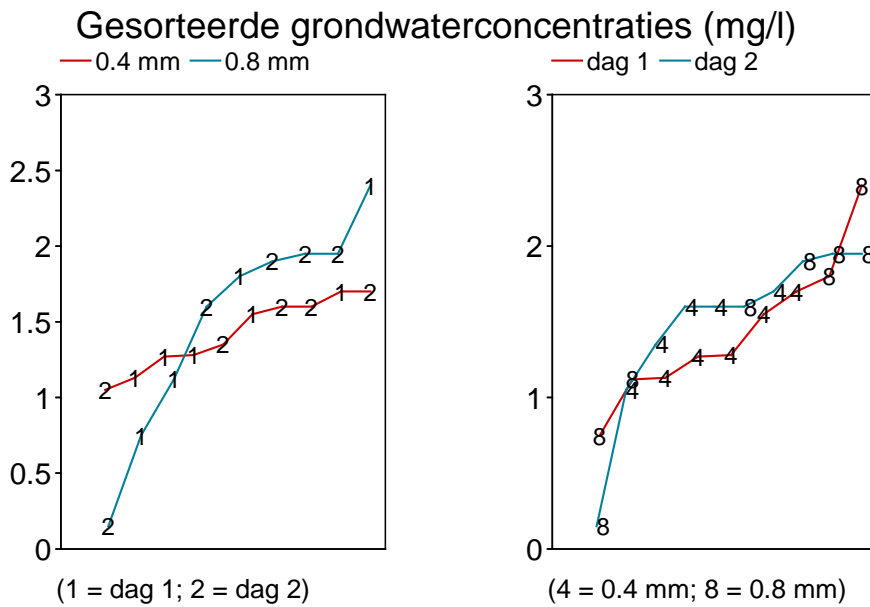
Sulfaat



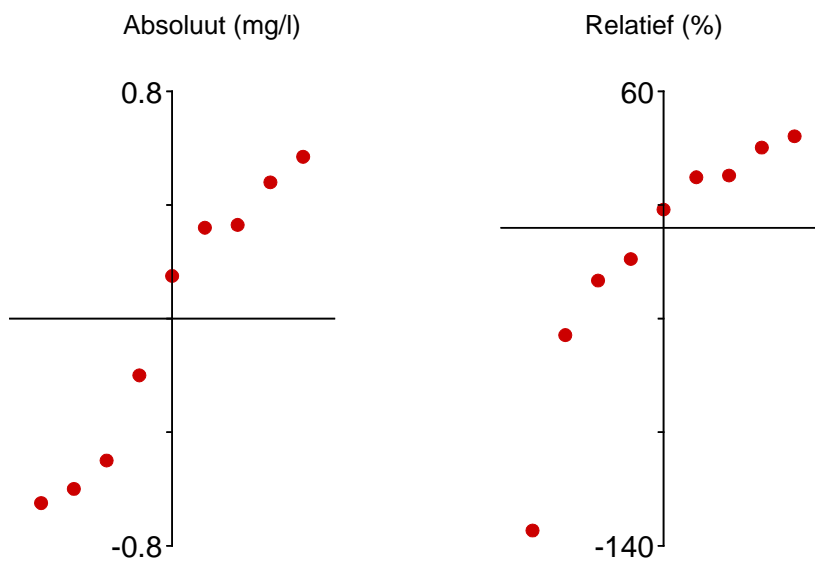
Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)



Totaal-fosfaat-P

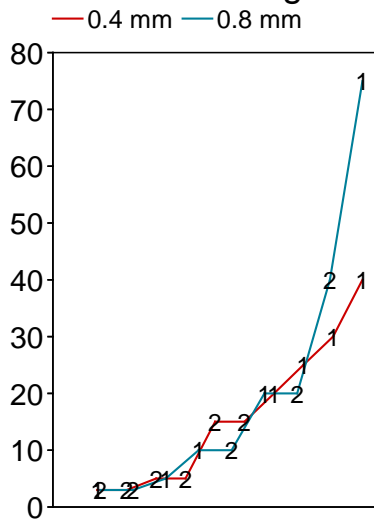


Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

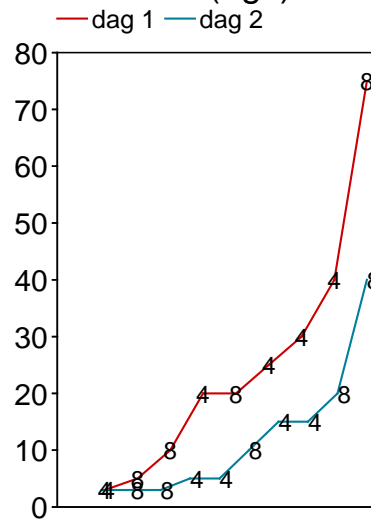


Zink

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



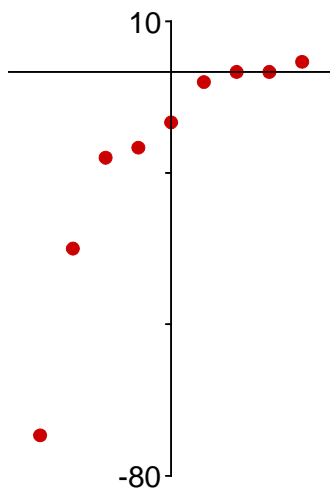
(1 = dag 1; 2 = dag 2)



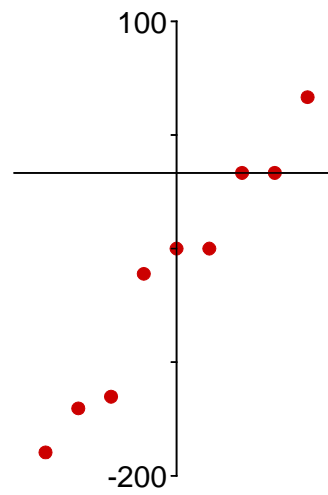
(4 = 0.4 mm; 8 = 0.8 mm)

Gesorteerde verschillen (dag 2 - dag 1)

Absoluut (mg/l)



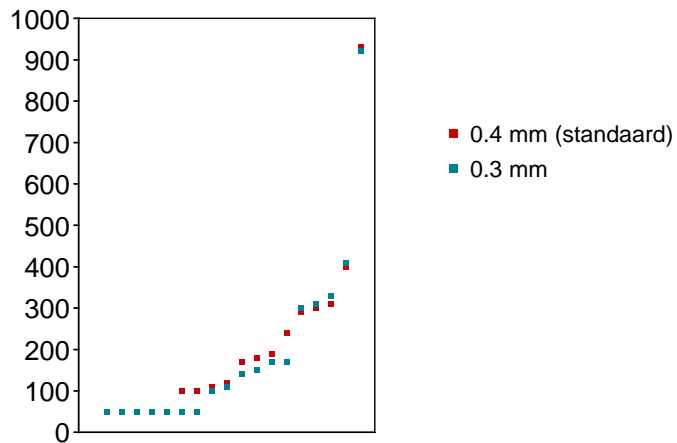
Relatief (%)



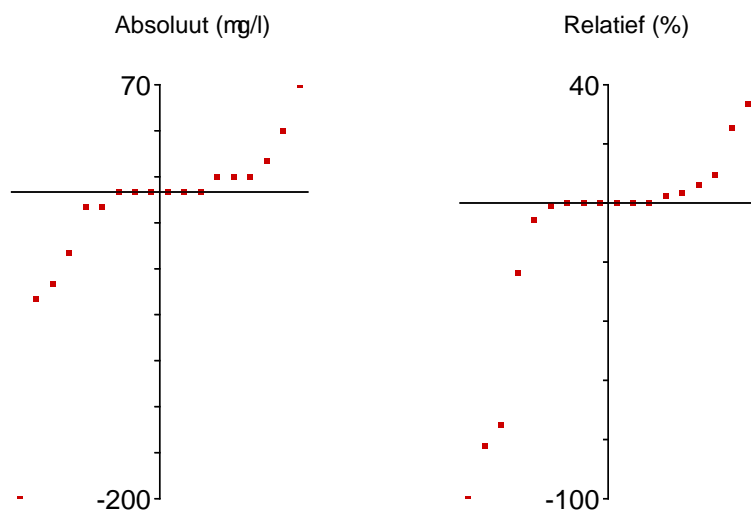
Bijlage 4 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen in watermonsters uit reservoirbuizen met filterspleetbreedtes van 0,4 en 0,3 mm, per parameter

Boor

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

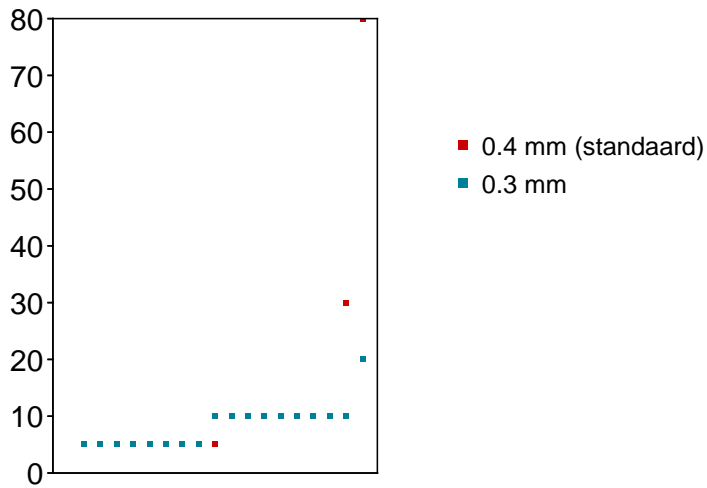


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

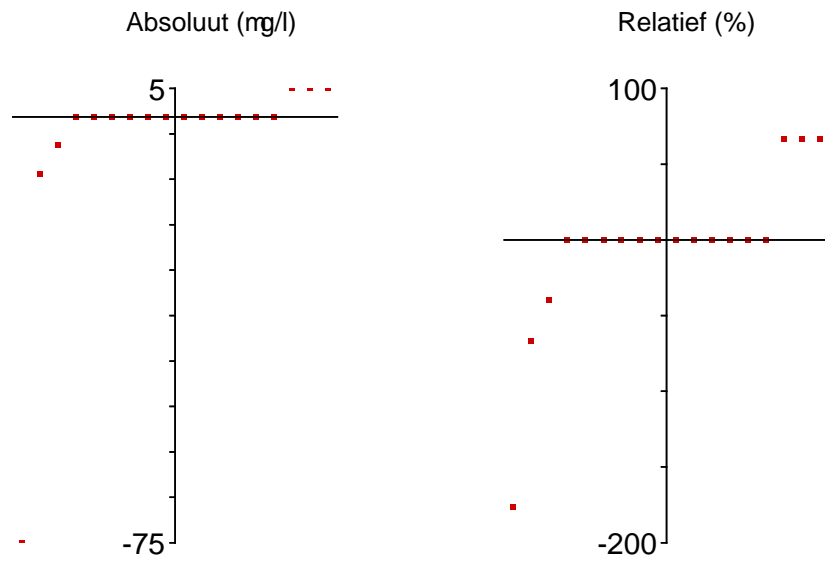


Berillium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

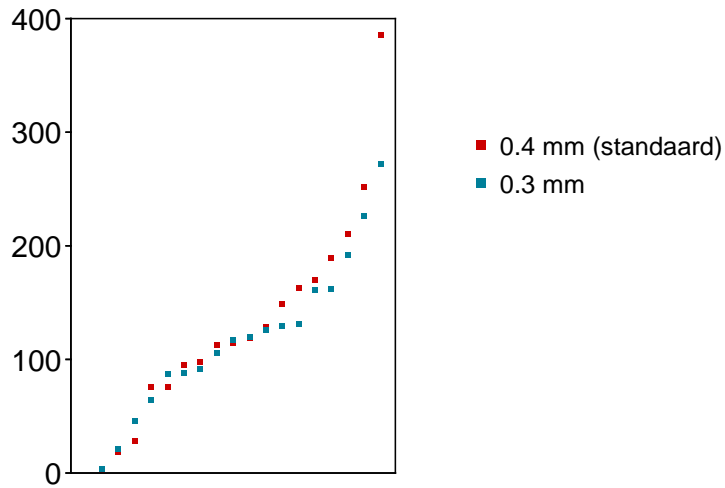


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

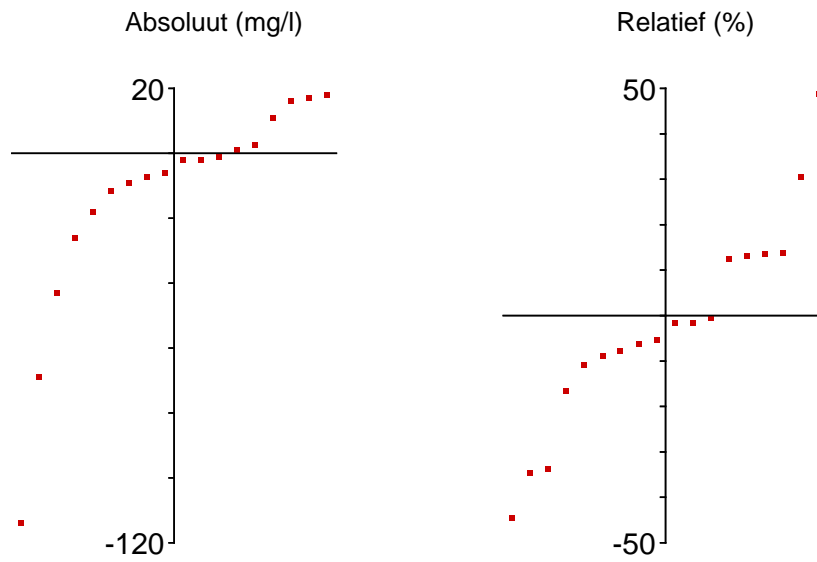


Calcium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

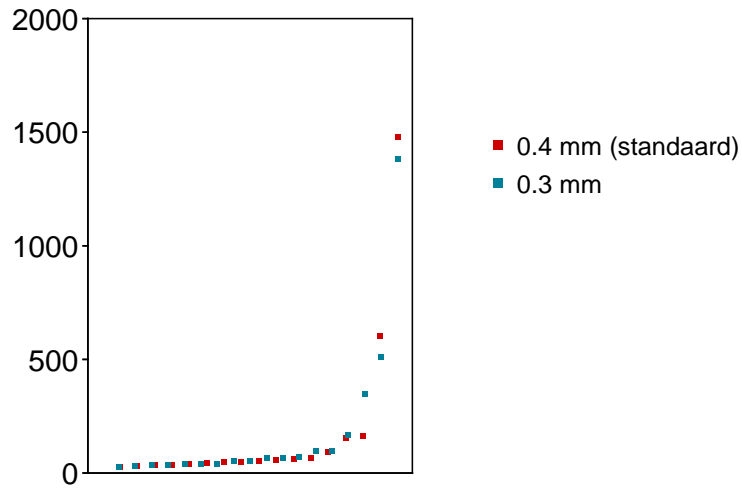


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

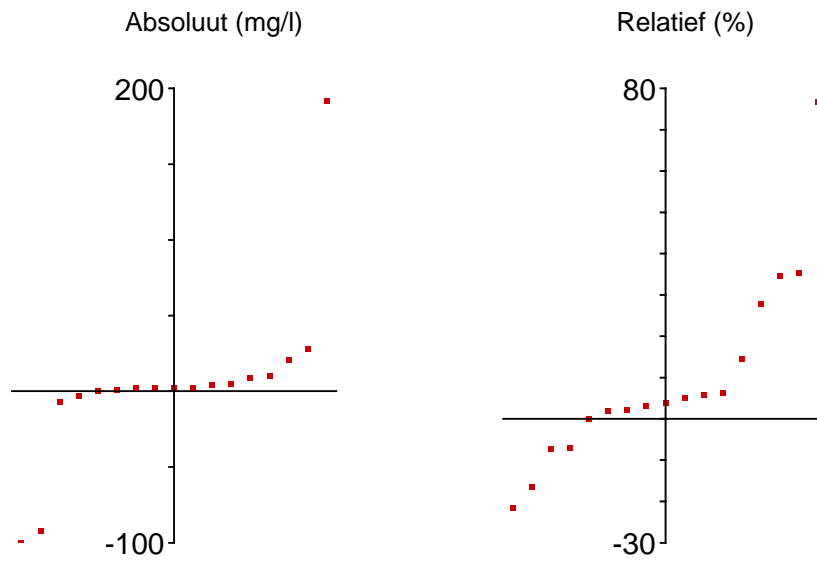


Chloride

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

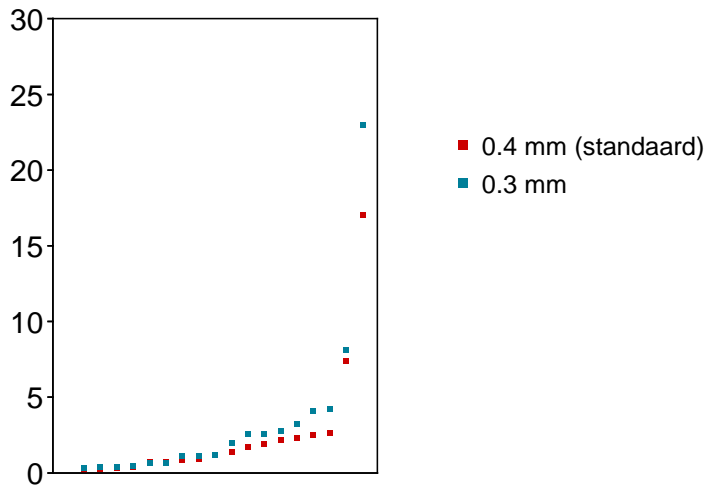


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

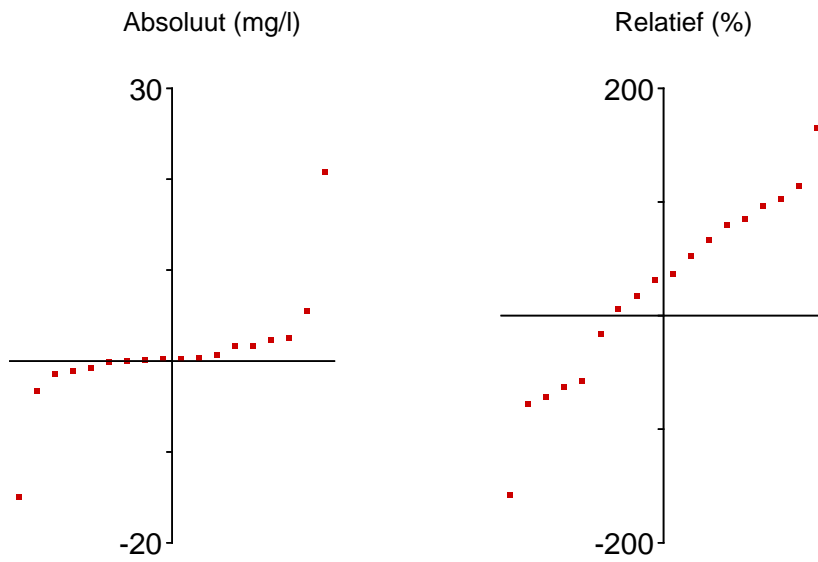


IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

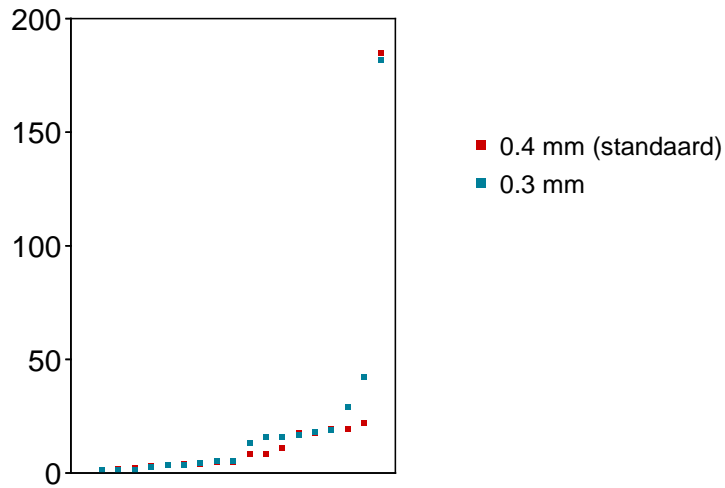


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

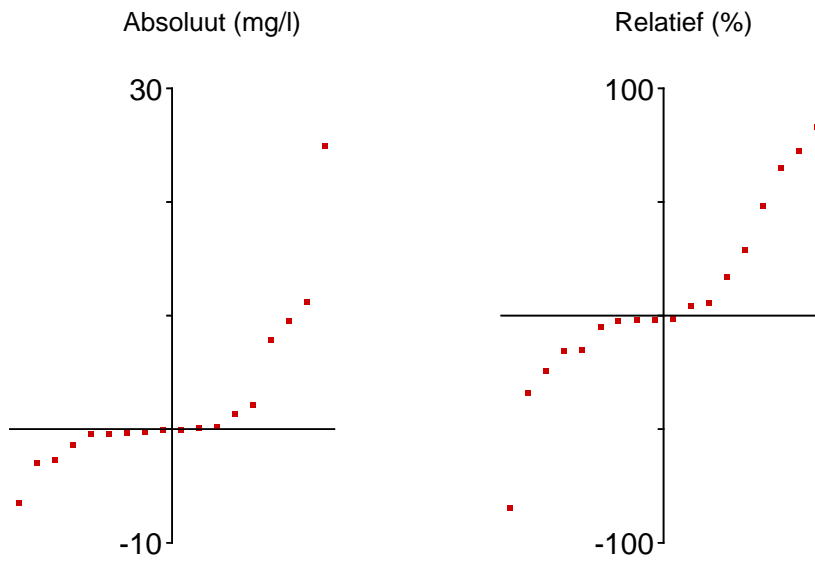


Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

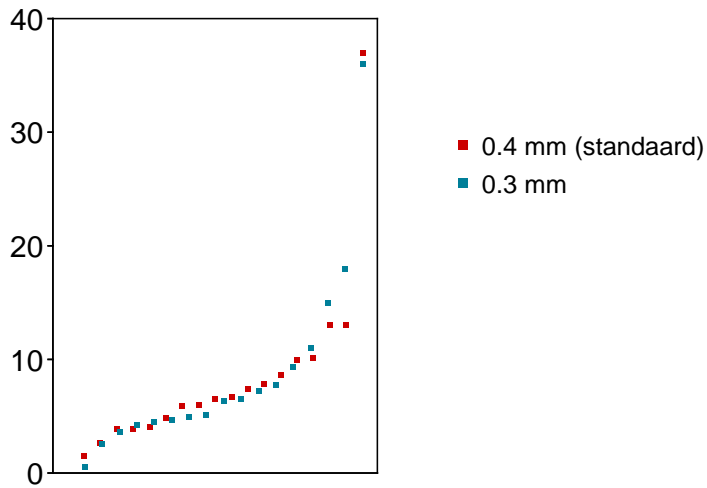


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

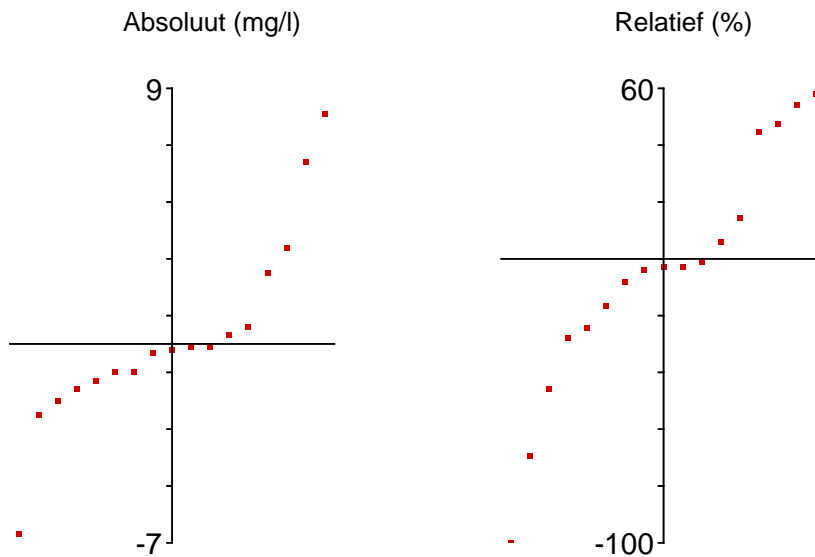


Kjeldahl-stikstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

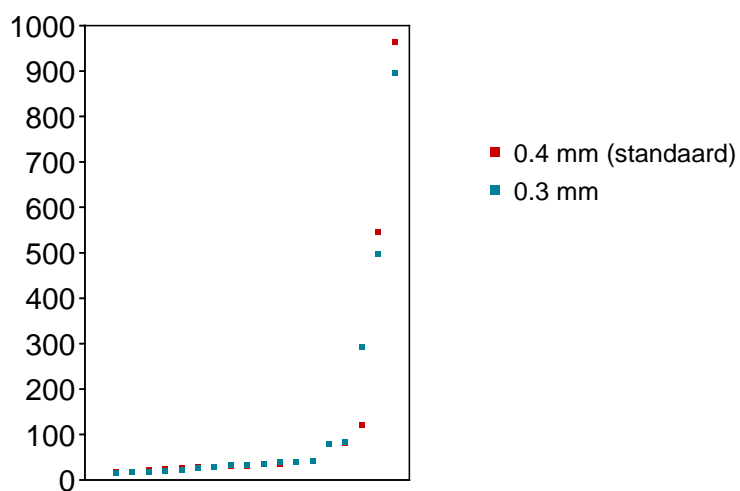


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

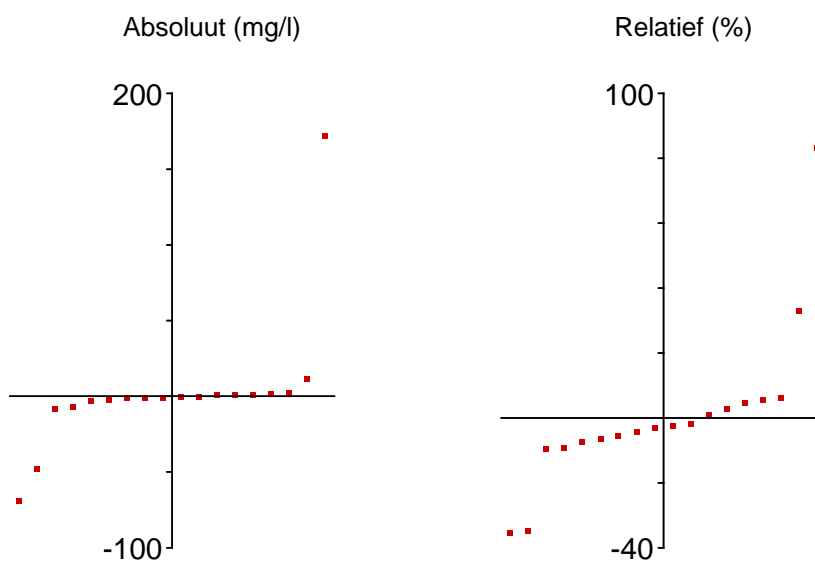


Natrium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

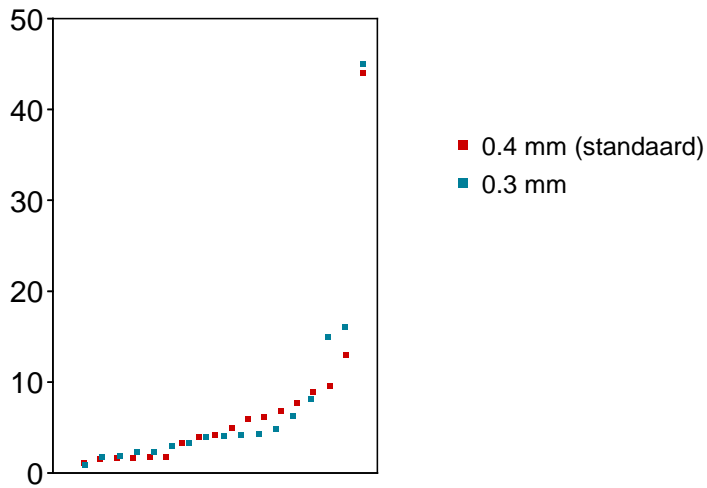


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

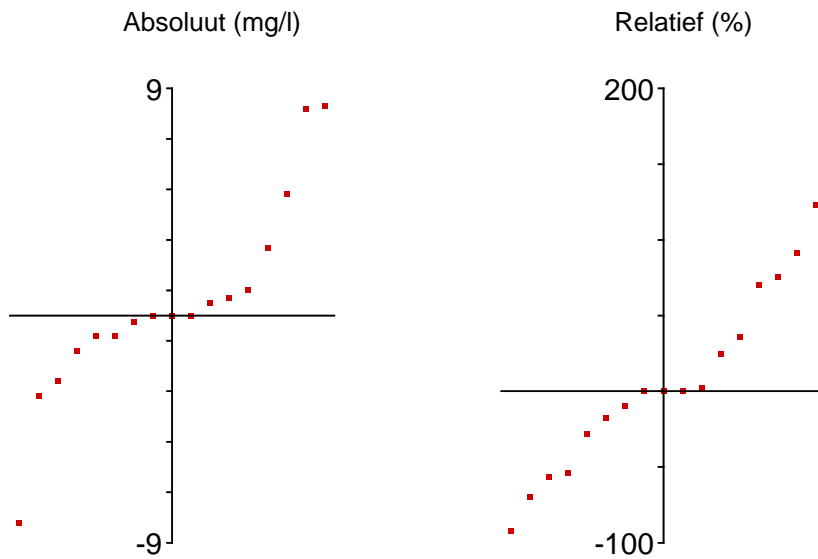


Ammonium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

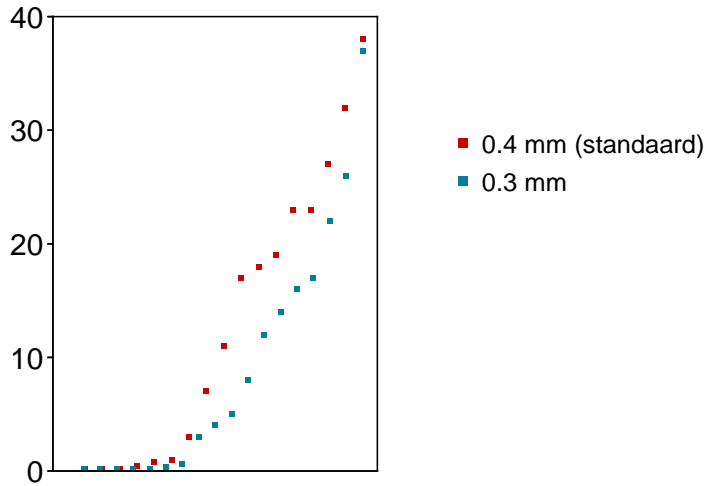


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

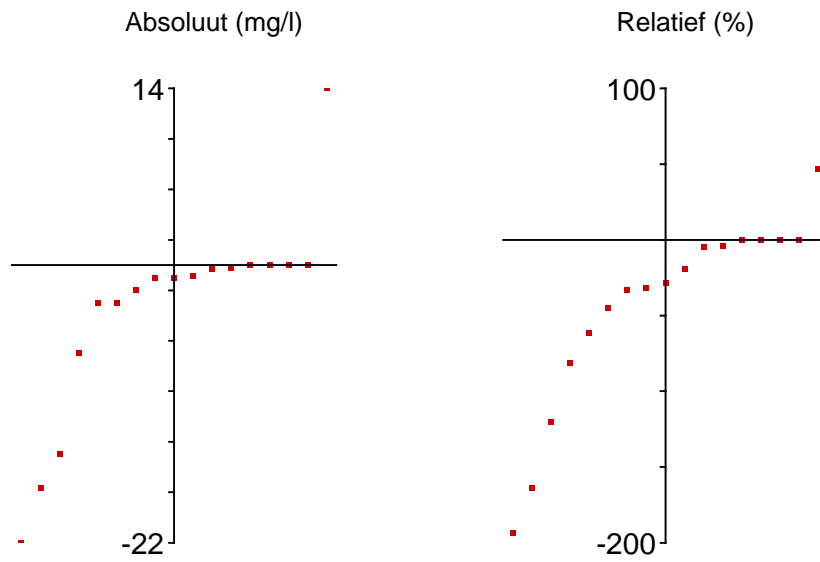


Nitraat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

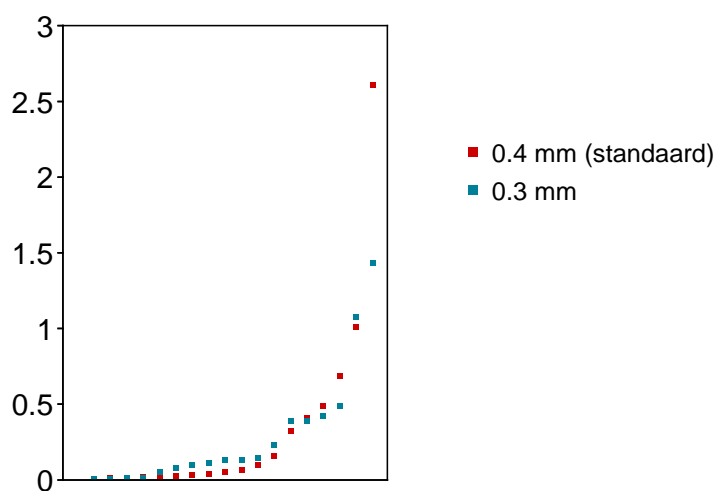


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

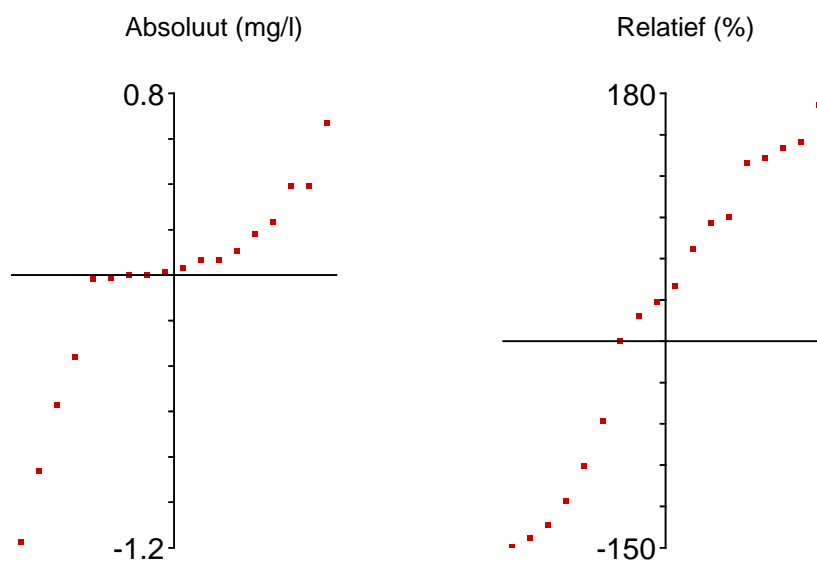


Ortho-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

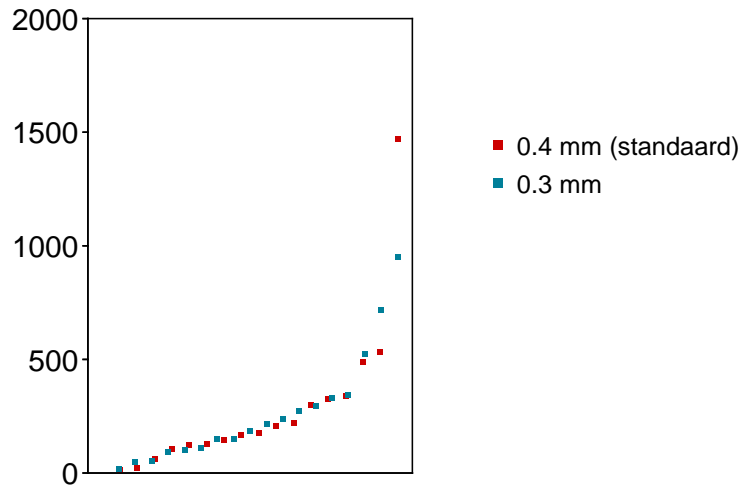


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

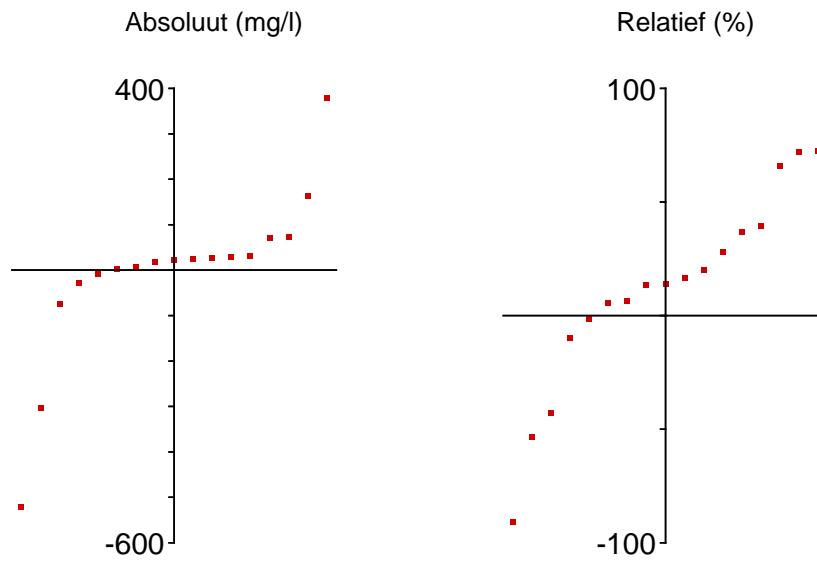


Sulfaat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

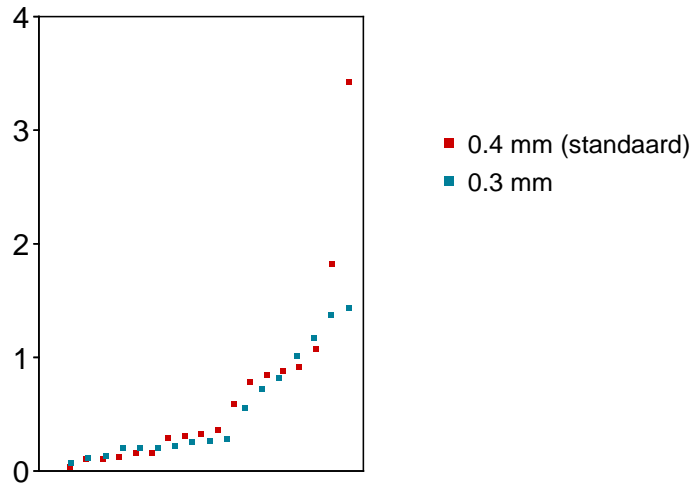


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

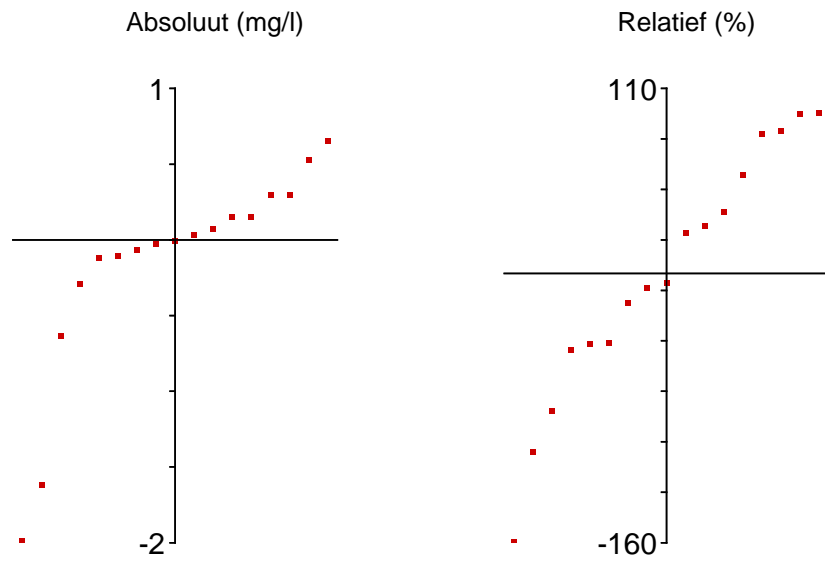


Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

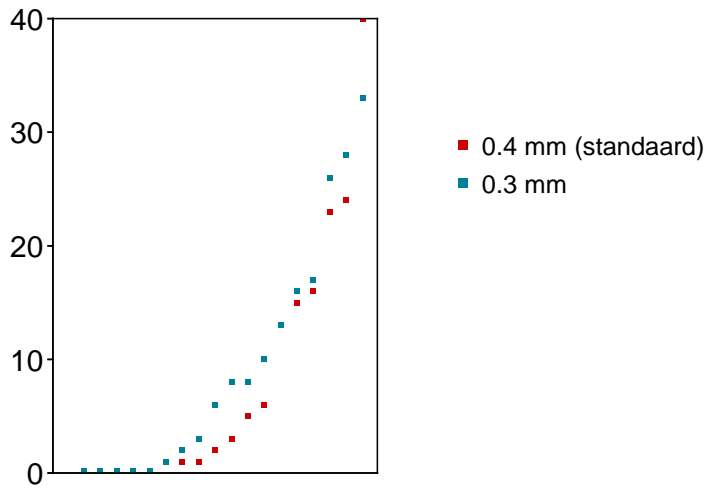


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

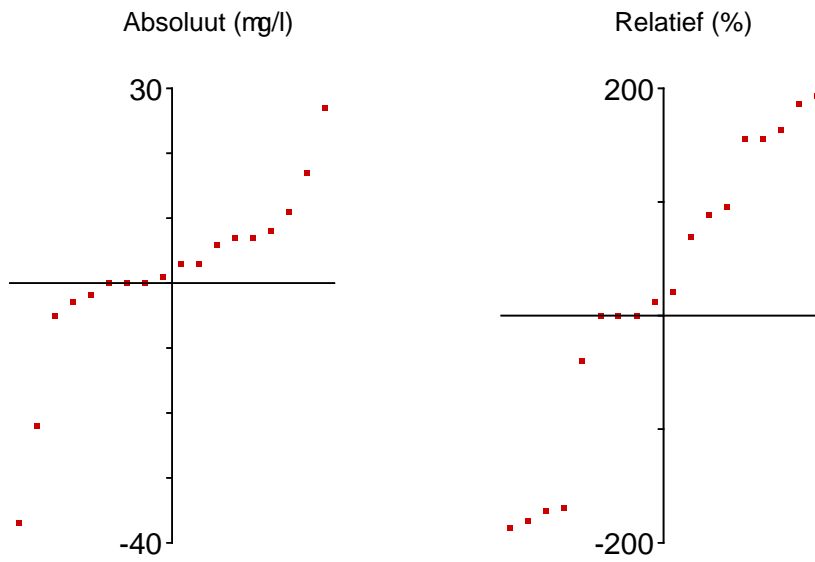


Zink

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

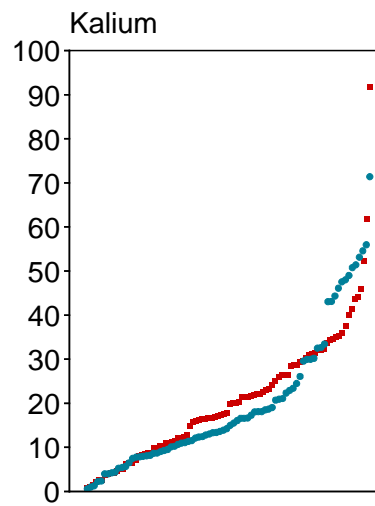
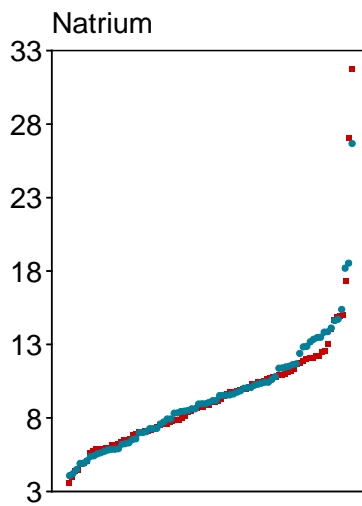


Gesorteerde verschillen (0.3 mm - 0.4 mm standaard)

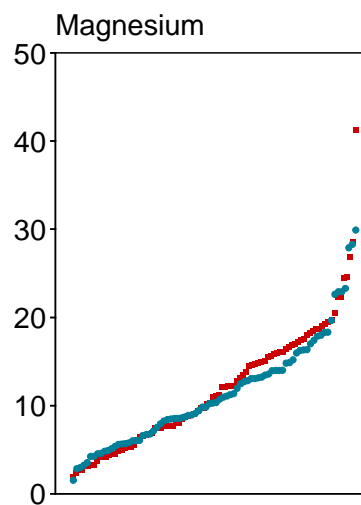
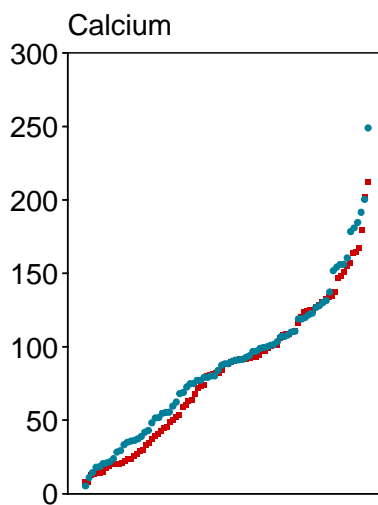


Bijlage 5 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het kraagexperiment, per parameter

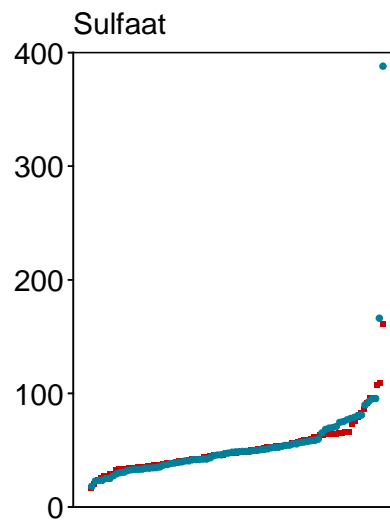
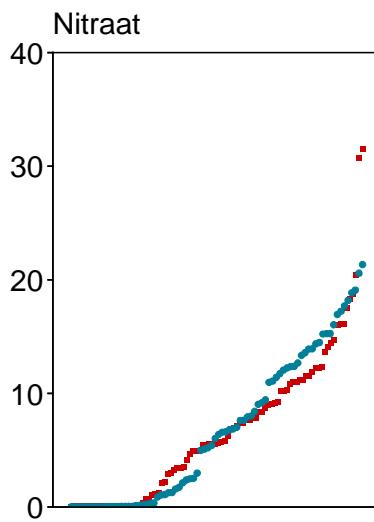
Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



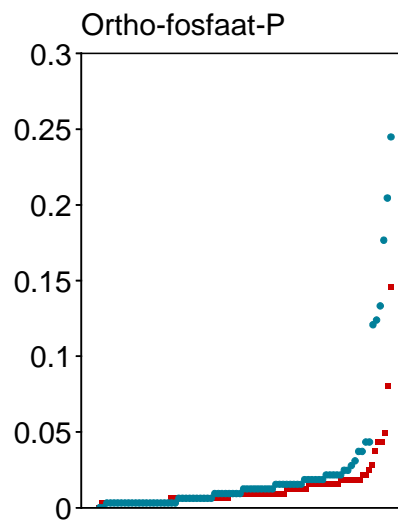
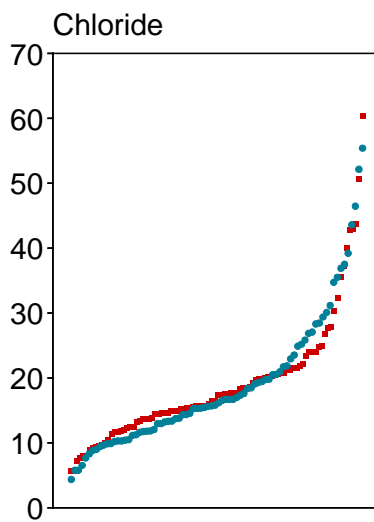
■ met kraag
● zonder kraag



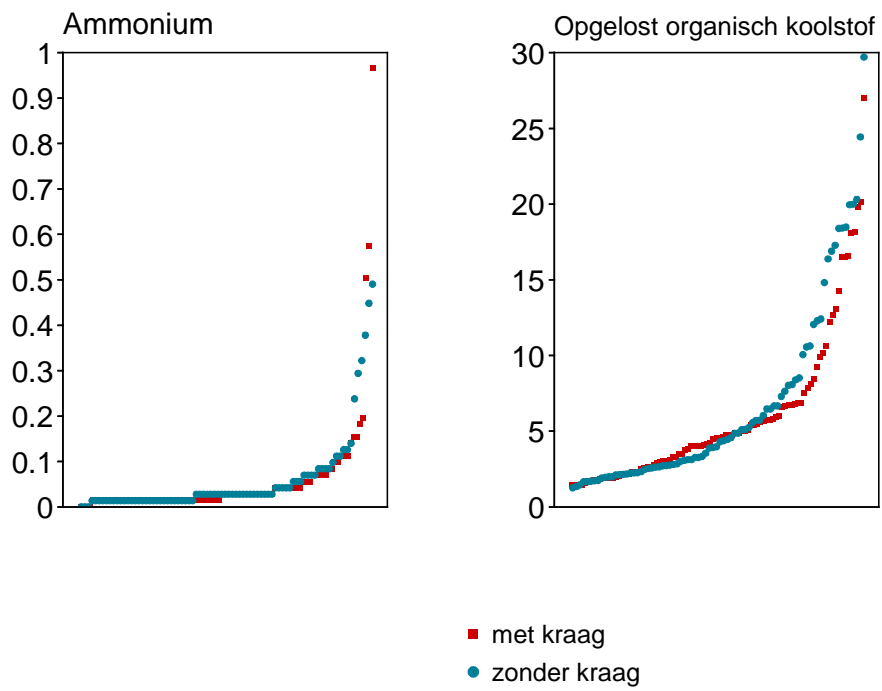
Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



- met kraag
- zonder kraag



Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



Bijlage 6 Analyseresultaten van grondwatermonsters als functie van het conserveringstijdstip

Verklaring van de velden in de tabellen

VELD = watermonster is meteen na monstername in het veld gefiltreerd en aangezuurd

LAB = watermonster is meteen na aankomst van het watermonster in het laboratorium gefiltreerd en aangezuurd

LAB-1 = watermonster is een week na aankomst in het laboratorium gefiltreerd en aangezuurd

De resultaten zijn weergegeven voor de monsters met Fe < 1 mg/l en monsters met een Fe > 1 mg/l

Alle gemeten concentraties van watermonsters uit één waterwinpunt staan op één regel.

Arseen µg/l							
Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00	1,12	1,12	0,97	1,07
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,75	0,75	0,52	0,67				
0,82	0,82	0,75	0,80	3,07	2,62	0,60	2,10
0,00	0,23	0,00	0,08	4,34	0,45	0,15	1,65
0,97	0,90	0,90	0,92				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,23	0,23	0,00	0,15	1,42	0,30	0,00	0,57
1,27	1,35	1,27	1,30				
0,23	0,23	0,15	0,20				
0,15	0,00	0,00	0,05				
0,00	0,15	0,00	0,05				
0,00	0,00	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
0,32	0,33	0,26	0,30	2,49	1,12	0,43	1,35

Calcium mg/l							
Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
98	98	98	98				
105	105	105	105	104	105	106	105
19	19	19	19				
58	57	58	58				
21	21	22	21	153	156	155	154
47	47	46	47	106	100	103	103
58	58	58	58				
119	117	119	118				
37	38	39	38	147	137	134	139
78	76	75	76				
36	35	35	36				
180	178	176	178				
20	20	20	20				
115	116	117	116				
<i>Gemiddeld</i>							
71	70	71	71	127	124	124	125

Cadmium µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,23	0,24	0,23	0,23				
0,16	0,17	0,16	0,16				
0,15	0,12	0,14	0,14				
0,25	0,23	0,23	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,12	0,15	0,15	0,14				
3,61	3,71	3,63	3,65				
0,29	0,48	0,26	0,34				
0,23	0,24	0,21	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00
0,15	0,32	0,27	0,24				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,85	0,84	0,83	0,84				
3,55	3,46	3,26	3,42				
<i>Gemiddeld</i>							
0,68	0,71	0,67	0,69	0,00	0,00	0,00	0,00

Chloride mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
16	16	16	16	62	62	62	62
147	147	144	146				
11	11	10	11				
15	11	11	12				
1	2	1	2	48	48	47	48
28	28	28	28	26	25	26	26
27	27	28	27				
99	98	99	99				
27	26	26	26				
12	12	12	12	45	40	41	42
26	26	26	26				
110	110	110	110				
6	6	6	6				
91	92	91	91				
<i>Gemiddeld</i>							
44	44	43	44	45	44	44	44

Chroom µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
1,11	1,00	1,07	1,06	1,70	1,42	1,60	1,57
0,85	0,96	1,02	0,94				
1,54	1,68	1,54	1,59				
6,08	3,78	3,49	4,45	1,94	1,71	1,57	1,74
6,02	5,88	5,37	5,76	0,00	0,00	0,00	0,00
2,90	3,15	3,36	3,14				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00				
1,78	1,53	1,45	1,59	0,00	0,00	0,00	0,00
3,46	3,56	3,59	3,54				
0,91	1,22	1,40	1,18				
1,63	1,24	1,28	1,38				
1,16	1,11	1,13	1,14				
0,00	0,00	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
1,96	1,79	1,76	1,84	0,91	0,78	0,79	0,83

Koper µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
9	10	10	10	0	0	0	0
11	11	11	11				
29	29	29	29				
18	17	17	17	2	1	1	2
55	55	55	55	0	0	0	0
23	21	22	22				
5	5	6	5				
12	12	11	12				
41	45	46	44	0	0	0	0
46	46	47	46				
8	9	9	9				
6	7	8	7				
24	24	23	24				
1	1	2	1				
<i>Gemiddeld</i>							
21	21	21	21	1	0	0	0

Opgeloste organische koolstof mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
30	31	33	32	50	49	44	47
28	28	28	28				
34	34	34	34				
40	38	37	38	66	67	59	64
57	60	57	58	56	35	26	39
46	47	53	49				
5	6	5	5				
5	5	5	5				
40	40	41	40	14	12	11	12
48	48	46	47				
70	29	30	43				
43	43	43	43				
16	16	16	16				
2	2	2	2				
<i>Gemiddeld</i>							
33	31	31	31	46	41	35	41

IJzer mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,14	0,12	0,08	0,12	13,09	12,08	11,59	12,25
0,22	0,11	0,14	0,16				
0,10	0,07	0,07	0,08				
0,95	0,38	0,50	0,61	26,18	22,14	9,06	19,13
0,58	0,37	0,40	0,45	83,80	20,41	16,28	40,16
0,13	0,12	0,12	0,12				
0,00	0,03	0,00	0,01				
0,49	0,26	0,37	0,37				
0,84	0,62	0,45	0,64	31,73	23,57	12,83	22,71
0,23	0,22	0,20	0,22				
0,67	0,54	0,47	0,56				
0,12	0,07	0,06	0,08				
0,12	0,11	0,10	0,11				
0,00	0,01	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
0,33	0,22	0,21	0,25	38,70	19,55	12,44	23,56

Kalium mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
2	2	2	2	7	7	7	7
16	16	16	16				
9	10	10	10				
31	31	30	31	10	10	10	10
16	17	17	17	15	15	15	15
58	58	57	58				
17	17	17	17				
46	46	47	46				
29	29	29	29	2	2	2	2
25	26	26	25				
33	32	32	32				
3	3	2	2				
14	14	13	14				
11	11	11	11				
<i>Gemiddeld</i>							
22	22	22	22	8	8	8	8

Kjeldahl-stikstof mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
3,5	3,6	3,2	3,5	7,0	7,1	6,3	6,8
3,2	3,1	2,8	3,0				
2,5	2,7	2,7	2,6				
3,9	3,5	3,5	3,6	10,6	10,2	10,2	10,4
4,5	4,5	4,2	4,4	31,5	17,5	16,4	21,8
6,0	5,9	6,0	6,0				
1,8	0,6	1,7	1,4				
6,7	2,7	3,5	4,3				
7,1	4,1	4,3	5,2	2,2	2,4	2,2	2,3
3,6	3,5	3,8	3,6				
3,5	3,4	3,5	3,5				
4,5	4,5	4,5	4,5				
2,1	2,1	2,0	2,1				
2,9	1,0	2,9	2,3				
<i>Gemiddeld</i>							
4,0	3,2	3,5	3,6	12,8	9,3	8,8	10,3

Magnesium mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
5	5	5	5				
				13	13	13	13
20	20	20	20				
3	3	3	3				
6	6	6	6				
				13	13	13	13
3	3	3	3				
				11	11	11	11
13	13	12	13				
6	6	7	6				
32	31	32	31				
21	21	21	21				
				16	14	14	15
23	22	22	22				
13	13	13	13				
19	19	19	19				
4	4	4	4				
42	42	42	42				
<i>Gemiddeld</i>							
15	15	15	15	13	13	13	13

Natrium mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
32	33	33	33				
				11	11	11	11
13	13	13	13				
12	12	12	12				
10	9	10	10				
				33	34	34	34
4	4	4	4				
				15	14	14	15
33	33	32	32				
13	13	13	13				
59	59	59	59				
17	17	17	17				
				24	24	23	23
8	8	8	8				
16	16	16	16				
47	47	47	47				
5	4	4	4				
41	42	43	42				
<i>Gemiddeld</i>							
22	22	22	22	21	21	21	21

Ammonium mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,04	0,04	0,04	0,04	5,27	5,31	4,97	5,18
0,22	0,20	0,22	0,21				
0,04	0,04	0,04	0,04				
0,05	0,04	0,04	0,04	7,47	7,40	8,08	7,65
0,05	0,04	0,05	0,05	23,02	21,26	17,42	20,57
2,63	2,70	2,86	2,73				
0,04	0,02	0,02	0,02				
0,05	0,04	0,04	0,04				
0,13	0,11	0,18	0,14	1,80	1,91	1,93	1,88
0,05	0,05	0,05	0,05				
0,04	0,05	0,05	0,05				
0,04	0,07	0,02	0,04				
0,04	0,02	0,04	0,03				
0,09	0,09	0,05	0,08				
<i>Gemiddeld</i>							
0,25	0,25	0,26	0,25	9,39	8,97	8,10	8,82

Nikkel µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
6	6	6	6	5	5	6	5
2	2	2	2				
1	1	1	1				
10	7	7	8	10	10	9	9
3	3	3	3	1	1	1	1
2	2	1	2				
6	6	6	6				
14	14	14	14				
8	9	7	8	2	0	0	1
4	3	4	4				
2	2	2	2				
8	8	8	8				
2	2	2	2				
103	102	99	102				
<i>Gemiddeld</i>							
12	12	12	12	5	4	4	4

Nitraat mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
132	133	124	130	0	0	1	1
100	98	100	99				
56	56	55	56				
123	122	123	123	0	0	0	0
3	4	4	4	0	0	0	0
91	90	89	90				
56	55	57	56				
509	496	504	503				
123	127	126	126	0	0	0	0
20	21	21	21				
68	67	66	67				
146	129	122	132				
53	53	54	53				
459	456	457	457				
<i>Gemiddeld</i>							
138	136	136	137	0	0	1	0

Lood µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,52	0,32
0,79	0,75	1,01	0,85				
1,28	0,97	1,06	1,11				
1,78	1,14	0,97	1,30				
1,99	1,86	1,80	1,89	0,00	0,72	0,00	0,24
2,44	2,30	2,40	2,38	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,70	0,91	0,85	0,82				
8,02	7,27	7,98	7,76				
1,53	1,45	1,64	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00
1,80	3,75	3,13	2,89				
0,00	0,00	0,00	0,00				
1,16	1,00	0,95	1,04				
0,00	0,00	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
1,54	1,53	1,56	1,54	0,00	0,30	0,13	0,14

Ortho-fosfaat-P mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,00	0,00	0,01	0,00	0,16	0,14	0,16	0,15
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,07	0,05	0,05	0,06	0,02	0,03	0,03	0,03
0,06	0,05	0,06	0,05	0,70	0,00	0,01	0,24
0,02	0,02	0,02	0,02				
0,45	0,46	0,44	0,45				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,06
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,02	0,01				
0,06	0,04	0,04	0,04				
0,00	0,00	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
0,05	0,04	0,05	0,05	0,27	0,04	0,05	0,12

Totaal-fosfaat-P mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,23	0,18	0,26
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,23	0,15	0,53	0,30	0,07	0,07	0,21	0,11
0,09	0,21	0,19	0,17	0,62	0,00	0,00	0,21
0,00	0,08	0,00	0,03				
0,46	0,53	0,47	0,49				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,07
0,00	0,12	0,00	0,04				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,00	0,00				
0,00	0,00	0,13	0,04				
0,00	0,00	0,00	0,00				
<i>Gemiddeld</i>							
0,06	0,08	0,09	0,08	0,31	0,08	0,10	0,16

Sulfaat mg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
56	56	56	56	93	94	93	93
87	87	86	87				
22	22	21	21				
41	39	40	40	74	71	69	71
12	13	12	12	0	0	0	0
72	71	71	71				
27	28	28	28				
64	66	65	65				
86	88	87	87	193	146	148	163
40	39	39	40				
83	82	82	82				
184	191	198	191				
29	29	29	29				
39	40	40	40				
<i>Gemiddeld</i>							
60	61	61	61	90	78	77	82

Zink µg/l

Fe < 1 mg/l				Fe > 1 mg/l			
VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld	VELD	LAB	LAB-1	Gemiddeld
0	13	0	4	7	13	7	9
72	65	72	70				
26	26	33	28				
20	13	20	17	20	13	7	13
7	7	13	9	20	7	0	9
20	13	26	20				
13	13	13	13				
235	196	222	218				
170	144	105	139	39	33	20	31
13	13	7	11				
216	190	170	192				
7	13	13	11				
92	98	92	94				
144	137	118	133				
<i>Gemiddeld</i>							
74	67	64	69	21	16	8	15

Bijlage 7 Beschrijving van methoden voor bodembemonstering en vochtexttractie

Onderzoek guts versus edelmanboor

Bodembemonstering: guts

Eerst wordt de graszode van circa 0,2 bij 0,2 meter verwijderd met een schop. Vervolgens wordt met een edelmanboor ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,07$ meter) geboord tot één meter beneden maaiveld. In het gat wordt een pvc-buis geplaatst ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,06$ meter; lengte 1,20 meter). Vervolgens wordt met een Purckhauer-guts ($\varnothing_{\text{binnen}} = 0,012$ meter; $\varnothing_{\text{buiten}} = 0,022$ meter) in 6 stappen van circa een 1/3 meter het traject van 1,00-3,00 meter onder maaiveld (-mv) bemonsterd. De guts wordt met een kunststofhamer ingeslagen, vervolgens rondgedraaid en met behulp van een hijsapparaat omhooggetrokken. Met een spatelmes wordt de opgeboorde grond over de lengte van de guts afgesneden. De in de guts achtergebleven grond wordt in een 1 liter glazen pot geschoven. Tussen de stappen wordt de pot steeds afgesloten en uit de zon gehouden. Nadat circa 1 meter grond is gegutst, wordt het gegutste gat eerst uitgeboord met een smallere edelmanboor ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,04$ meter) en een pvc-buis ingebracht ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,05$ meter; lengte 2,10 meter) voordat verder wordt gegutst. Dit laatste om te voorkomen dat grond uit het traject van 1-2 meter -mv naar het niveau daaronder valt.

Bodembemonstering: edelmanboor met submonster

Eerst wordt de graszode van circa 0,2 bij 0,2 meter verwijderd met een schop. Vervolgens wordt met een edelmanboor ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,10$ meter) geboord tot 0,3 meter beneden maaiveld (-mv). In het gat wordt een kraag geplaatst van $\varnothing_{\text{buiten}} = 0,10$ meter en een lengte van 0,5 meter). Daarna wordt met een edelmanboor ($\varnothing_{\text{buiten}} = 0,07$ meter) in zo'n 12-16 stappen van circa 0,15 meter een bemonstering uitgevoerd van het traject van 1,00-3,00 meter -mv. Bij elke stap worden de bovenkant en de zijanten van het monster verwijderd/afgesneden. In het resterende deel van 0,05-0,08 meter wordt met behulp van een appelboor van $\varnothing = 0,018$ meter een submonster genomen. Het submonster wordt in een 1 liter glazen pot gedaan. Tussen de stappen wordt de pot steeds afgesloten en uit de zon gehouden. Grondmonsters, elk circa 400 gram, worden in een koelbox opgeslagen en getransporteerd. In het laboratorium worden ze tot verwerking koel en donker bewaard.

Onderzoek bemonsteringstraject

Bodembemonstering: edelmanboor met submonster

Boorgat 1 voor het traject 1-3 meter -mv

Methode zoals hiervoor beschreven onder *Bodembemonstering: edelmanboor met submonster*. Het submonster is echter niet gestoken met een appelboor, maar door met een mes een plak van de steek af te snijden.

Boorgat 2 voor het traject 1,3-1,4 meter en aansluitend het traject 1,5-3 meter of voor uitsluitend het traject 1,5-3 meter.

Methode zoals hiervoor beschreven onder *Bodembemonstering: edelmanboor met submonster*. Het monster voor het traject van 1,3-1,4 meter is in één steek verzameld. Daarna is de bemonstering van het traject 1,5-3 meter uitgevoerd naar analogie met de bemonstering van het traject 1-3 meter. Het submonster is echter niet gestoken met een appelboor, maar door met een mes een plak van de steek af te snijden.

Onderzoek vochtextractie

Vochtextractie: Standaardcentrifugemethode RIVM

De monsters worden eerst op kamertemperatuur gebracht. Daarna worden ze volledig overgebracht in Deldrin (nylonsoort) centrifugebuizen die voorzien zijn van een Whatman no 42 Ashless-filter, waarbij elk monster gelijkmatig wordt verdeeld over twee buizen. Monsters worden gedurende 15 minuten gecentrifugeerd bij 5000 RPM (Centrifuge: Sorvall RC-5B). Het bodemvocht dat afkomstig is uit de twee buizen per monster, wordt in porties opgevangen en samengevoegd.

Vochtextractie: Standaardschudmethode RIVM

Het aangeboden grondmonster wordt minimaal 48 uur gedroogd bij 40°C en het vochtverlies wordt bepaald. Het gedroogde grondmonster wordt gehomogeniseerd met behulp van een mortier. Aan een deelmonster van circa 100 g wordt het (rest)vochtgehalte bepaald. Een ander deelmonster van circa 50 g wordt in 1 : 1 verhouding geschud met Milli-Q water (minimaal 1 uur). Afhankelijk van de bezinkingssnelheid wordt de schudvloeistof door centrifugeren of filtreren gescheiden van de grond. De mate van verdunning door het toevoegen van Milli-Q water wordt berekend. Met behulp van de verdunningsfactor wordt de concentratie in het bodemvocht berekend. De verdunningsfactor F wordt als volgt berekend:

$$F_{\text{RIVM-standaard}} = \frac{Mg,l \times V[40-105] / (V[40-105] + 1) + Mw}{Mg,l \times V[40-105] / (V[40-105] + 1) \times V[40] + V[40-105]} \times \frac{V[40-105]}{V[40] + 1}$$

* Zie onderaan de bijlage voor verklaring

Vochtextractie: Simpele schudmethode

Het volledige monster wordt minimaal 24 uur gedroogd bij 105 °C ten behoeve van de vochtbepaling. Daarna wordt het gedroogde monster volledig 1 : 1 geschud met Milli-Q water (minimaal 1 uur). Afhankelijk van de bezinkingssnelheid wordt de schudvloeistof door centrifugeren of filtreren gescheiden van de grond. De mate van verdunning door het toevoegen van Milli-Q water wordt berekend. Met behulp van de verdunningsfactor wordt de concentratie in het bodemvocht berekend. De verdunningsfactor wordt als volgt berekend:

$$F_{\text{RIVM-simpel}} = Mw / (Mg,v - Mg,d)$$

* Zie onderaan de bijlage voor verklaring

Vochtextractie: CSO schudmethode (Busink en Kleijn, 1992, 1993)

Van het aangeleverde veldvochtige monster van 200-300 g wordt circa 100 g gebruikt voor de bepaling van het vochtgehalte en circa 50 g voor de analyse van het bodemvocht. De 50 g grond wordt 1 : 1 gemengd met Milli-Q-water (50 g). Na minimaal 1 uur schudden wordt het vocht gescheiden, door te decanteren of te centrifugeren. Dit is afhankelijk van de bezinkingssnelheid. De mate van verdunning door het toevoegen van Milli-Q water wordt berekend. Met behulp van de verdunningsfactor wordt de concentratie in het bodemvocht berekend. De verdunningsfactor wordt als volgt berekend:

$$F_{CSO} = \frac{Mg,v * V[105] / (V[105] + 1) + Mw}{Mg,v * V[105] / (V[105] + 1)}$$

* Zie onderaan pagina voor verklaring

Alle schudmethoden

De concentratie in het bodemvocht ($C_{\text{bodemvocht}}$) is berekend met:

$C_{\text{bodemvocht}} = F * C_{\text{oplossing}}$, waarbij F de verdunningsfactor is en $C_{\text{oplossing}}$ de concentratie in de schudvloeistof.

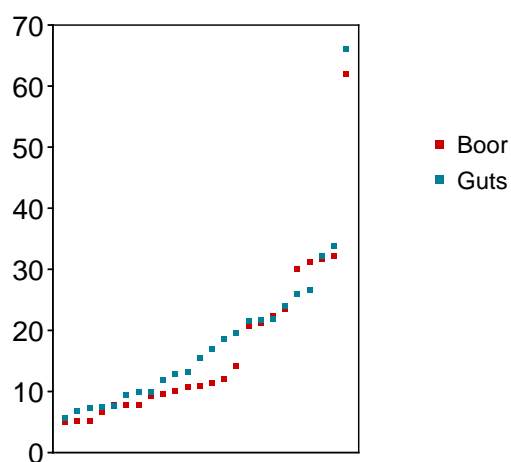
* verklaring afkortingen

Mg,v	= hoeveelheid veldvochtige grond voor schudproef (g)
Mg,l	= hoeveelheid luchtdroge grond voor schudproef (g; gedroogd bij 40 °C)
Mg,d	= hoeveelheid droge grond voor schudproef (g; gedroogd bij 105 °C)
Mw	= hoeveelheid milli-Q-water toegevoegd aan grondmonster (g)
V[40]	= vochtgehalte van veldvochtige grond bij drogen bij 40 °C (fractie)
V[40-105]	= vochtgehalte van luchtdroge grond bij drogen bij 105 °C (fractie)
V[105]	= vochtgehalte van veldvochtige grond bij drogen bij 105 °C (fractie)

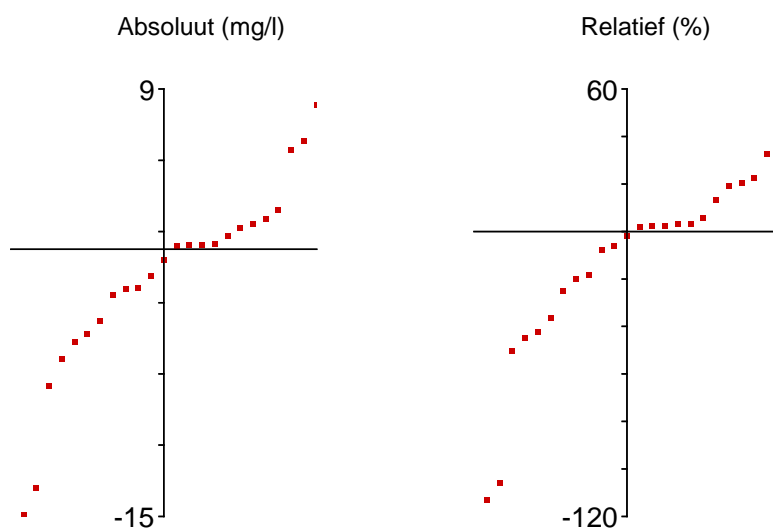
Bijlage 8 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties en concentratieverschillen voor chloride, sulfaat en nitraatconcentraties in bodemvocht van grondmonsters die genomen zijn met een guts en een edelmanboor

Chloride

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

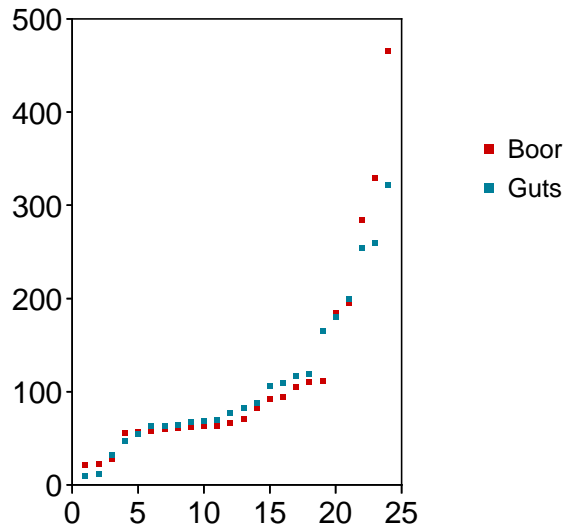


Gesorteerde verschillen (boor - guts)

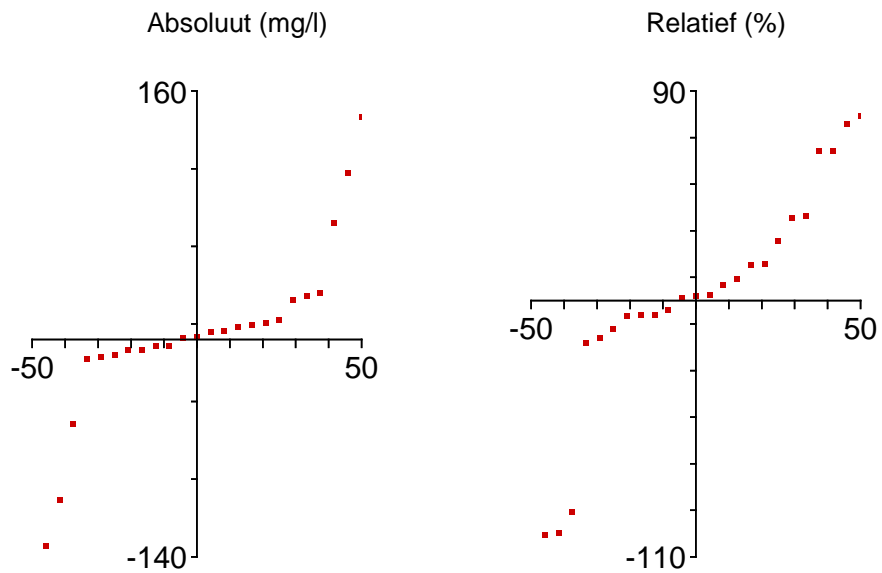


Nitraat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

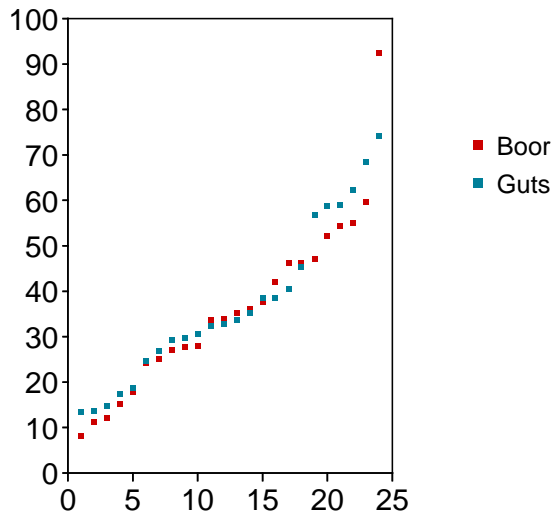


Gesorteerde verschillen (boor - guts)

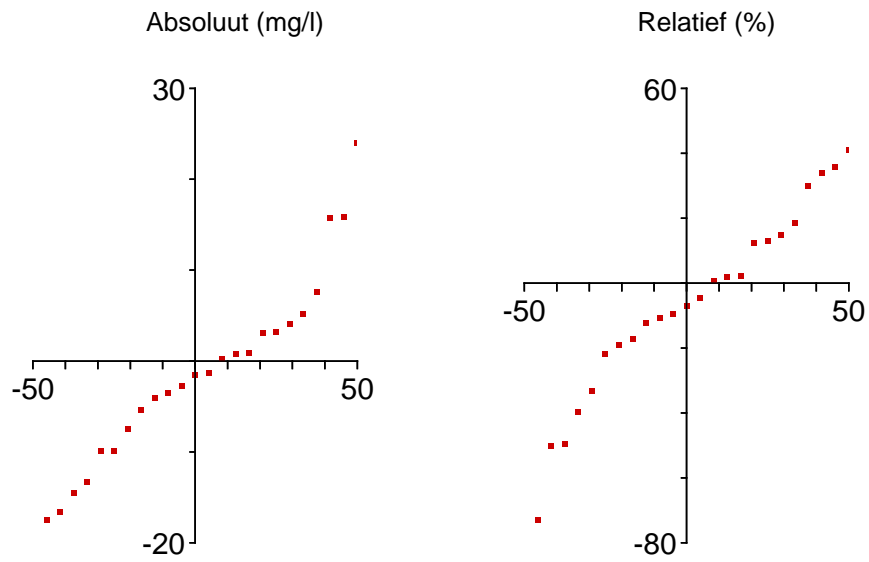


Sulfaat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)



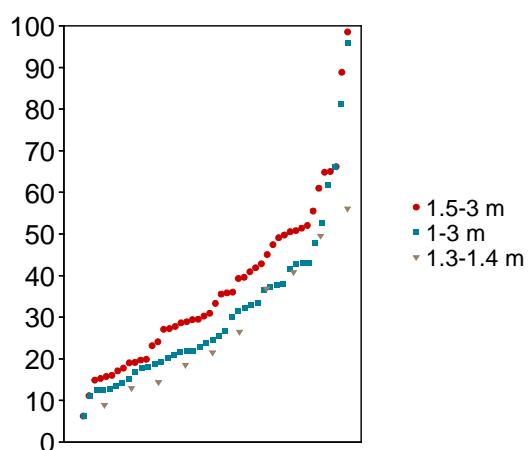
Gesorteerde verschillen (boor - guts)



Bijlage 9a Cumulatieve frequentiediagrammen voor ammonium-, chloride-, nitraat- en sulfaatconcentraties in bodemvocht uit de trajecten 1,5-3 m; 1-3 m en 1,3-1,4 m mv (Periode 1)

Ammonium

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

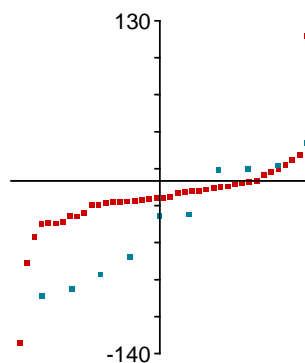
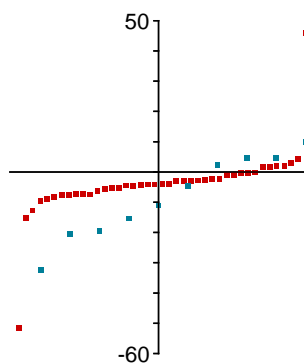


Gesorteerde verschillen

Absoluut (mg/l)

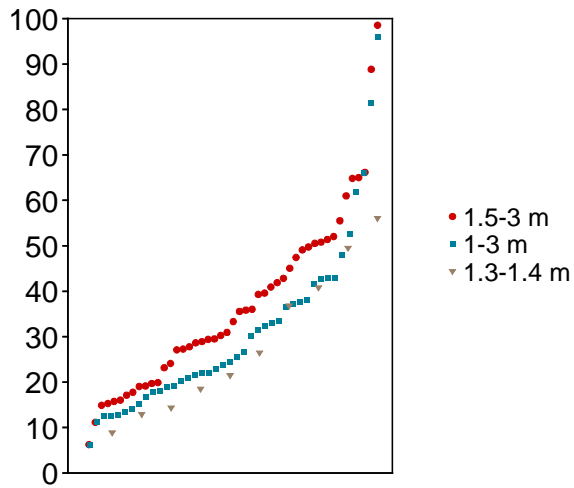
Relatief (%)

- 1-3 m minus 1.5-3 m
- 1.3-1.4 m minus 1.5-3 m



Chloride

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

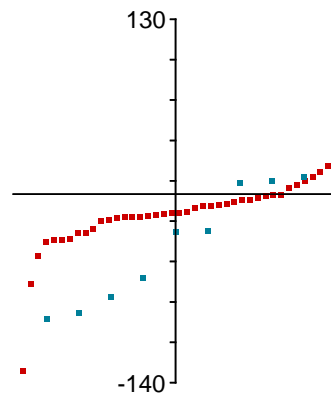
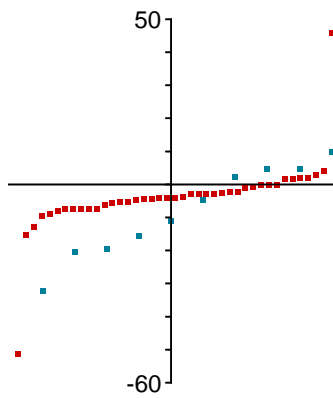


Gesorteerde verschillen

Absoluut (mg/l)

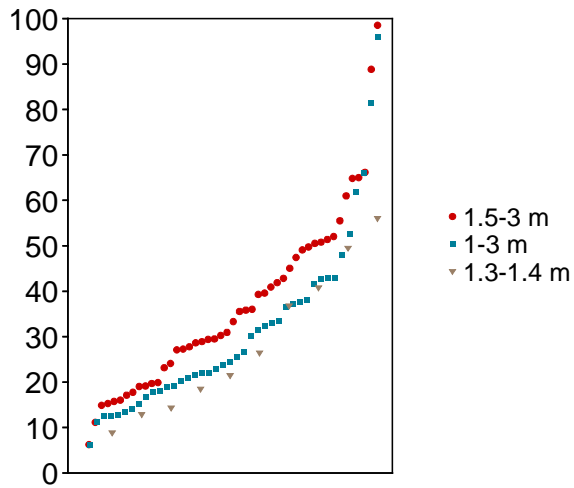
Relatief (%)

- 1-3 m minus 1.5-3 m
- 1.3-1.4 m minus 1.5-3 m



Nitraat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

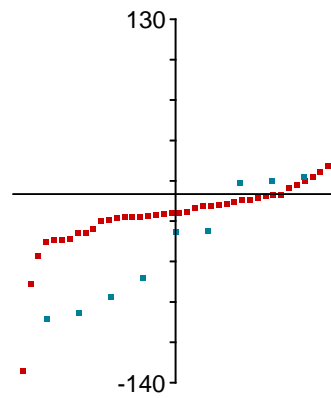
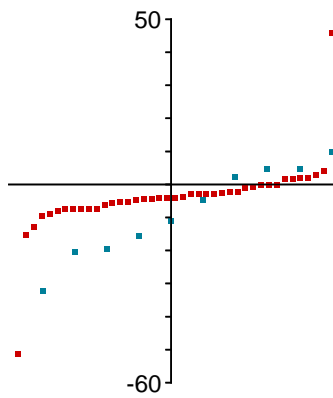


Gesorteerde verschillen

Absoluut (mg/l)

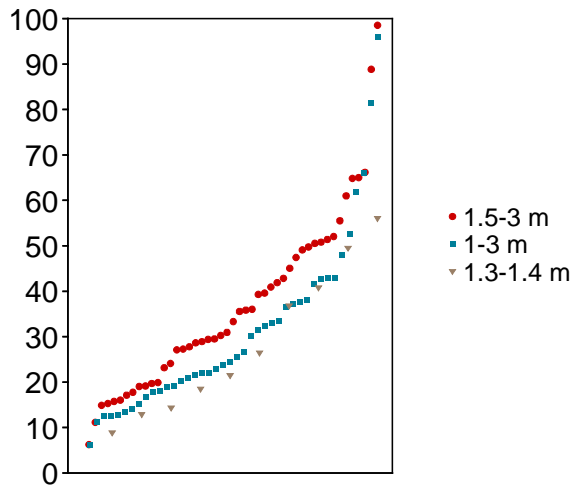
Relatief (%)

- 1-3 m minus 1.5-3 m
- 1.3-1.4 m minus 1.5-3 m



Sulfaat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

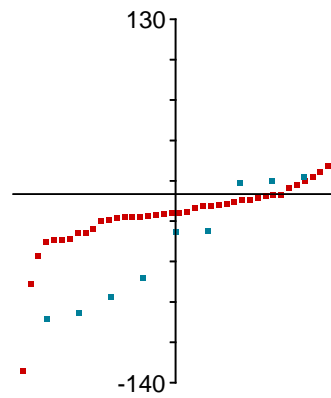
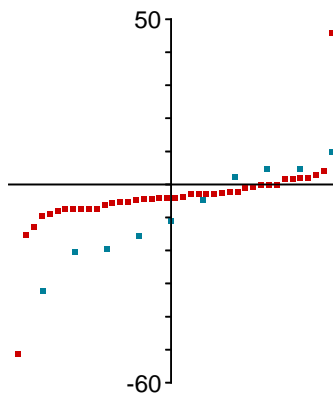


Gesorteerde verschillen

Absoluut (mg/l)

Relatief (%)

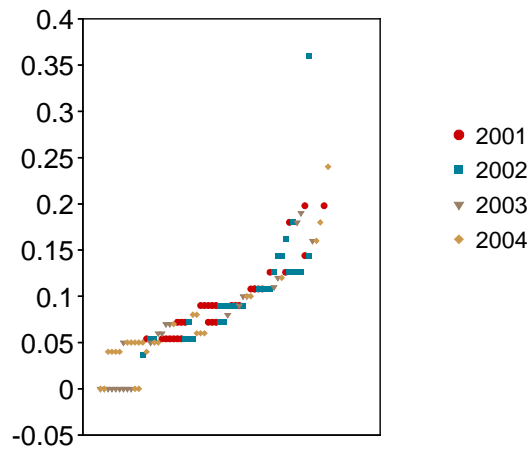
- 1-3 m minus 1.5-3 m
- 1.3-1.4 m minus 1.5-3 m



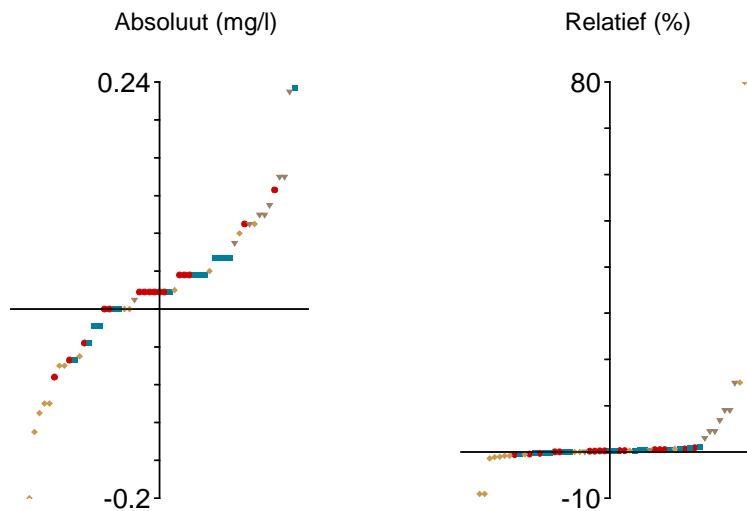
Bijlage 9b Cumulatieve frequentiediagrammen voor ammonium-, chloride-, nitraat- en sulfaatconcentraties in bodemvocht uit de trajecten 1,5-3 m en 1,3-1,4 m -mv (Periode 2)

Ammonium

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

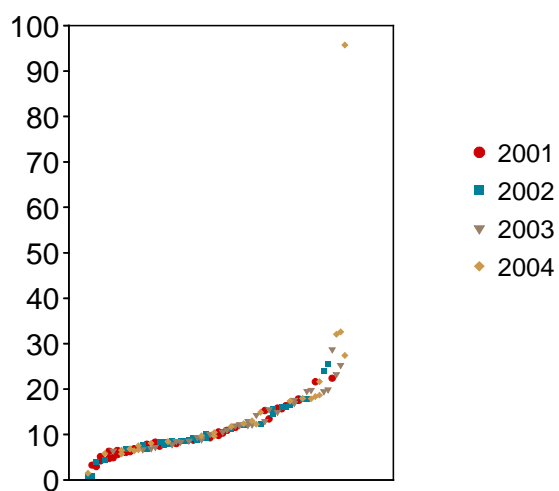


Gesorteerde verschillen (1.3-1.4 m minus 1.5-3 m)

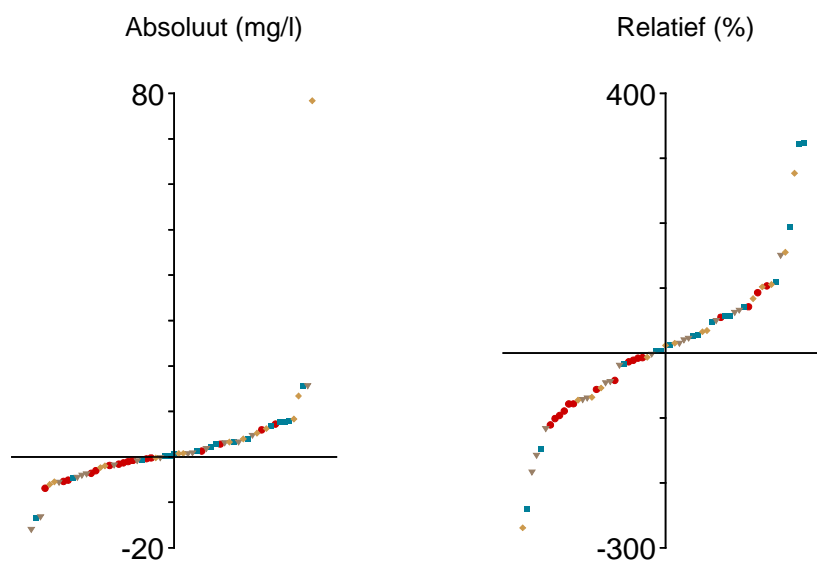


Chloride

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

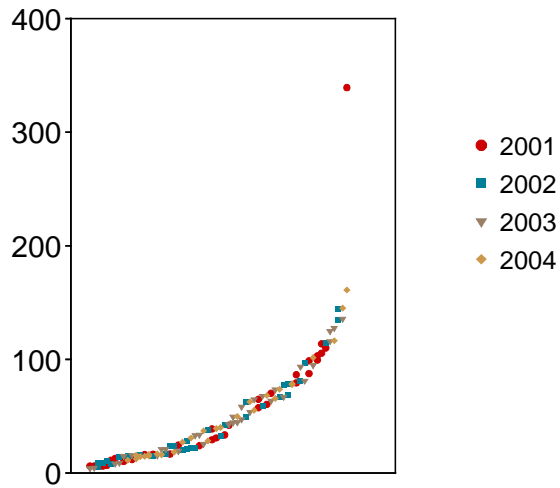


Gesorteerde verschillen (1.3-1.4 m minus 1.5-3 m)

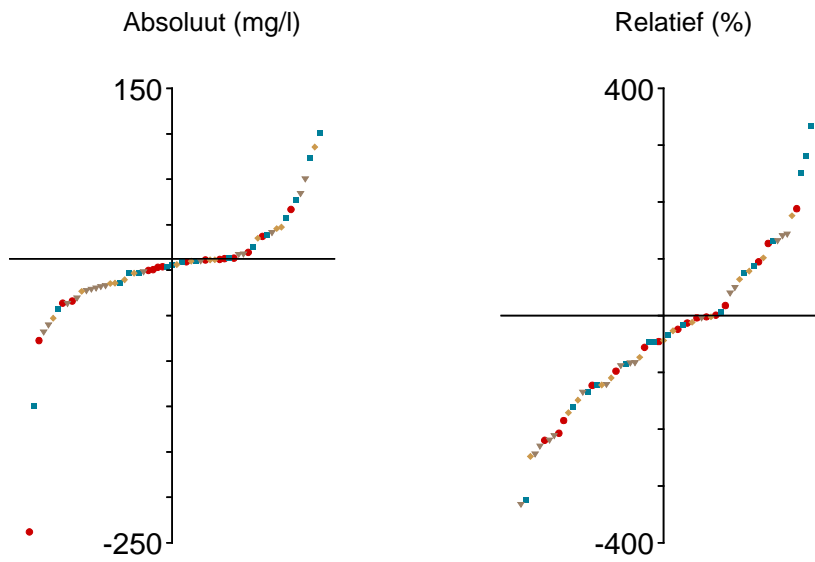


Nitraat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

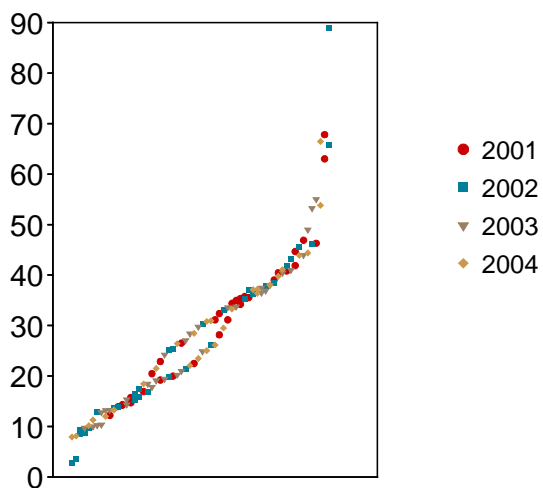


Gesorteerde verschillen (1.3-1.4 m minus 1.5-3 m)

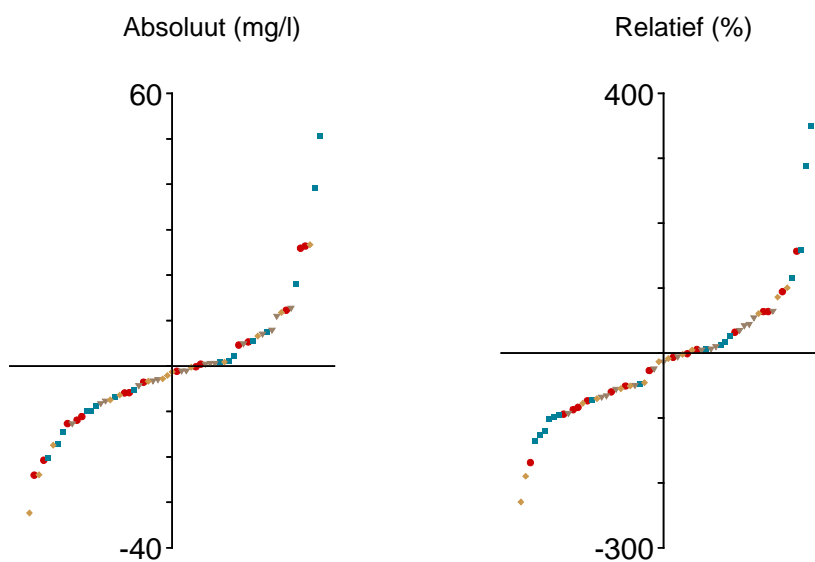


Sulfaat

Gesorteerde bodemvochtconcentraties (mg/l)

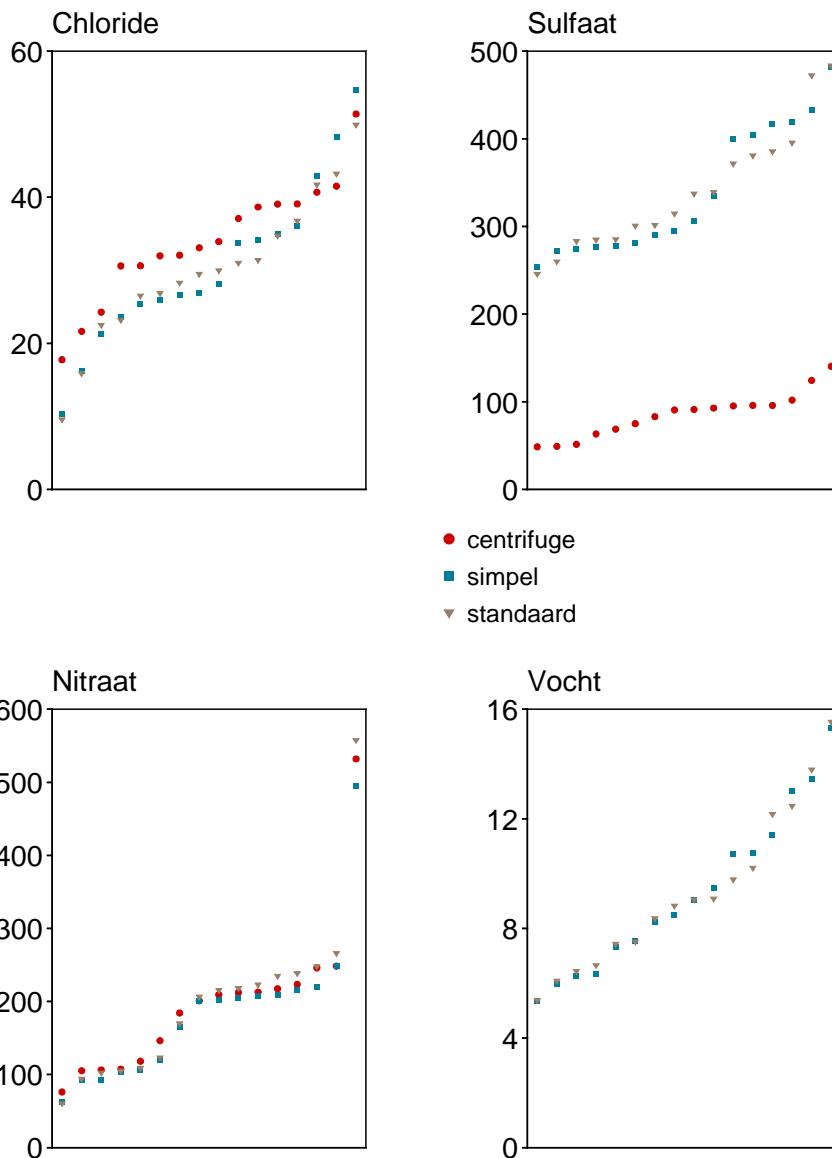


Gesorteerde verschillen (1.3-1.4 m minus 1.5-3 m)

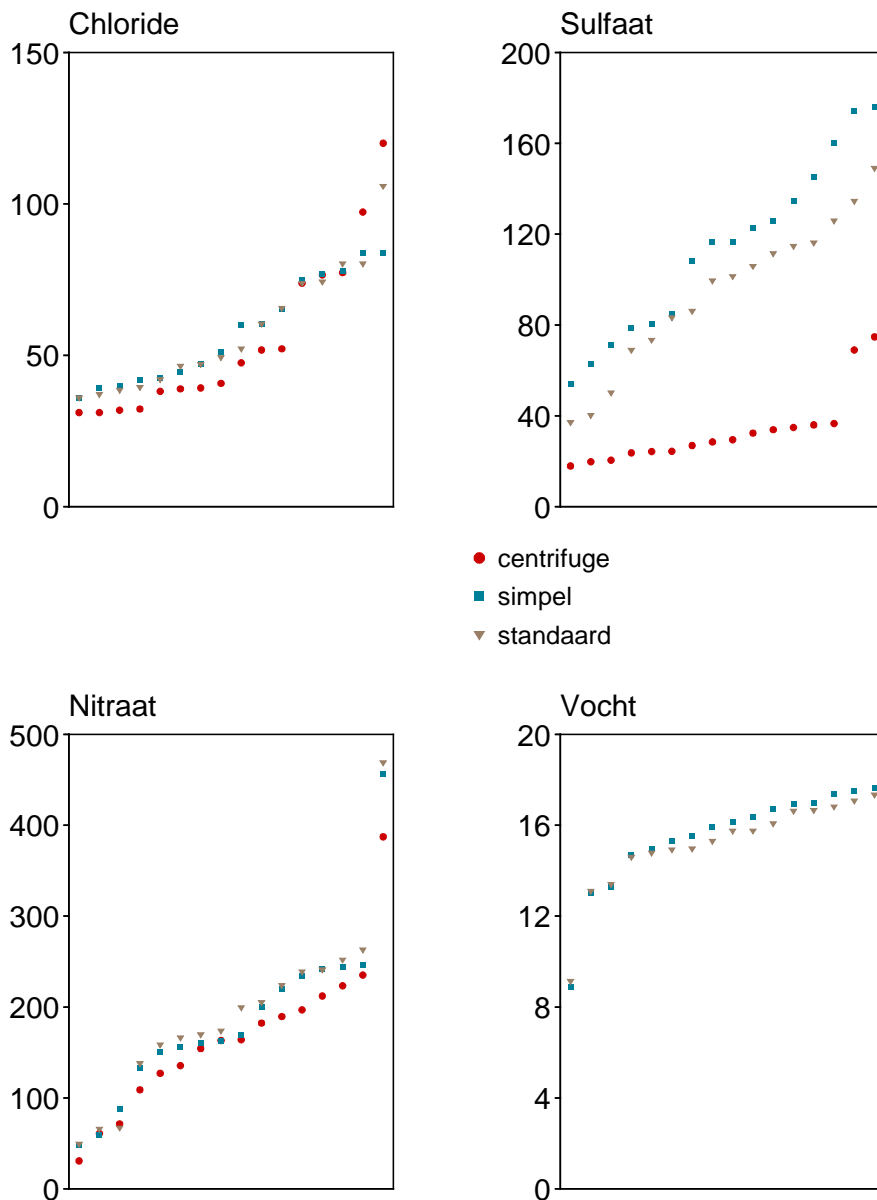


Bijlage 10a Cumulatieve frequentiediagrammen voor chloride-, sulfaat- en nitraatconcentraties in het bodemvocht en het percentage bodemvocht in het traject van 1,5-3 m onder het maaiveld van een melkveebedrijf op zand en een akkerbouwbedrijf op löss (1e onderzoek)

Gesorteerde concentraties (mg/l) en vochtpercentages bij melkvee op zand

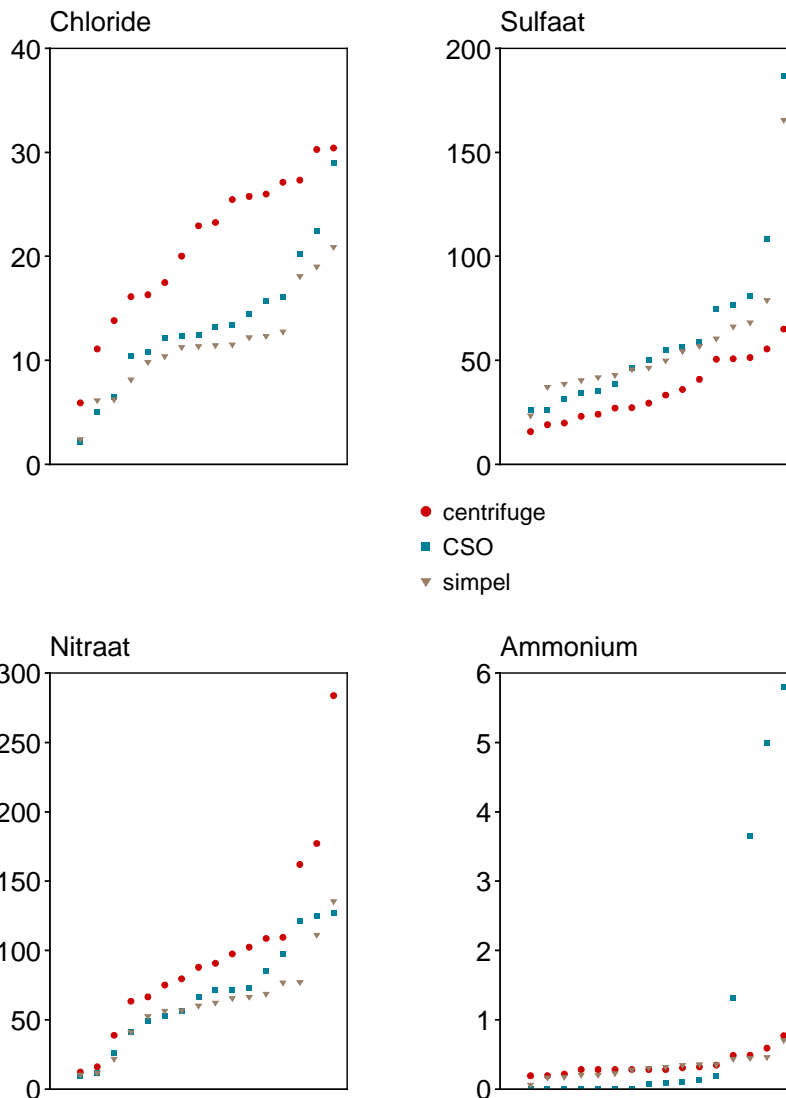


Gesorteerde concentraties (mg/l) en vochtpercentages bij akkerbouw op löss



Bijlage 10b Cumulatieve frequentiediagrammen voor chloride-, sulfaat-, nitraat- en ammoniumconcentraties van het bodemvocht van 1,5-3 m minus het maaiveld van een melkveebedrijf op löss (2e onderzoek)

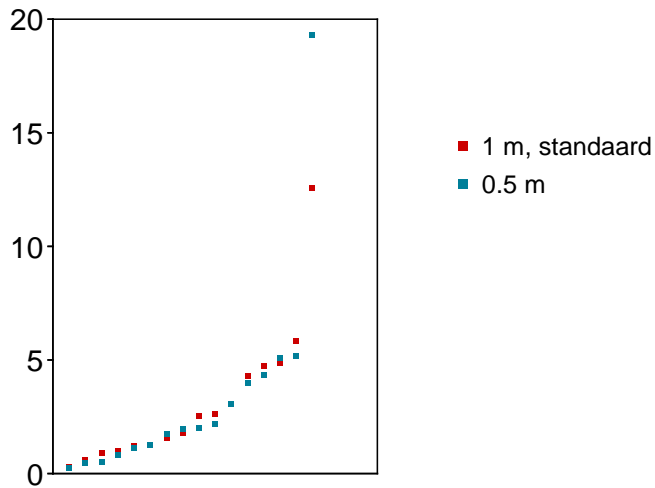
Gesorteerde bodemvochtconcentraties bij melkvee op löss (mg/l)



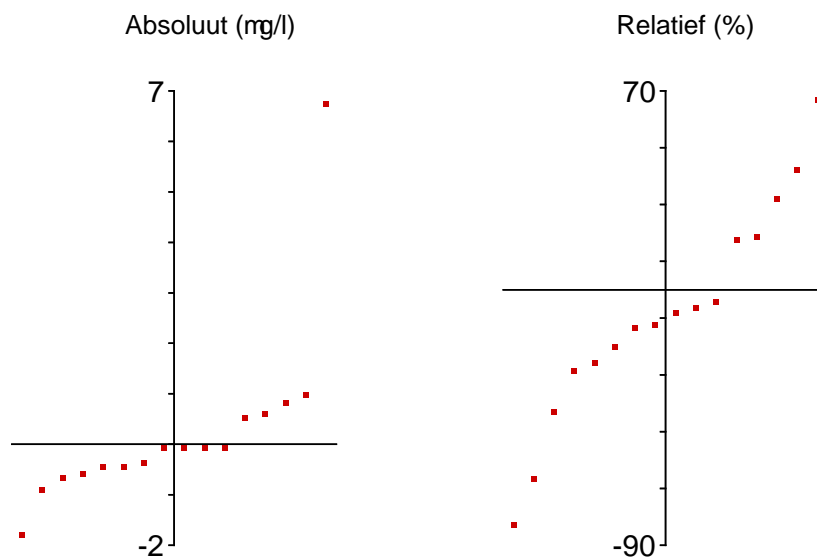
Bijlage 11 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het filterlengte-experiment

Arseen

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

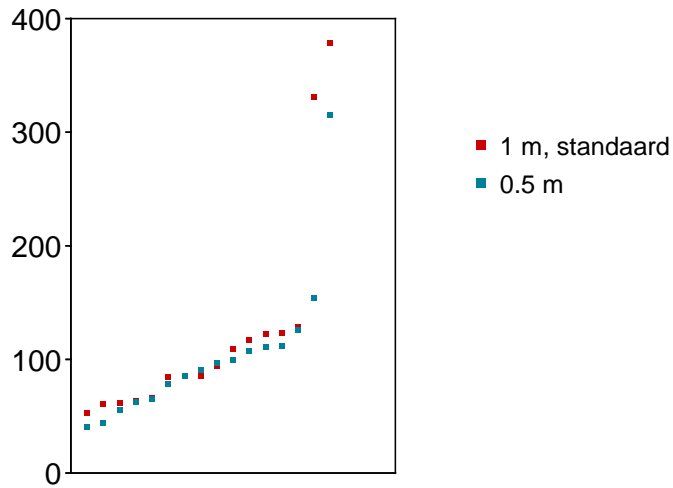


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

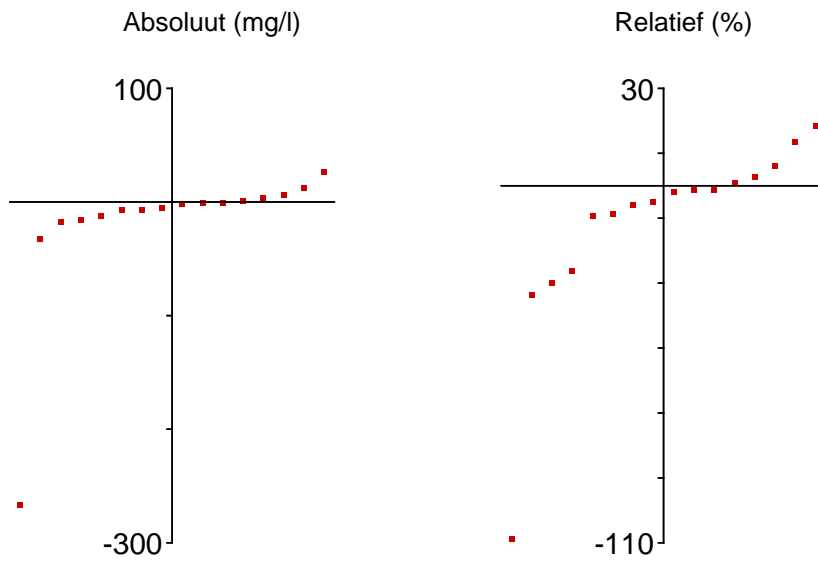


Calcium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

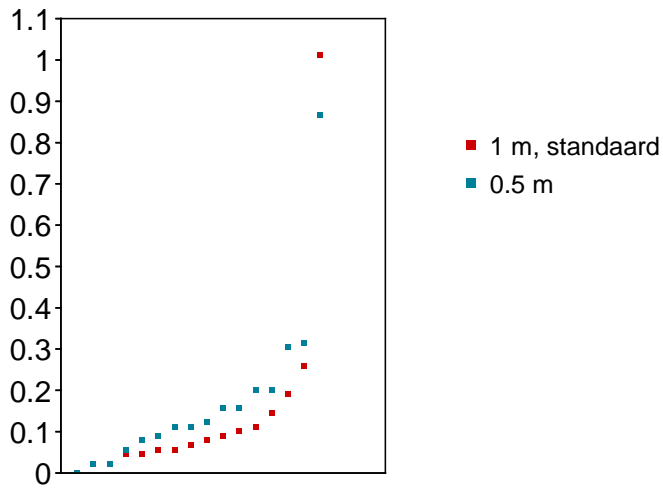


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

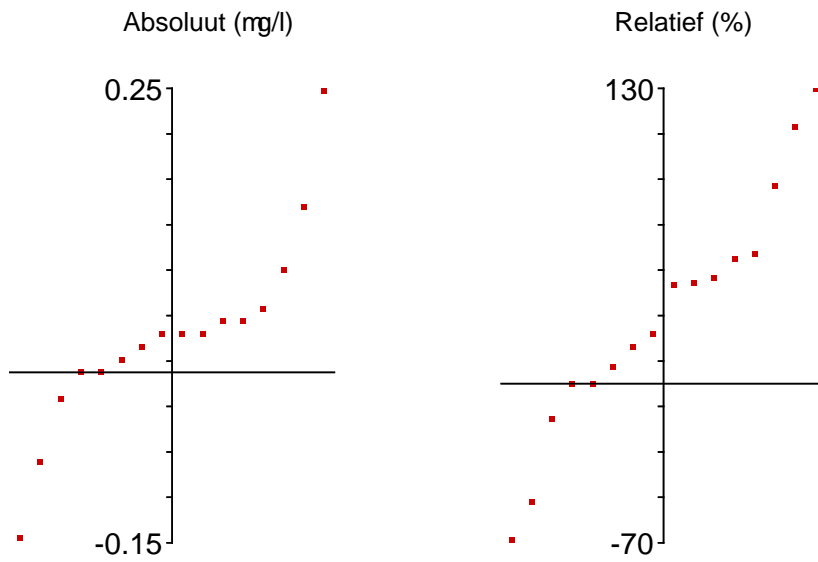


Cadmium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

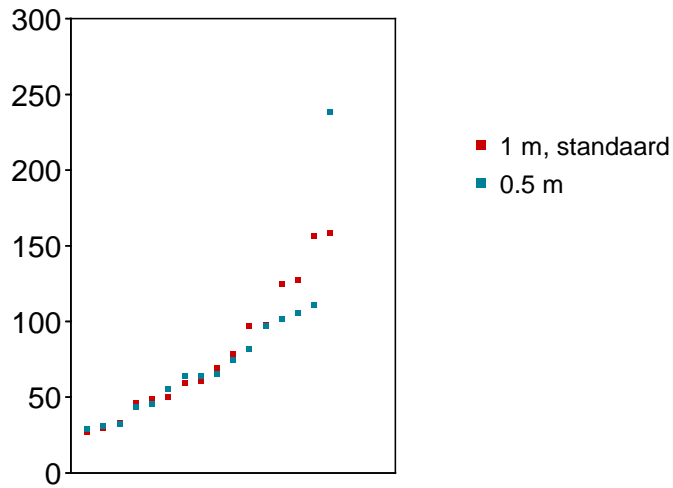


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

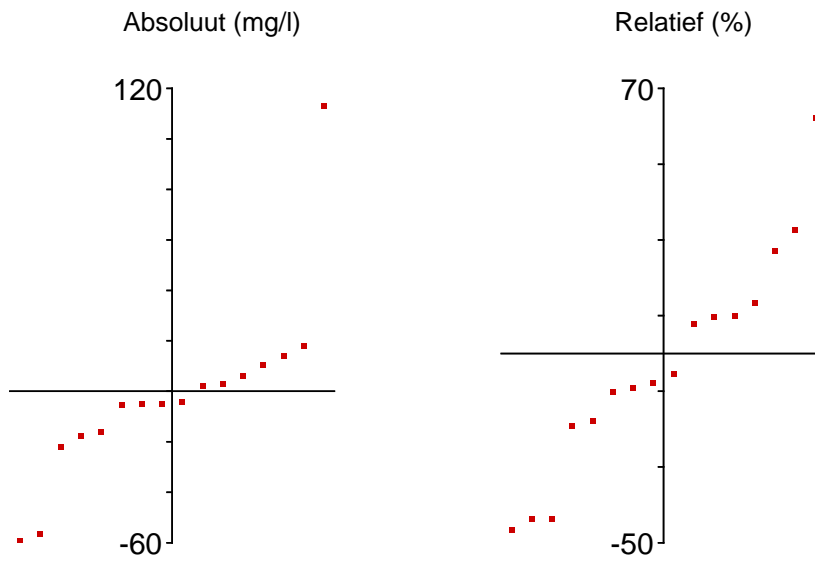


Chloride

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

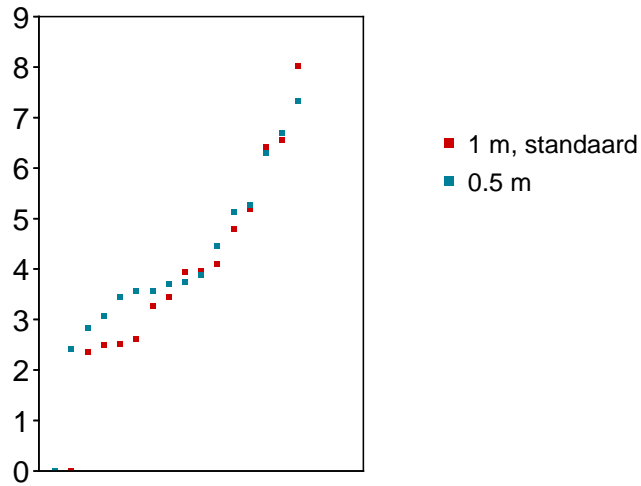


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

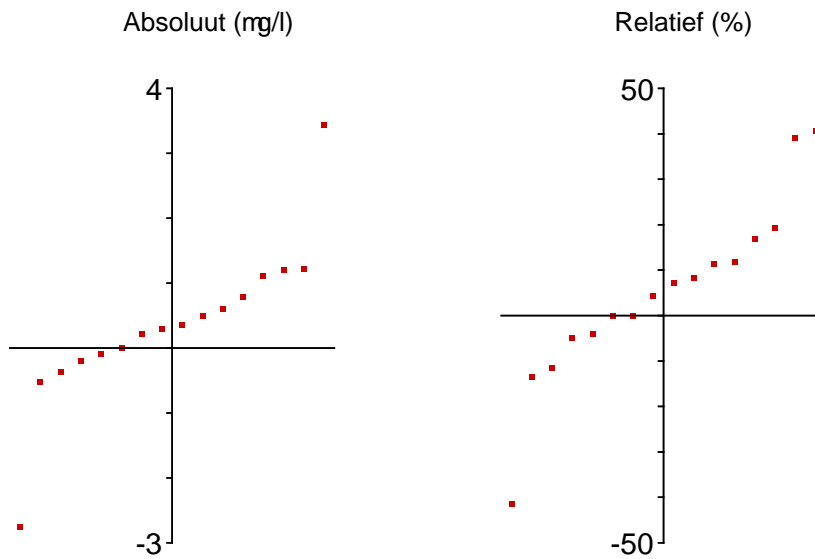


Chroom

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

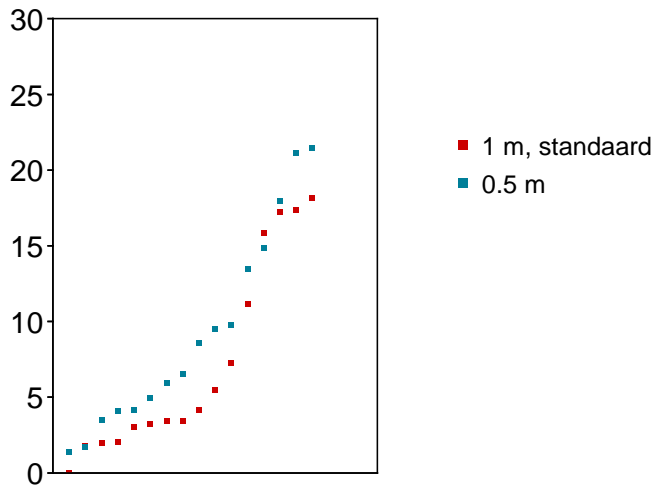


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

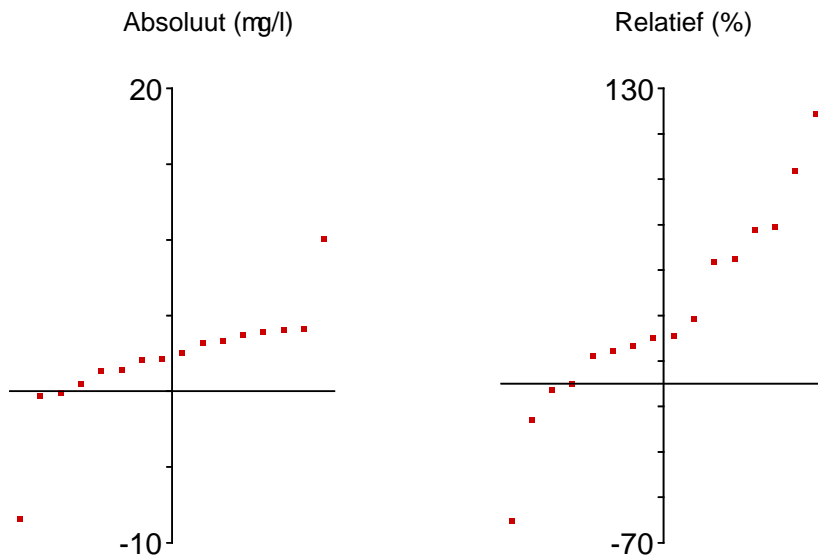


Koper

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

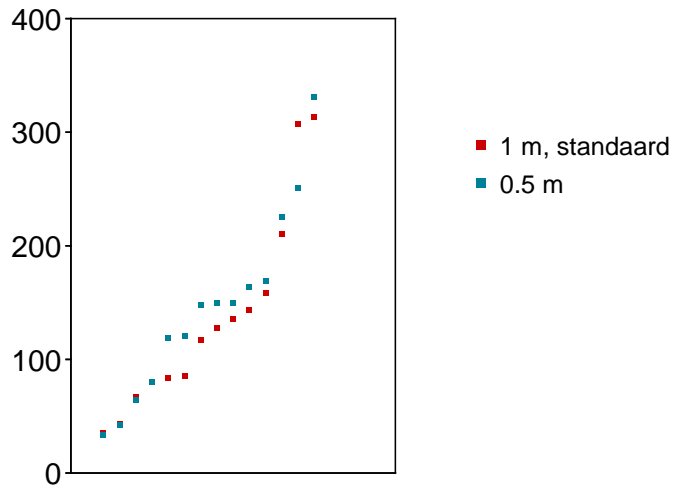


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

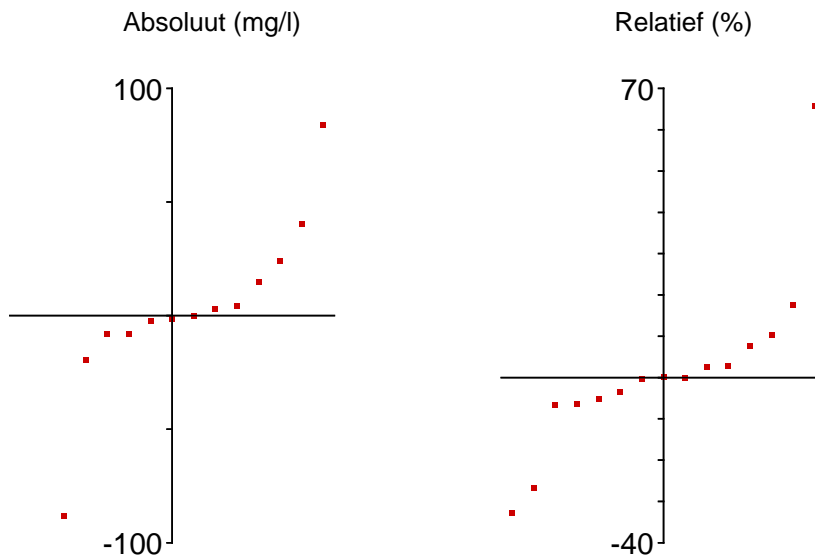


Opgelost organisch koolstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

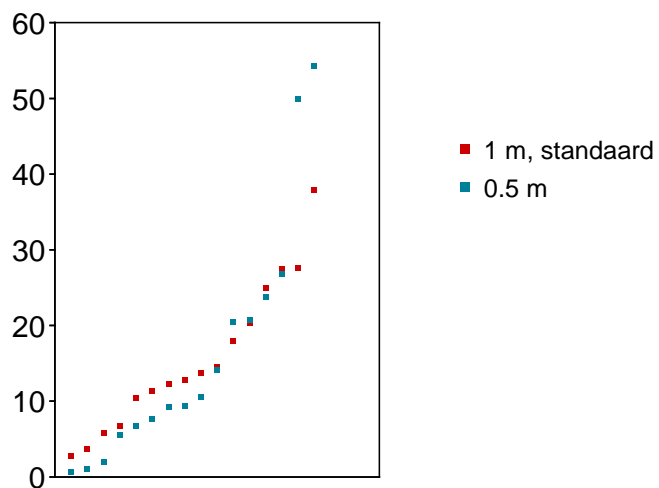


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

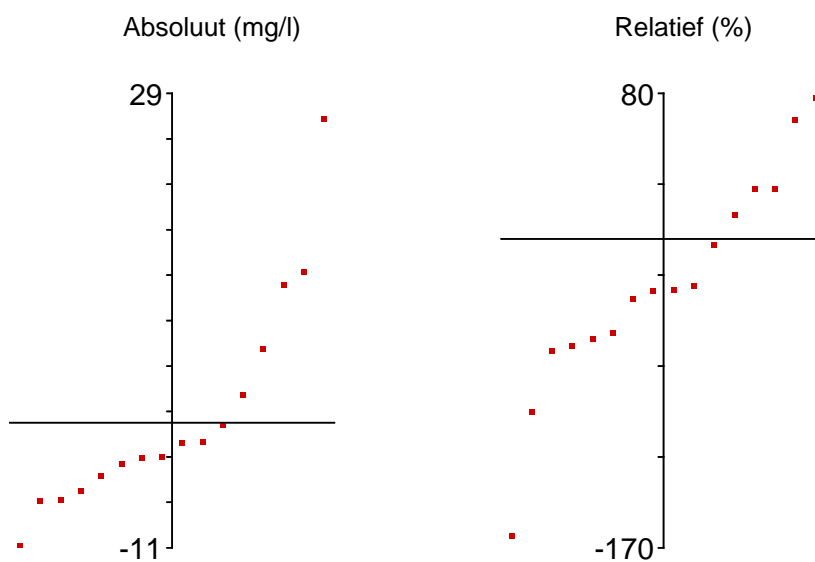


IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

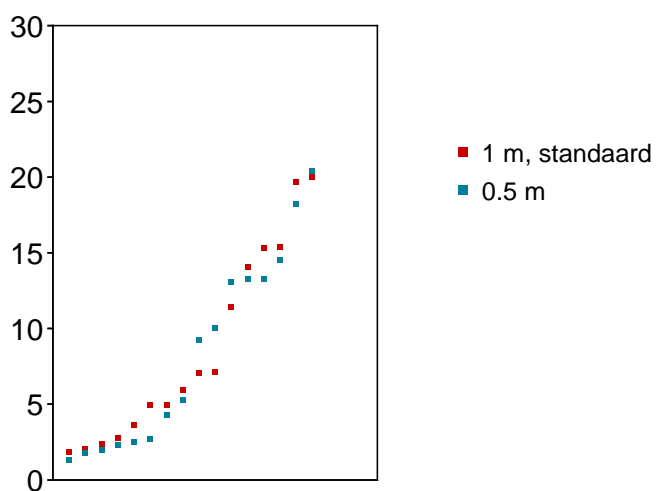


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

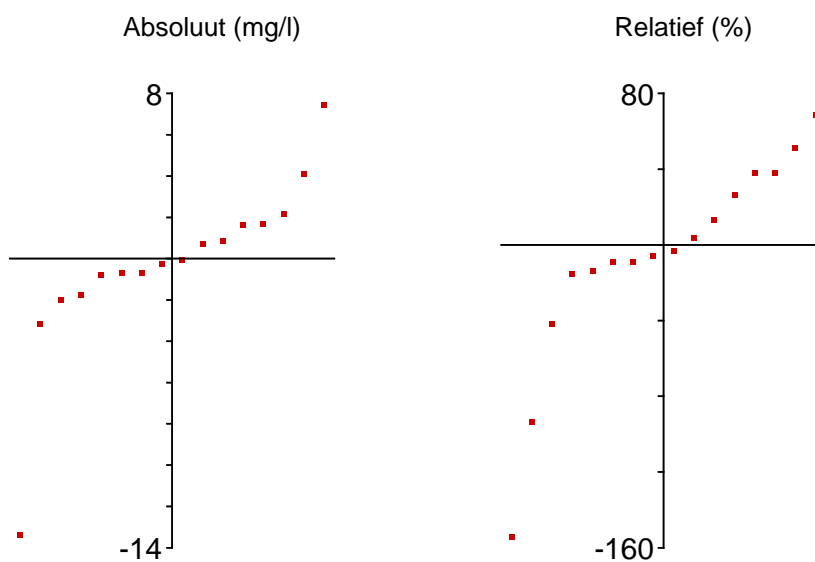


Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

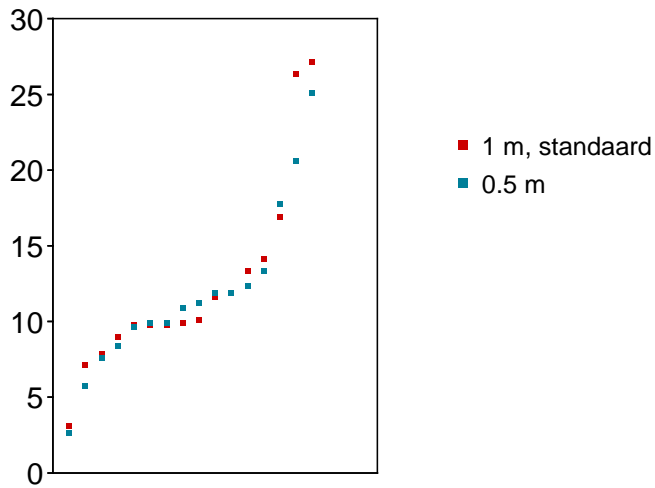


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

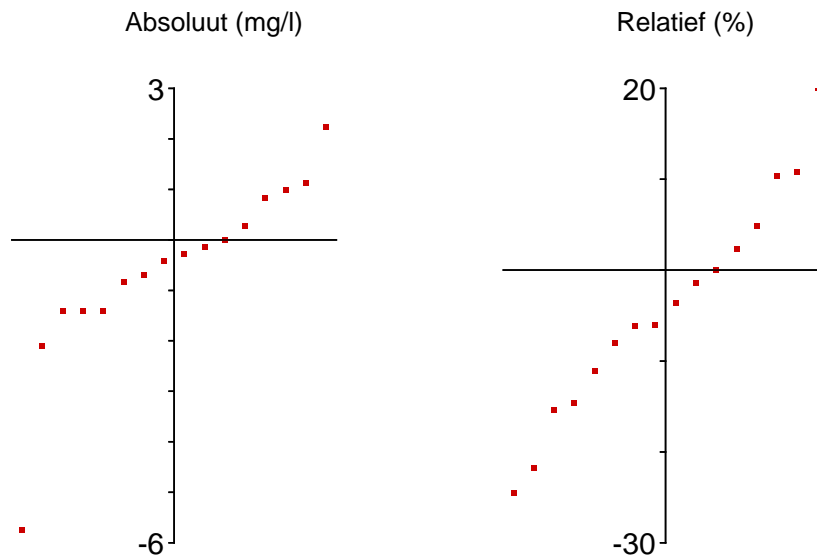


Kjeldahl-stikstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

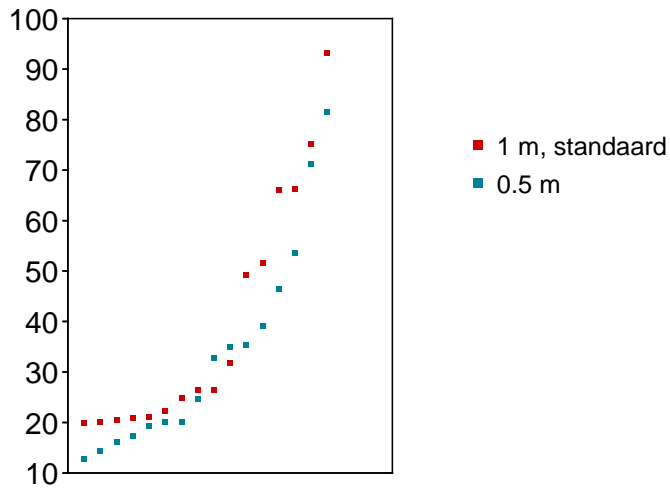


Gesorteerde verschillen (0.5 m - standaard)

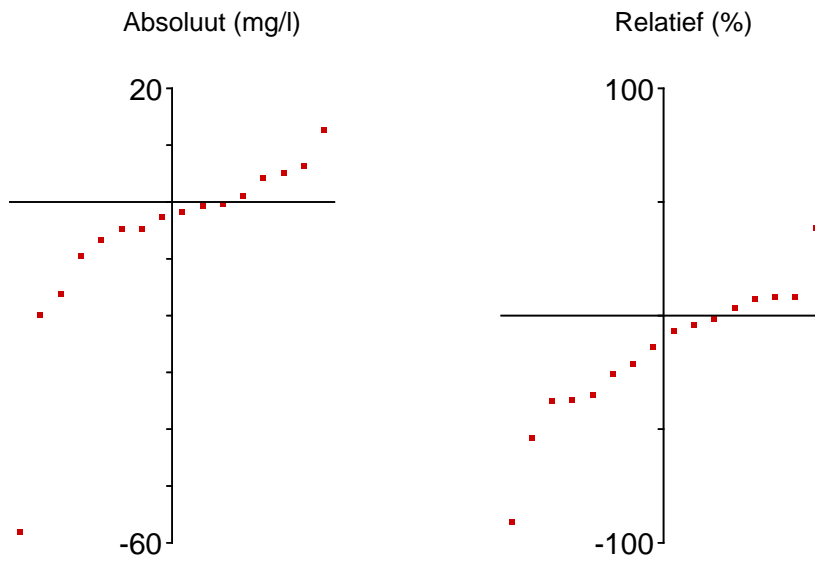


Magnesium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

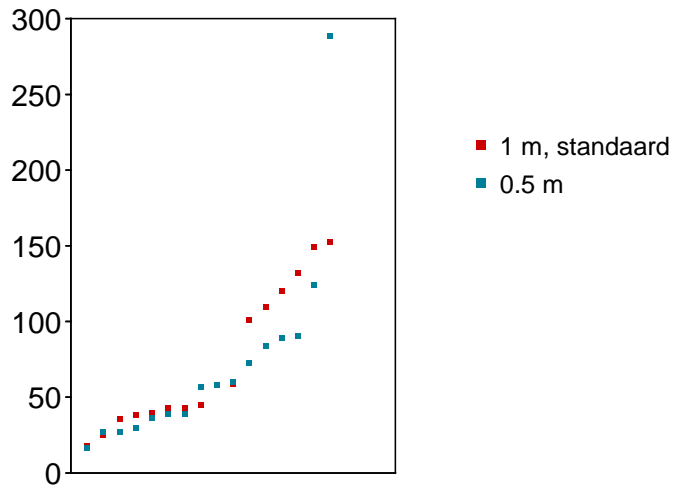


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

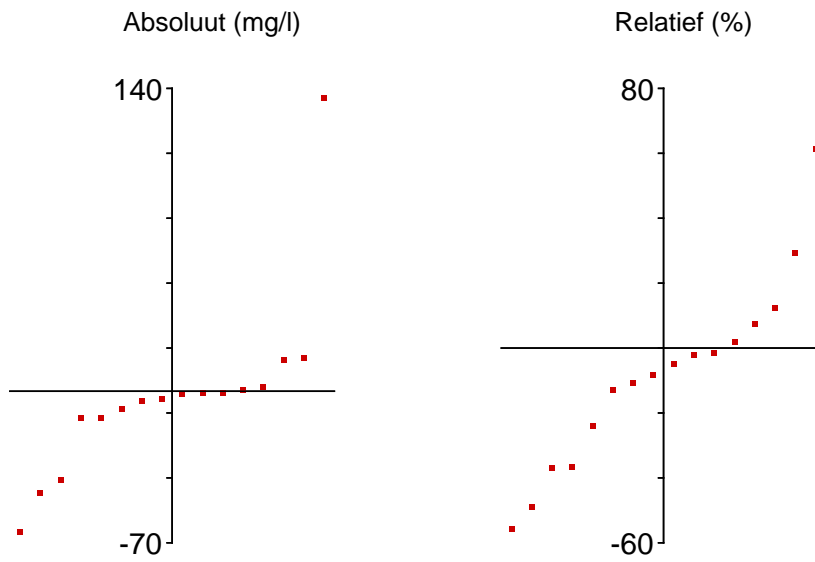


Natrium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

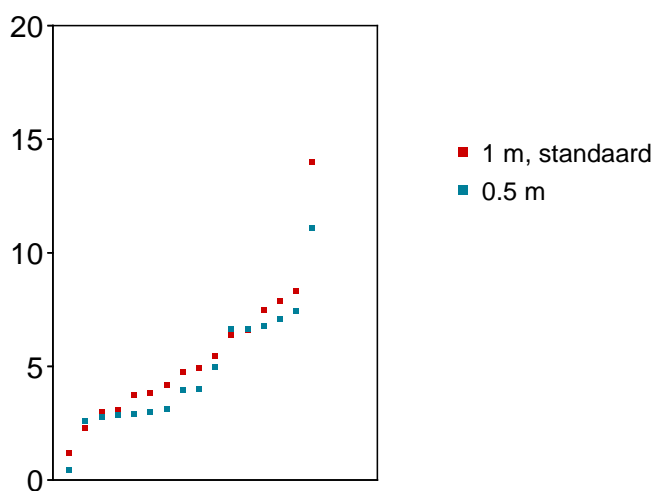


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

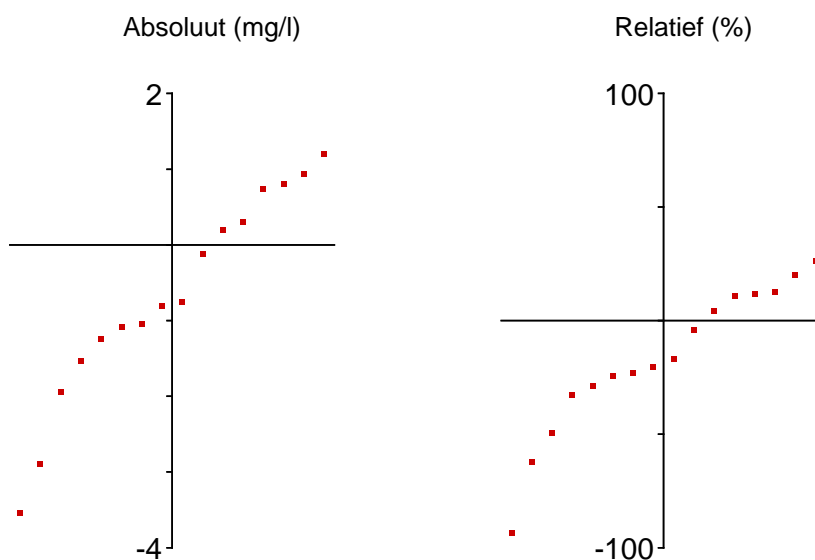


Ammonium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

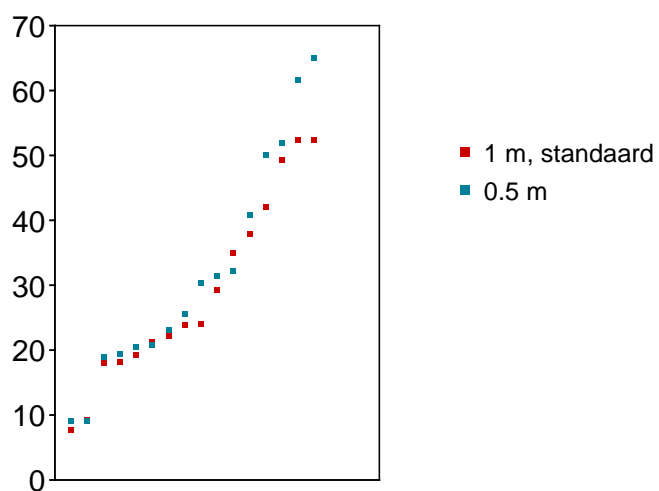


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

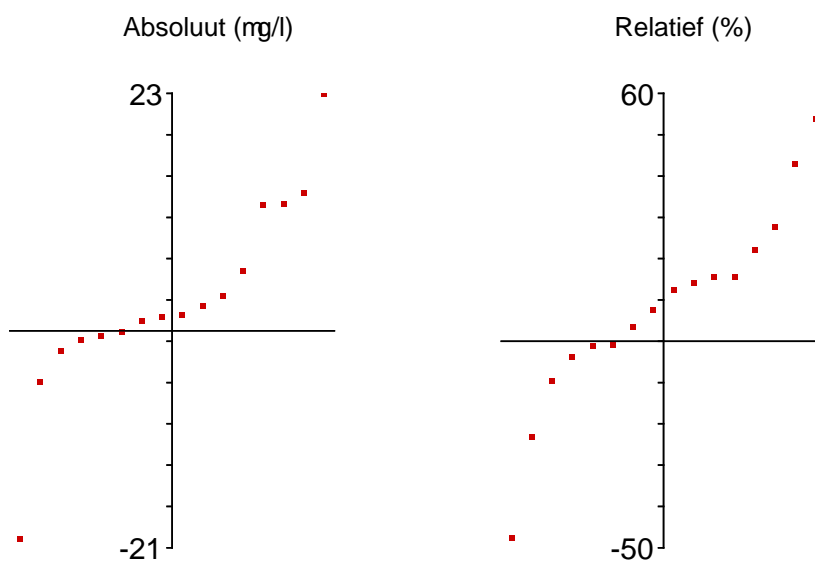


Nikkel

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

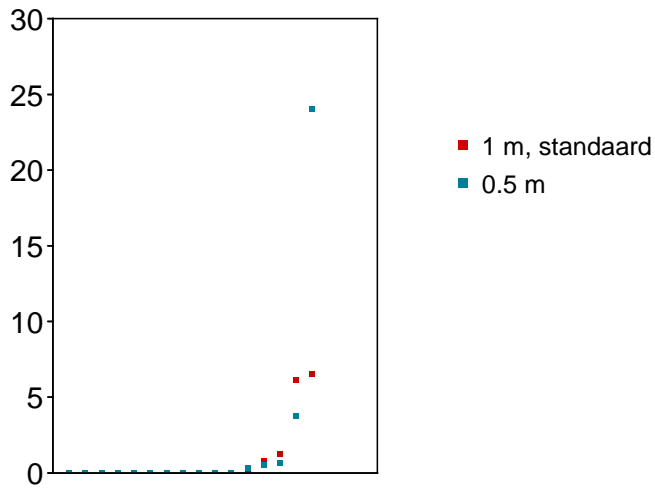


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

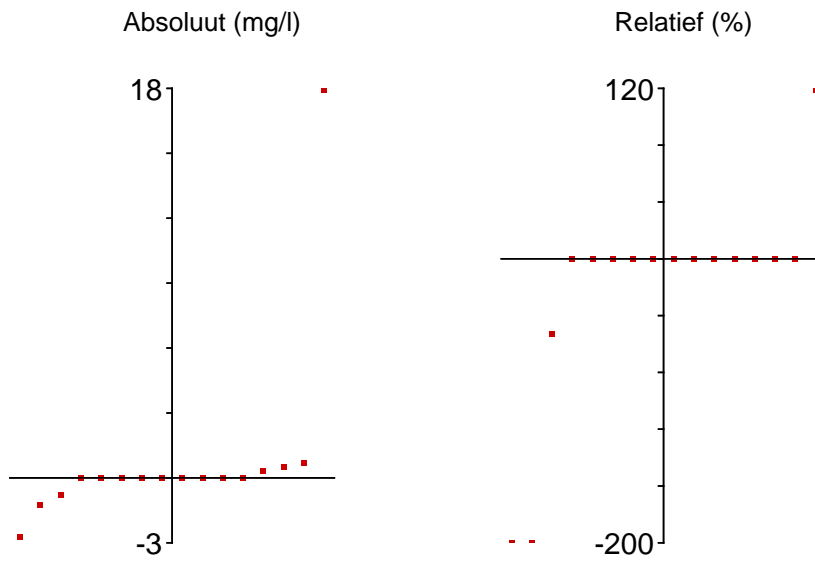


Nitraat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

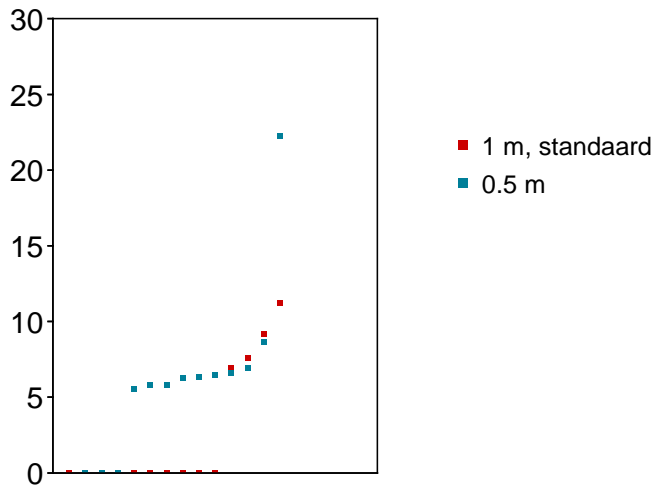


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

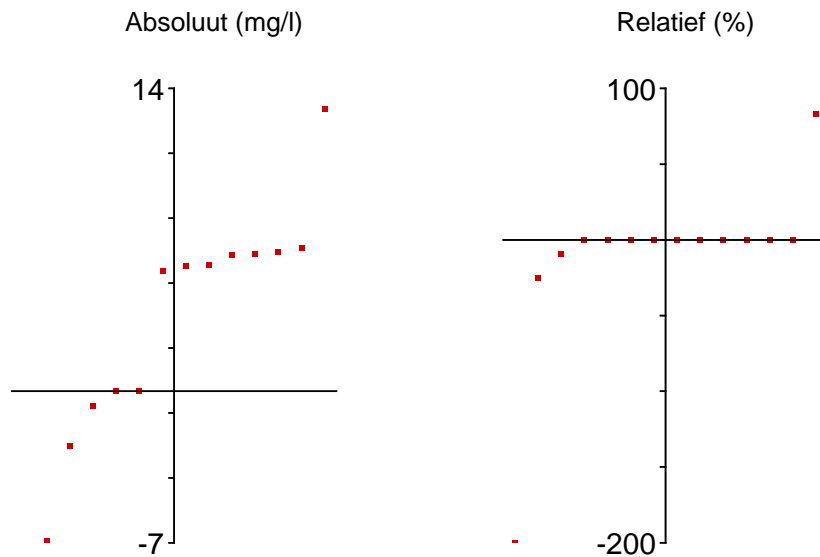


Nitraat veldbepaling

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

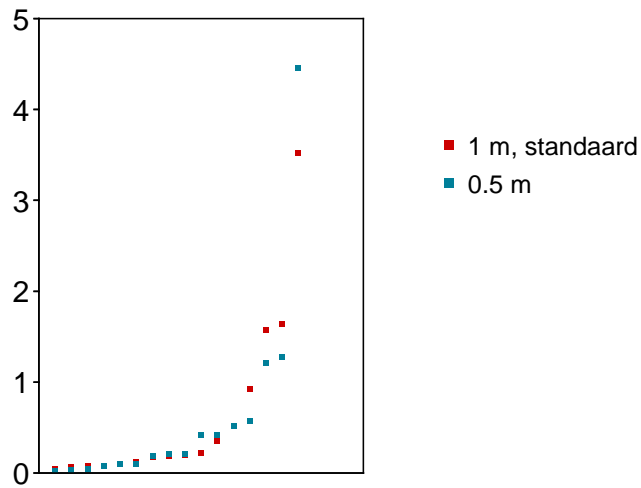


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

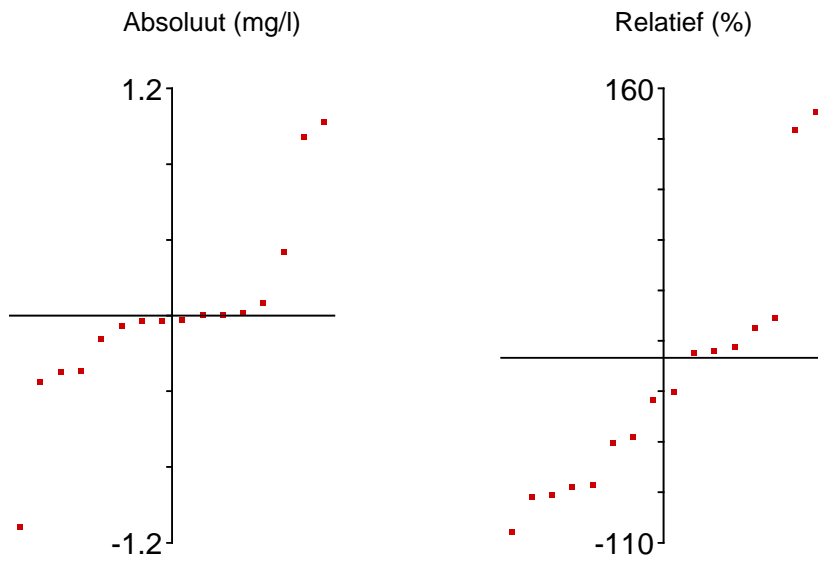


Ortho-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

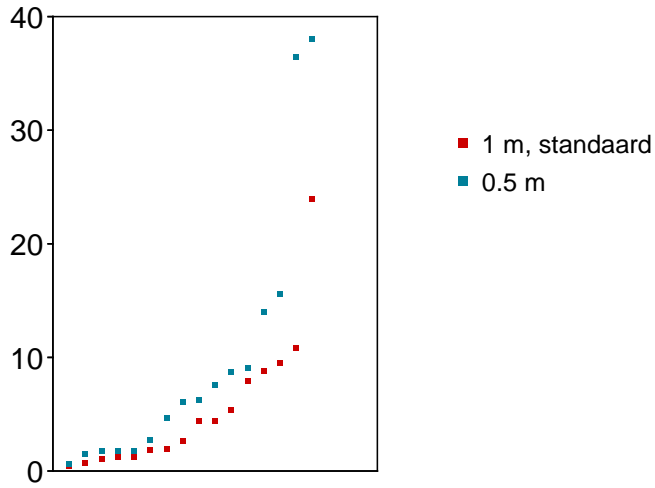


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

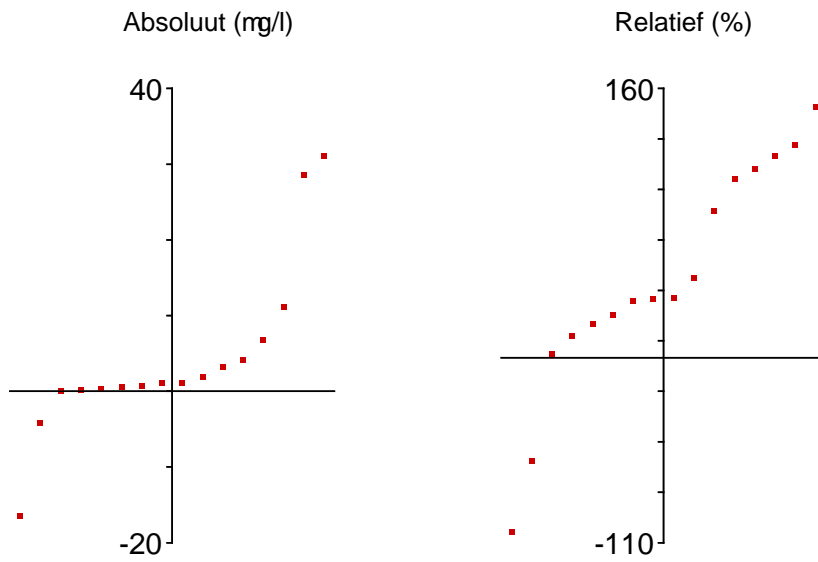


Lood

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

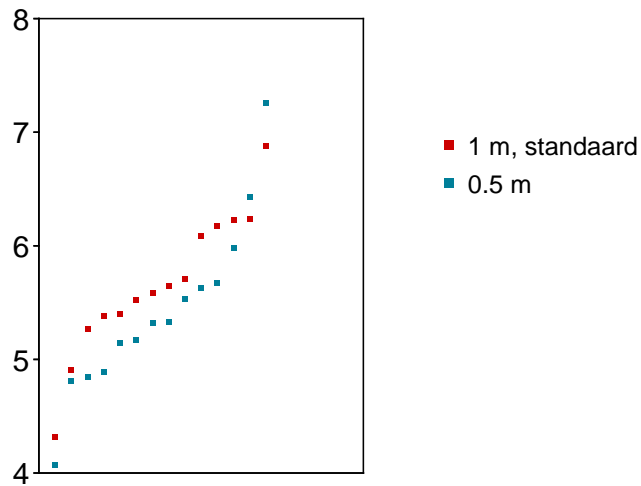


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

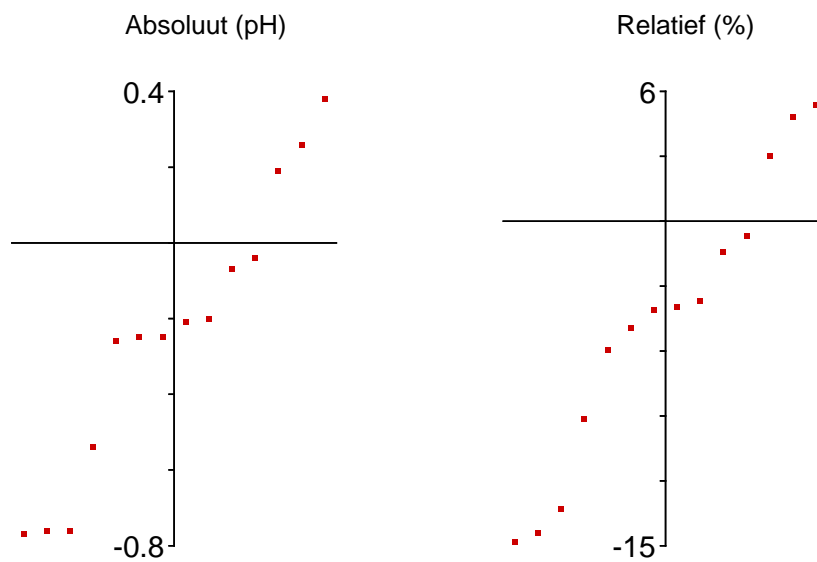


Zuurgraad

Gesorteerde grondwaterwaarden (pH)

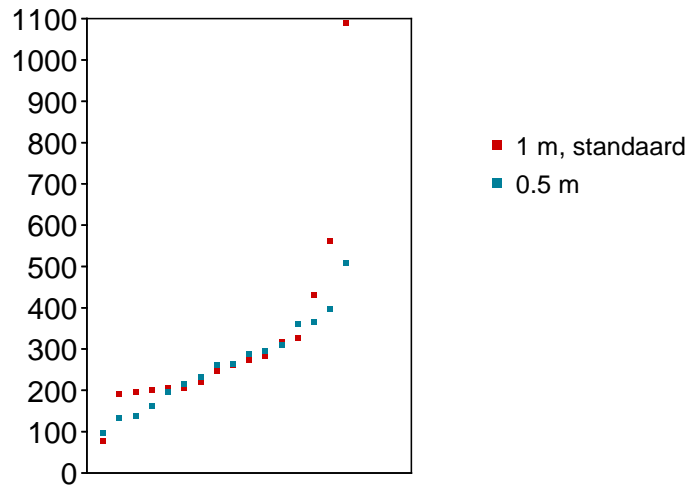


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

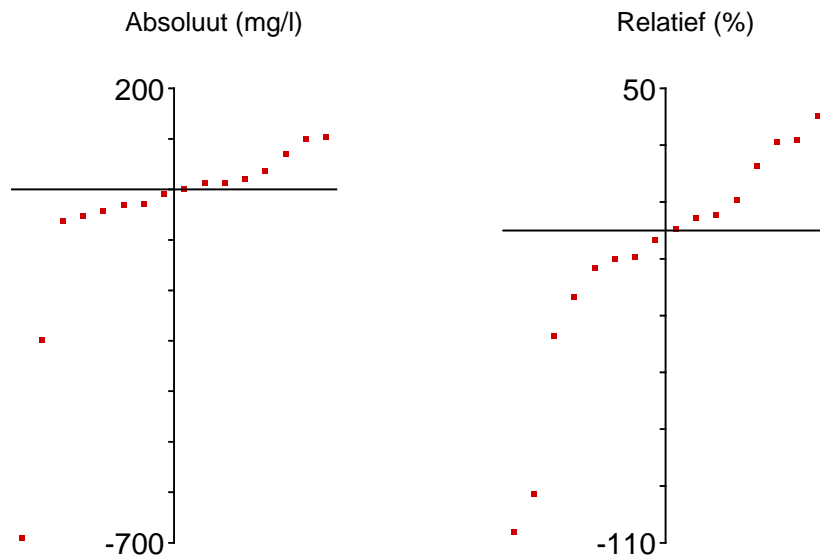


Sulfaat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

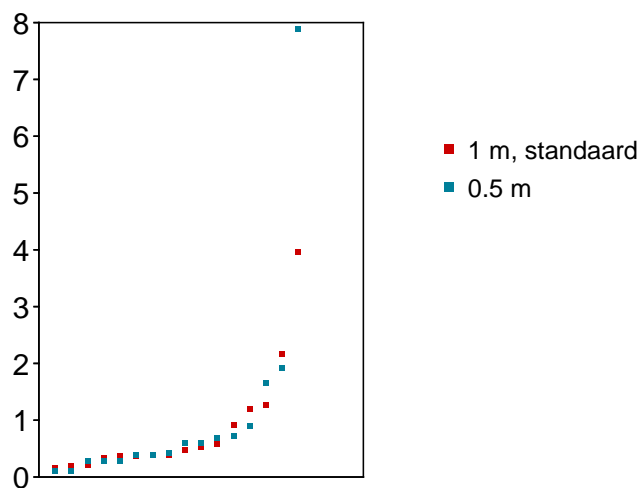


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

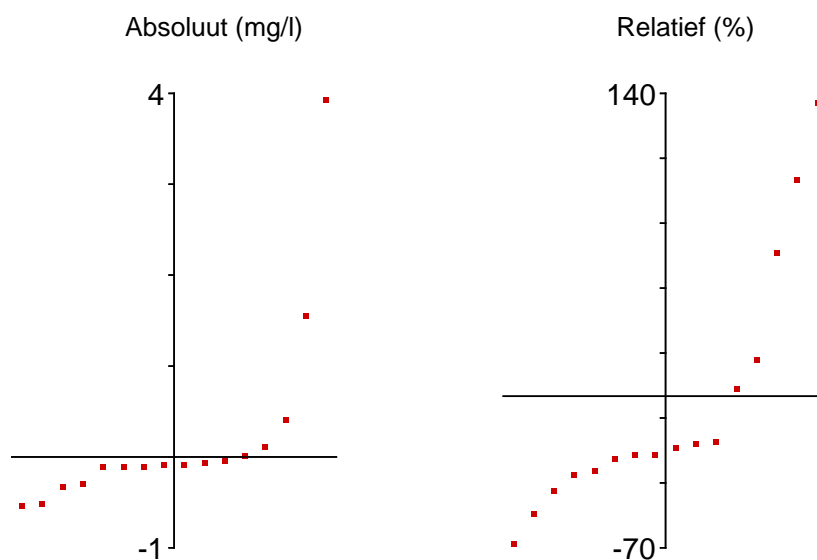


Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

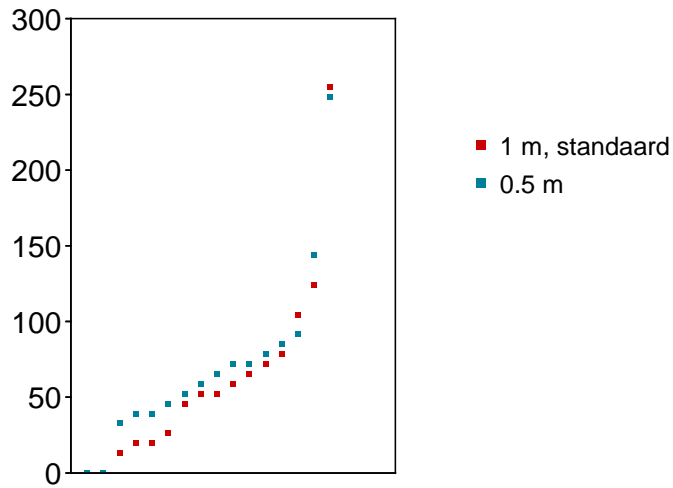


Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)

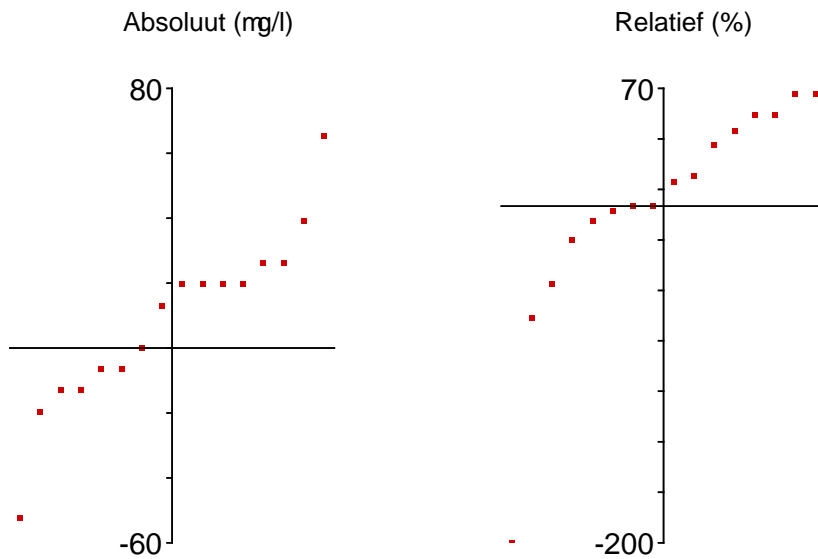


Zink

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



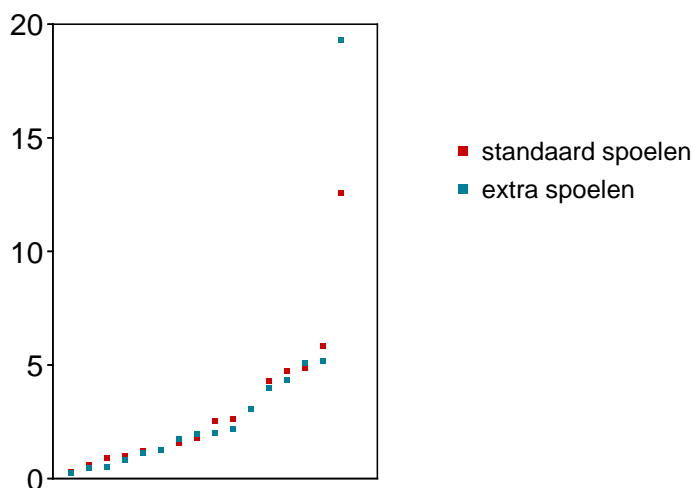
Gesorteerde verschillen (0.5 m - 1 m, standaard)



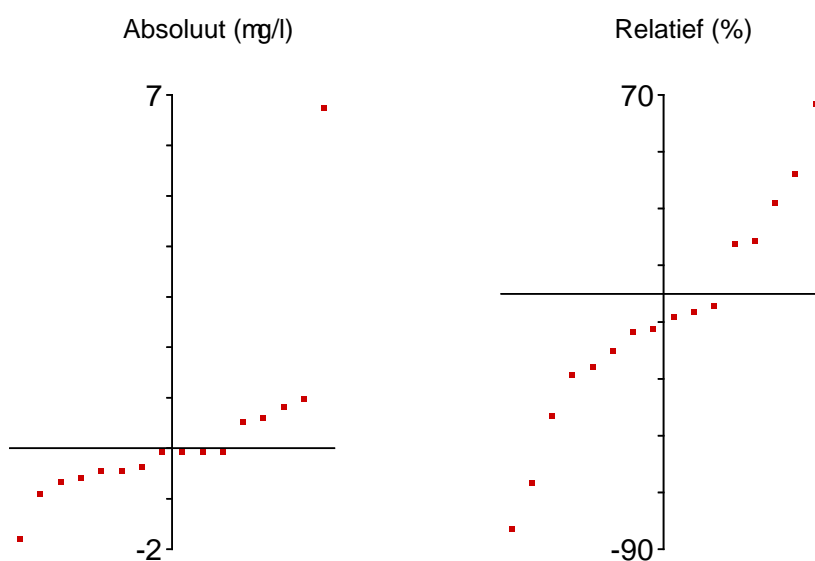
Bijlage 12 Cumulatieve frequentiediagrammen van concentraties in watermonsters uit het spoelexperiment met een reservoirbuis

Arseen

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

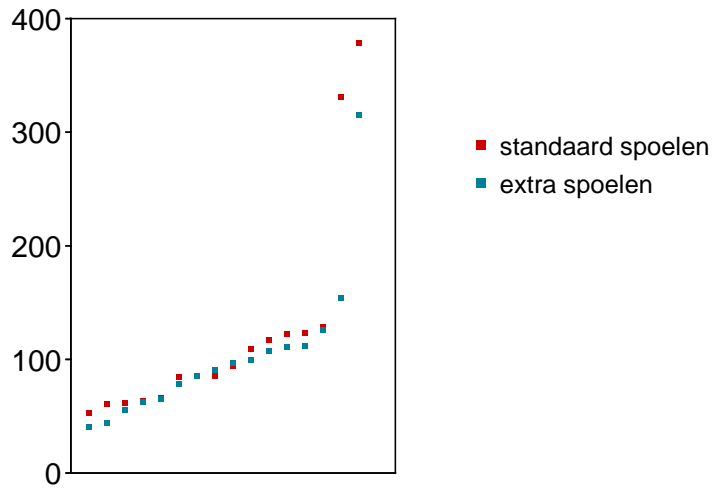


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

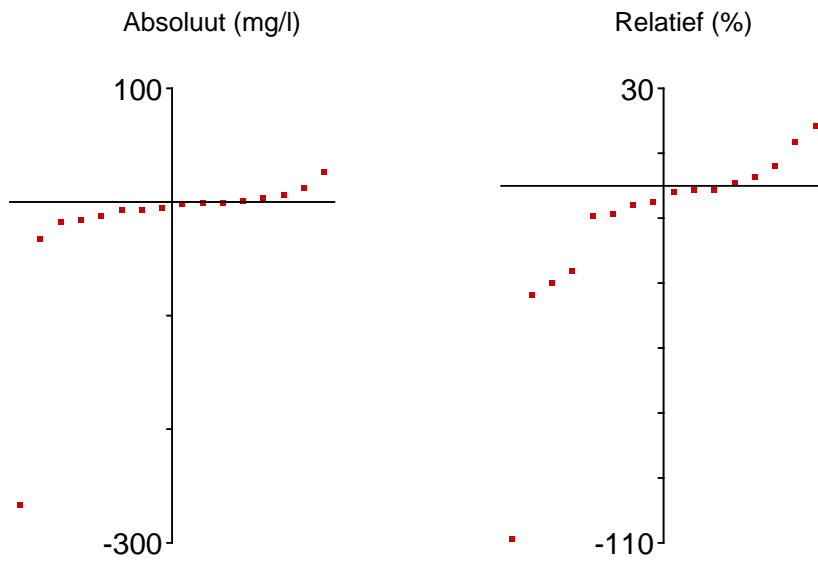


Calcium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

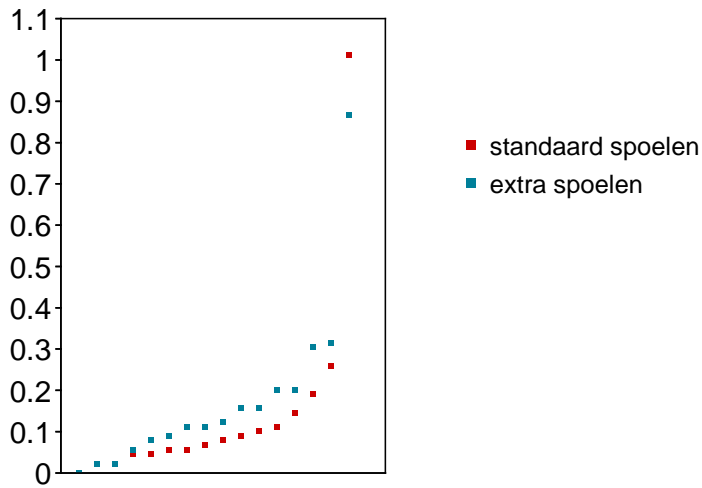


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

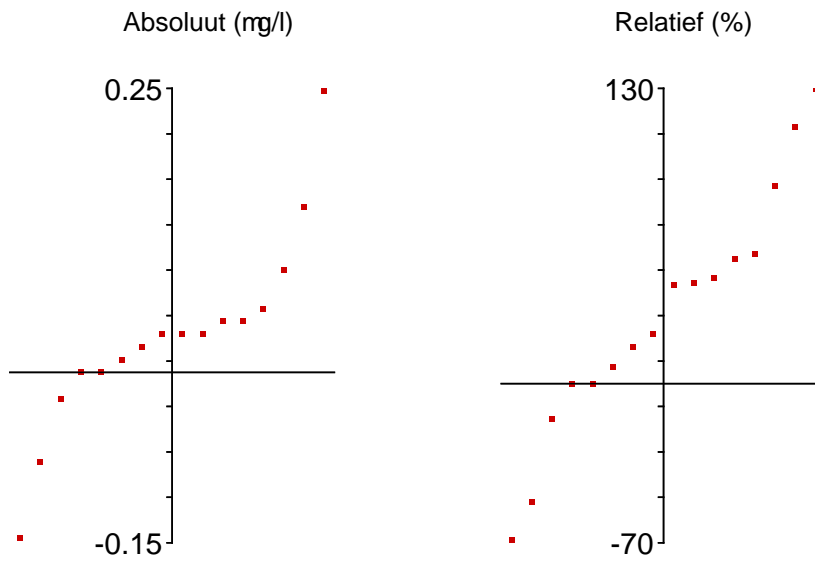


Cadmium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

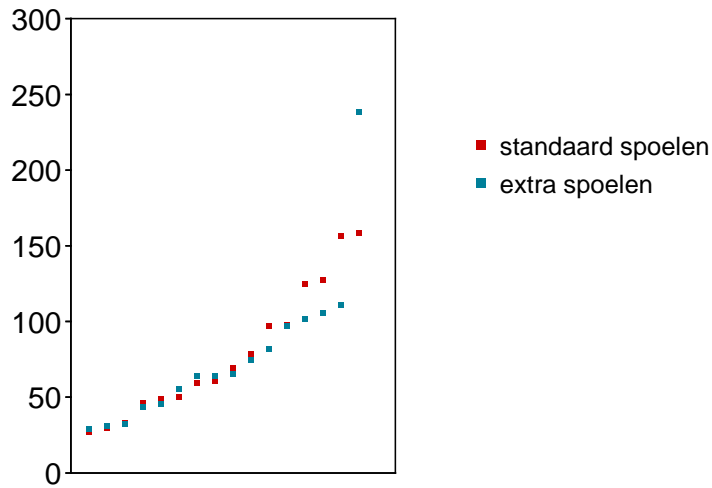


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

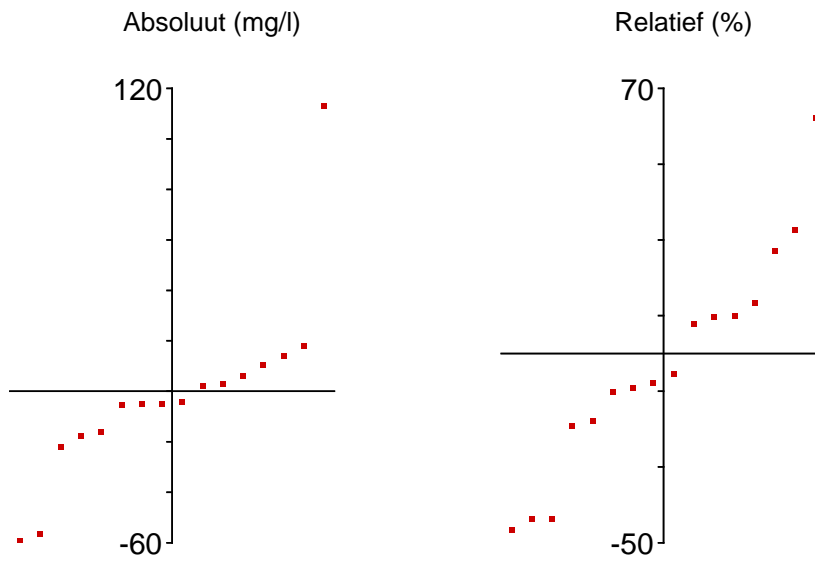


Chloride

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

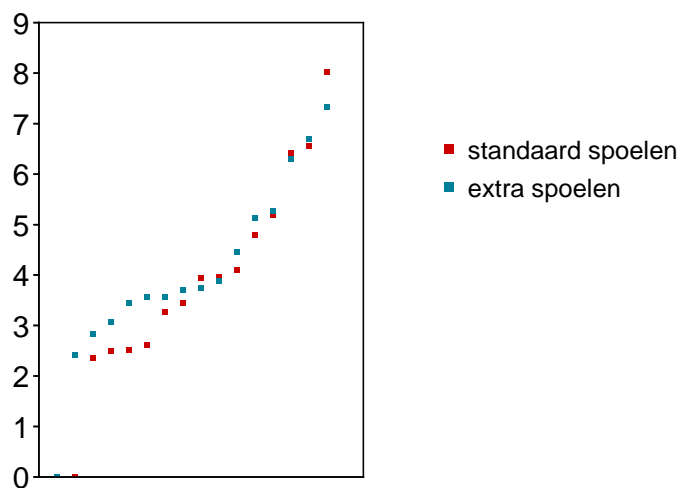


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

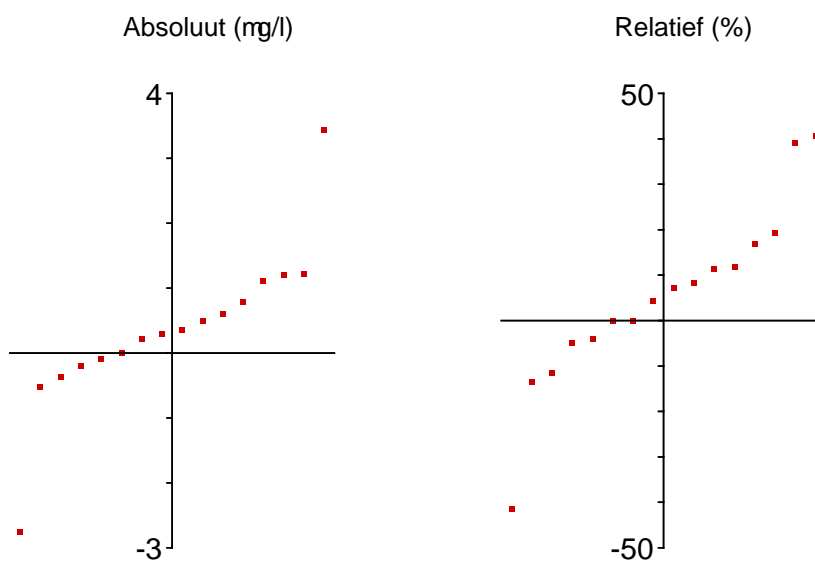


Chroom

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

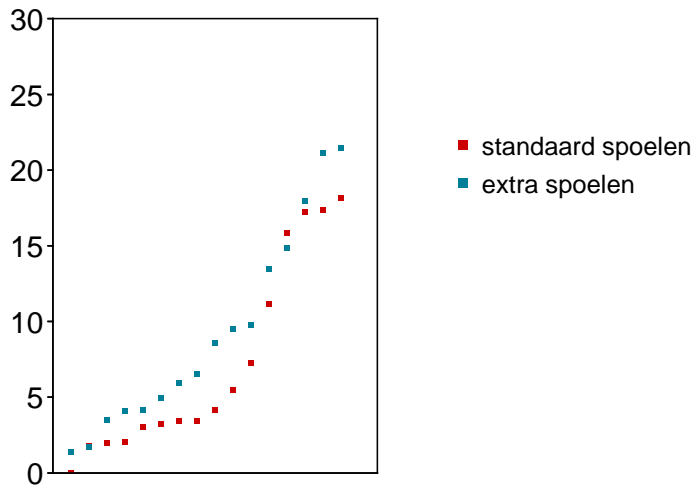


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

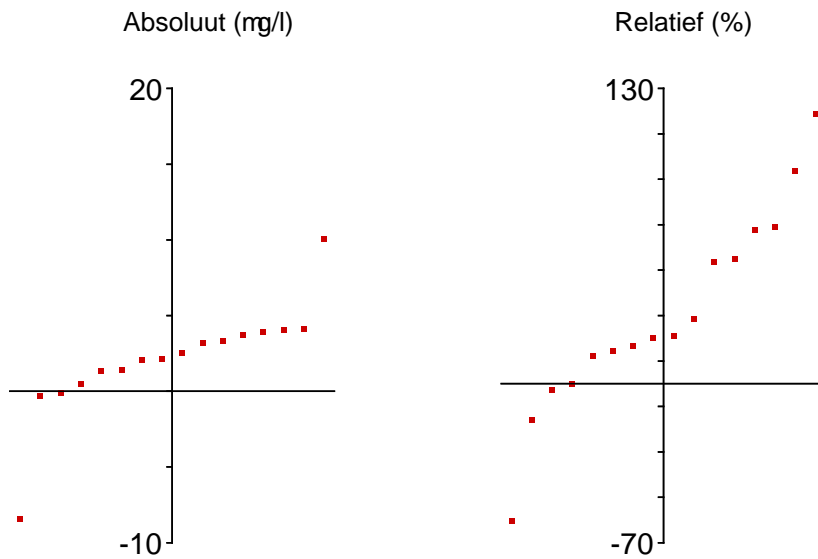


Koper

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

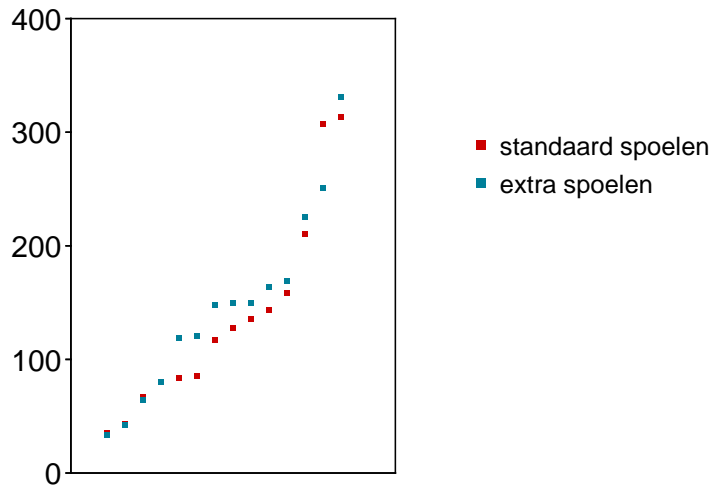


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

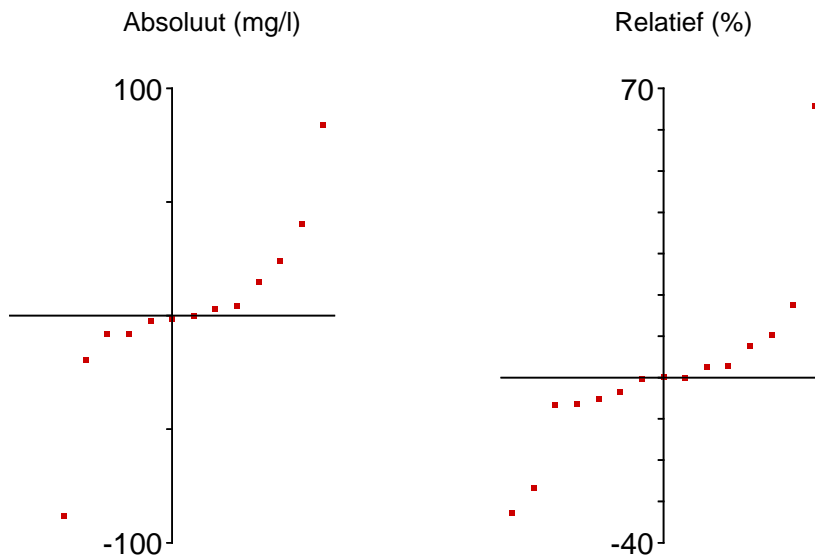


Opgelost organisch koolstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

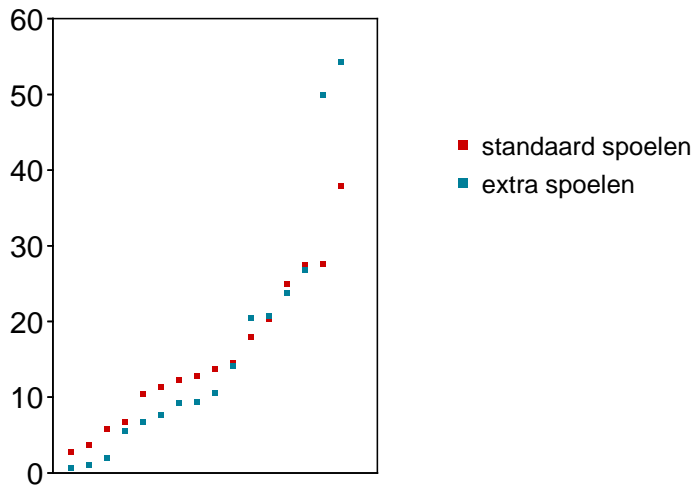


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

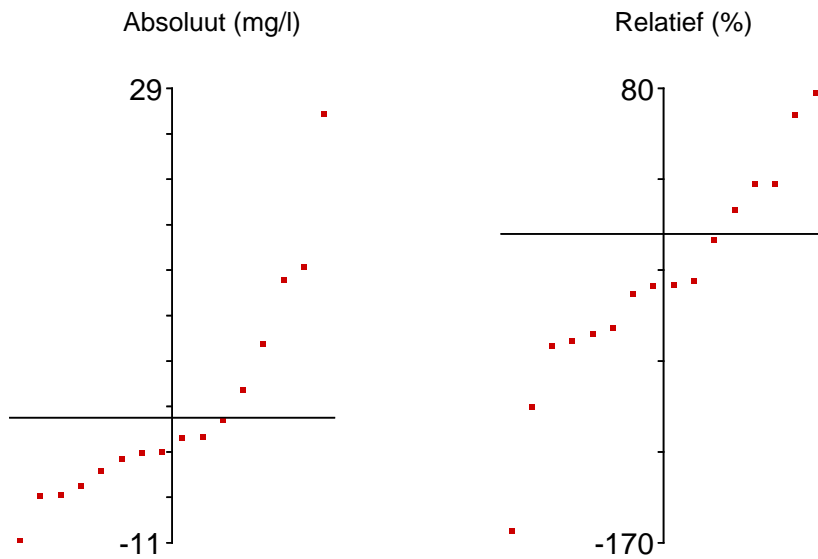


IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

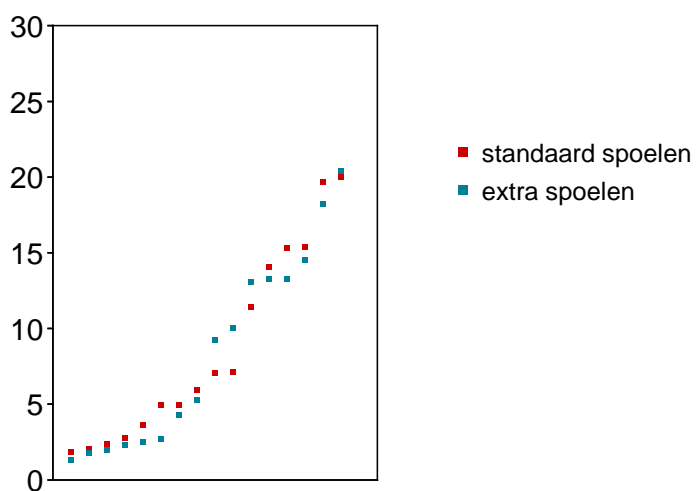


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

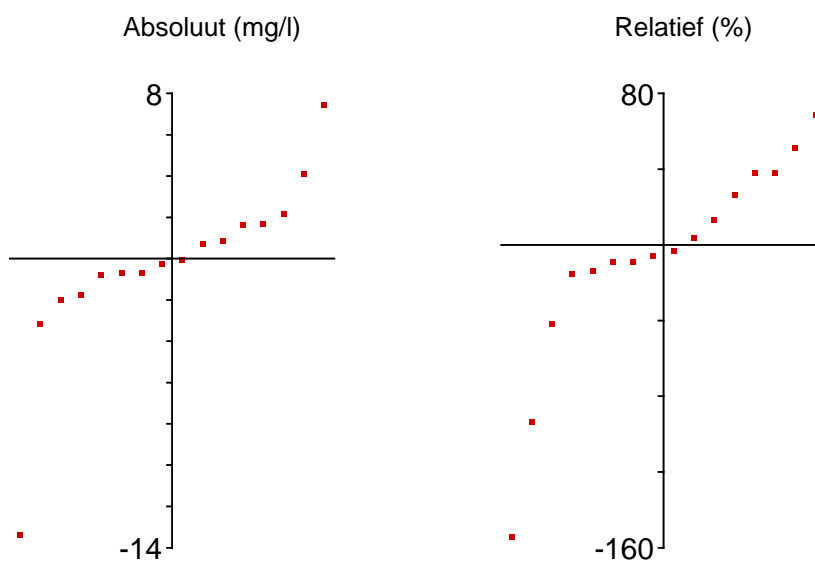


Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

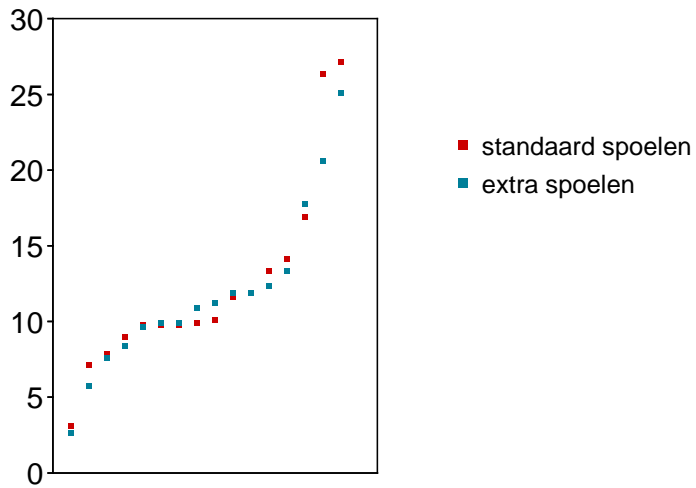


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

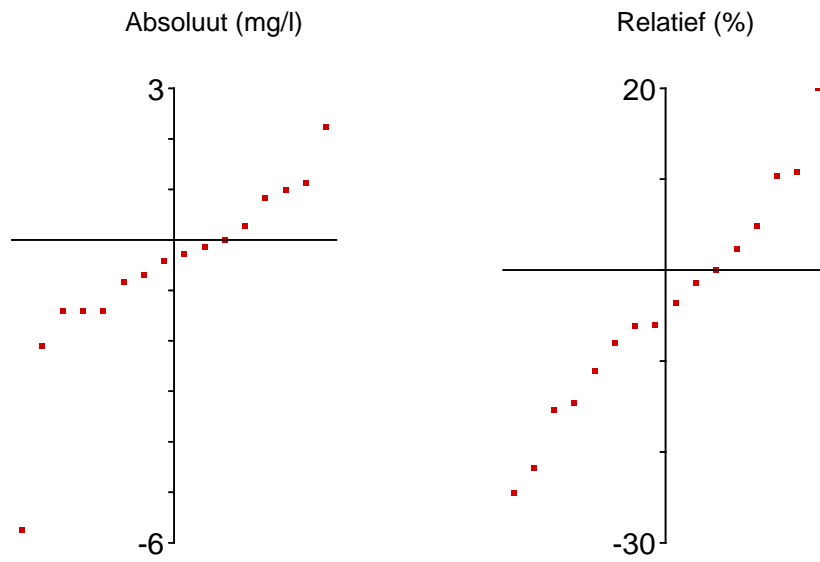


Kjeldahl-stikstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

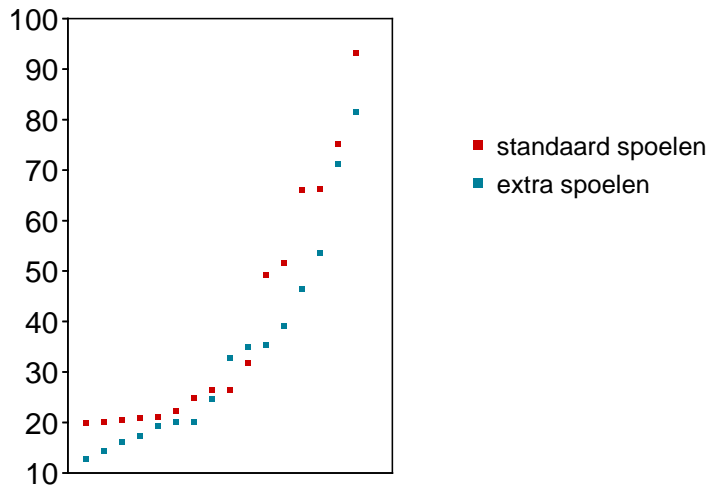


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

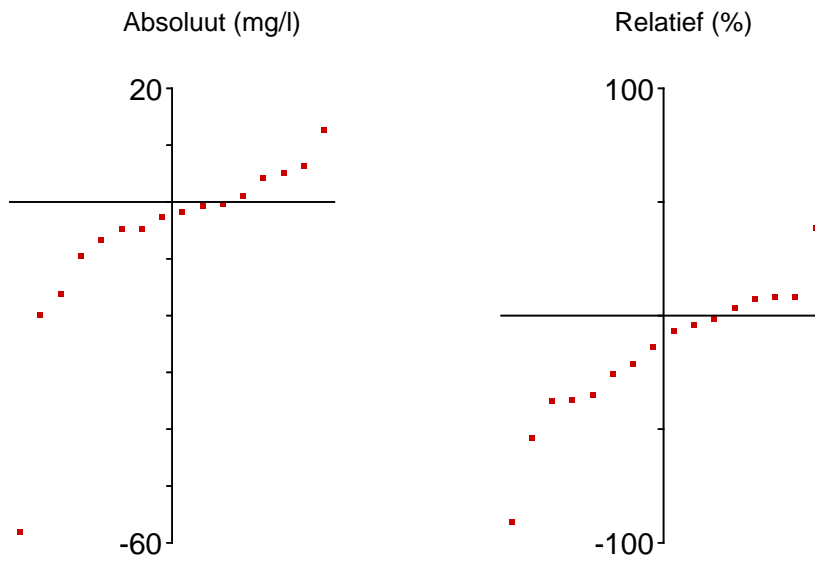


Magnesium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

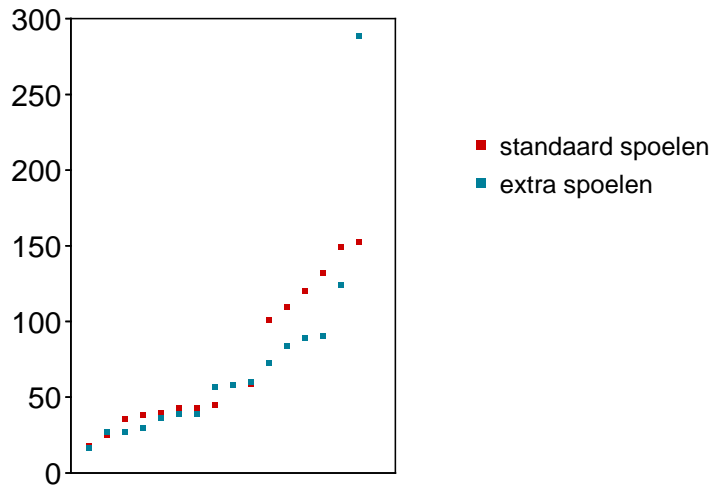


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

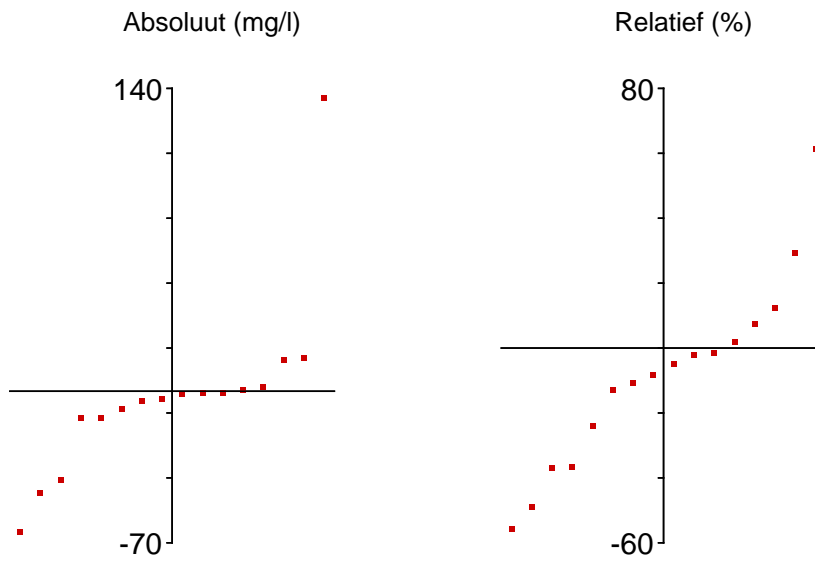


Natrium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

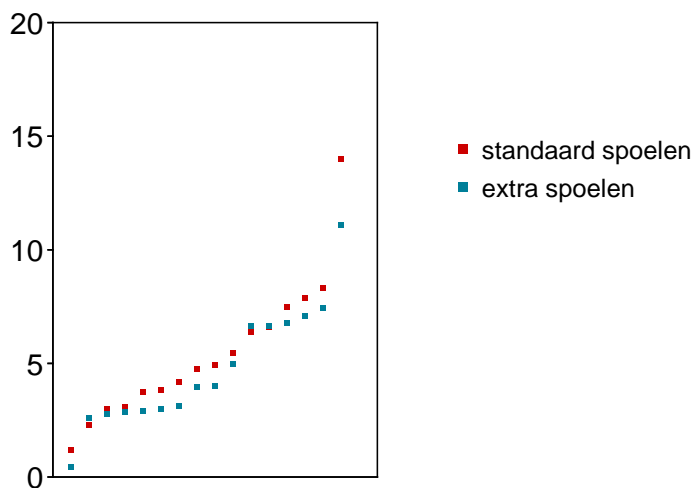


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

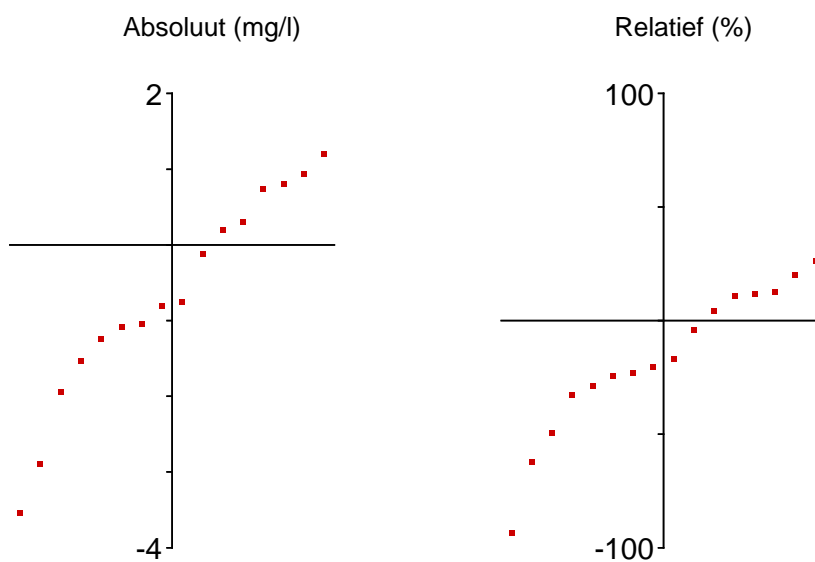


Ammonium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

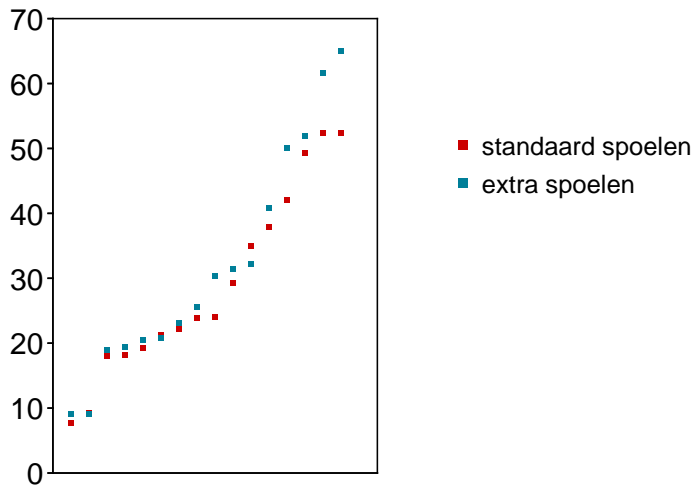


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

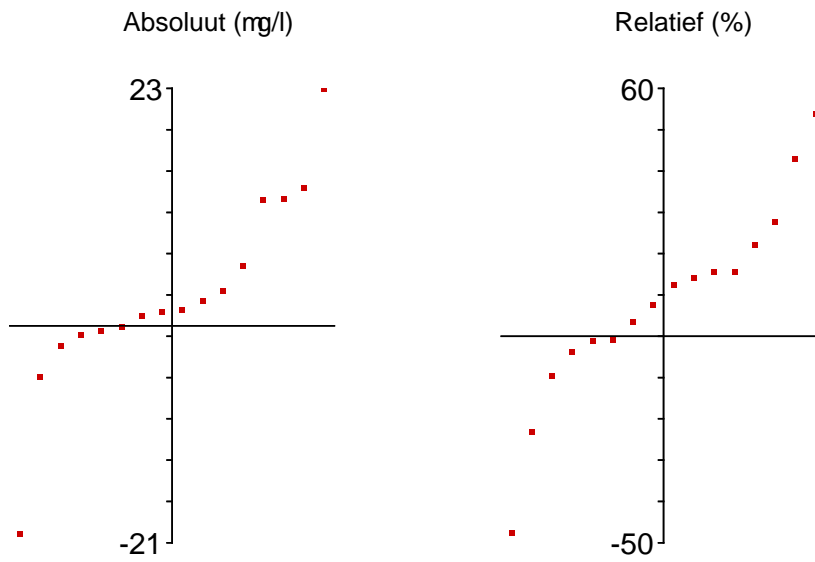


Nikkel

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

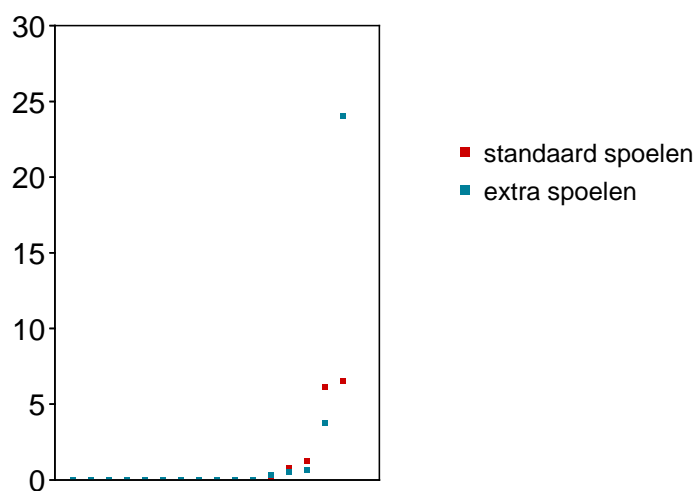


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

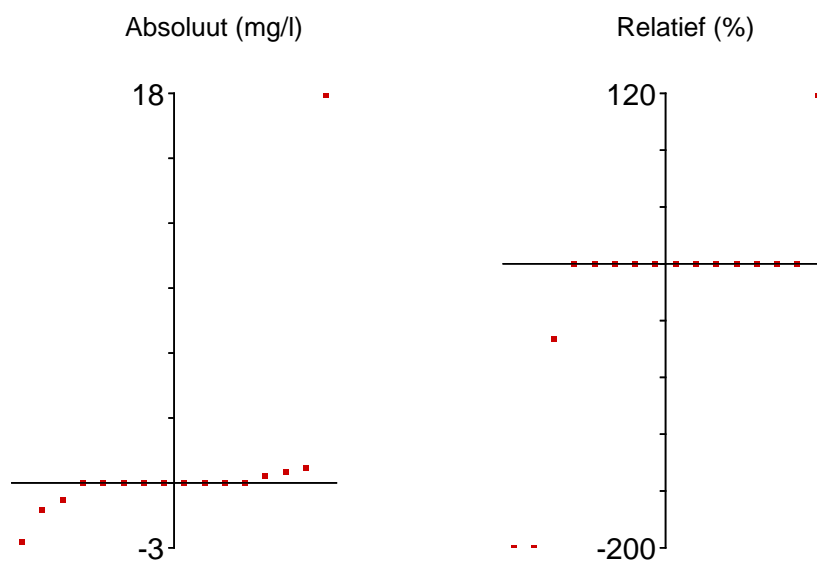


Nitraat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

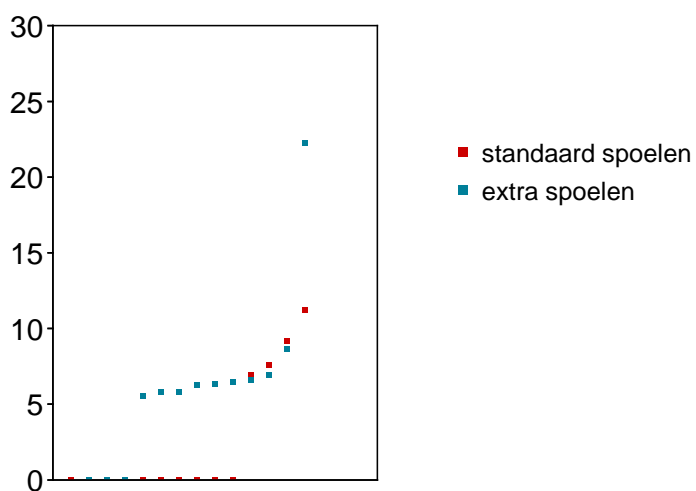


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

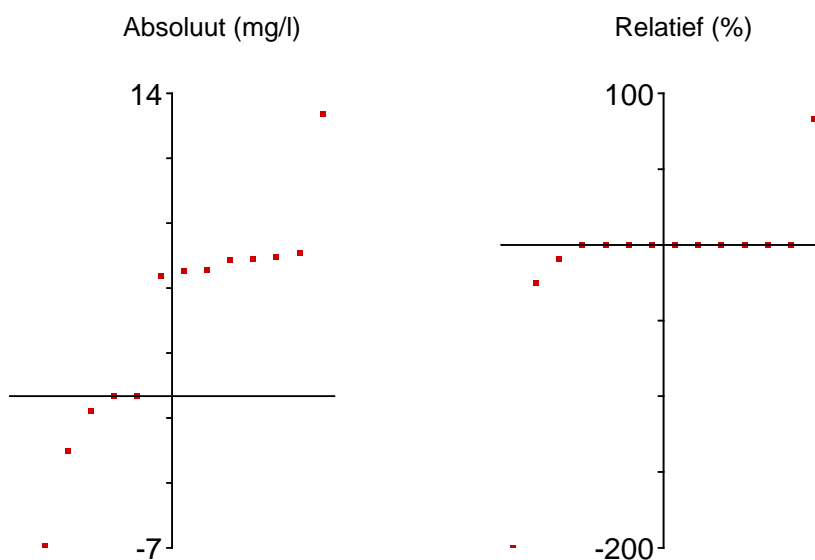


Nitraat veldbepaling

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

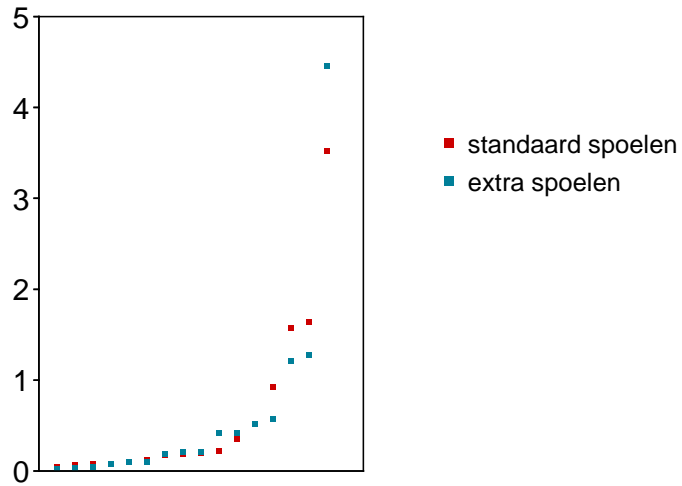


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

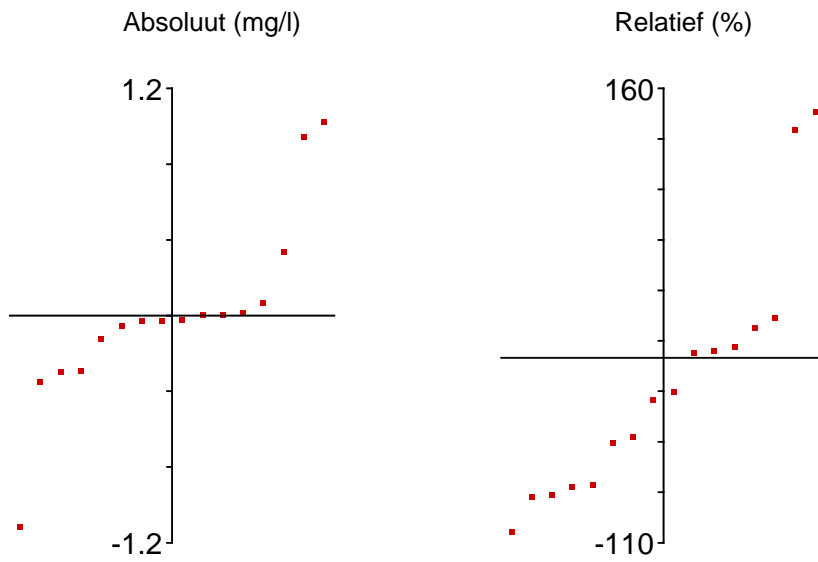


Ortho-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

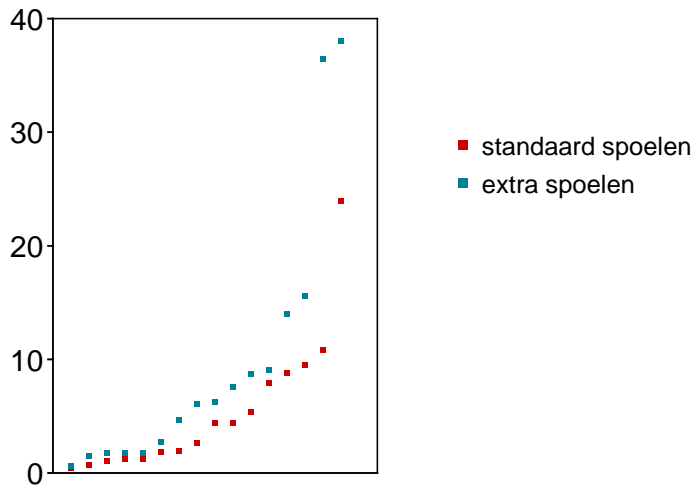


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

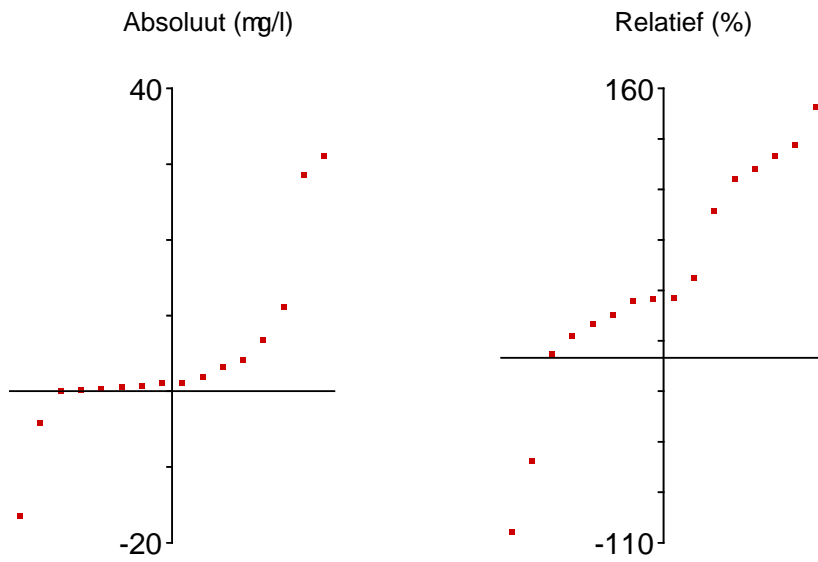


Lood

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

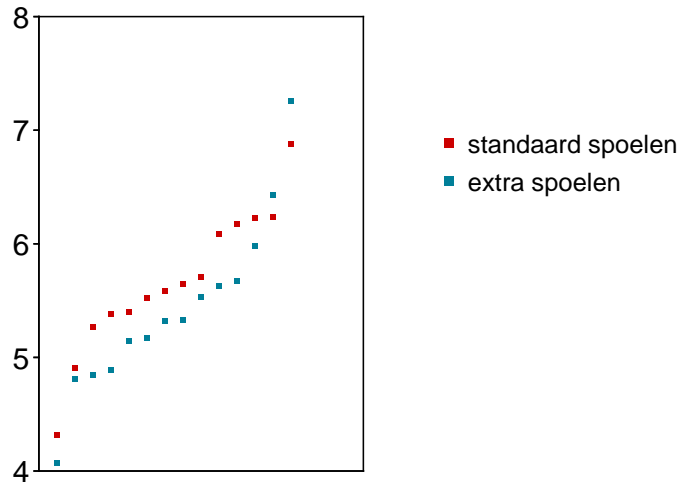


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

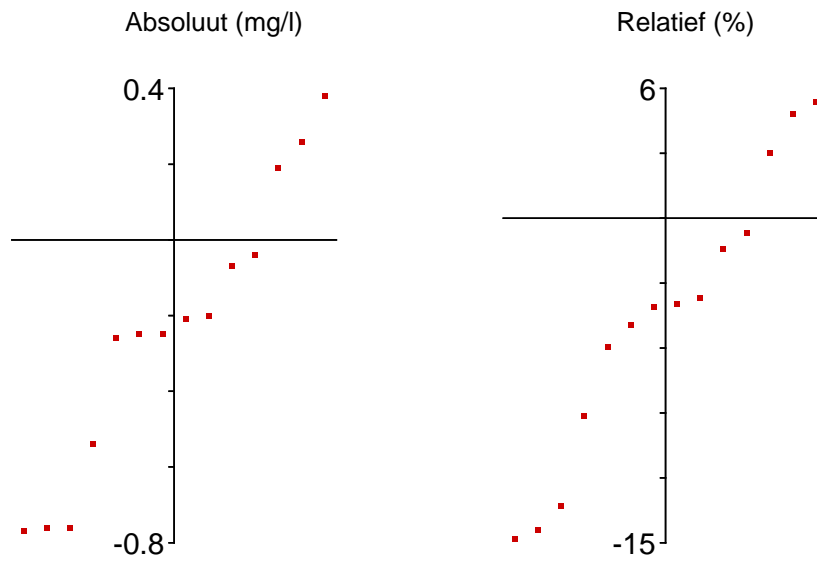


Zuurgraad

Gesorteerde grondwaterwaarden (pH)

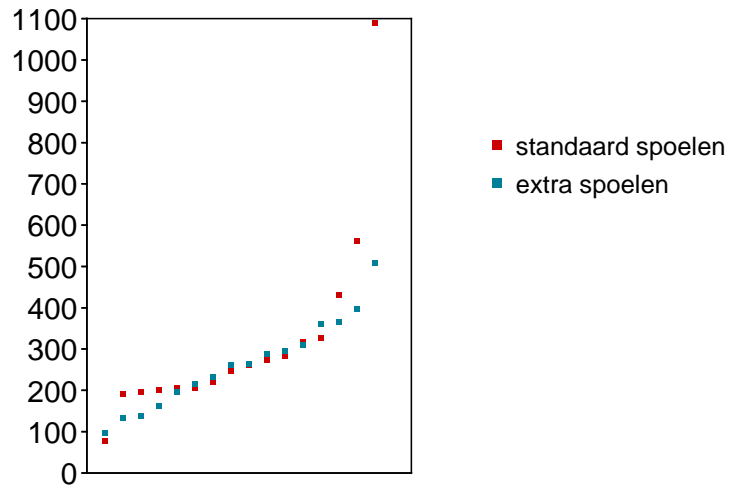


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

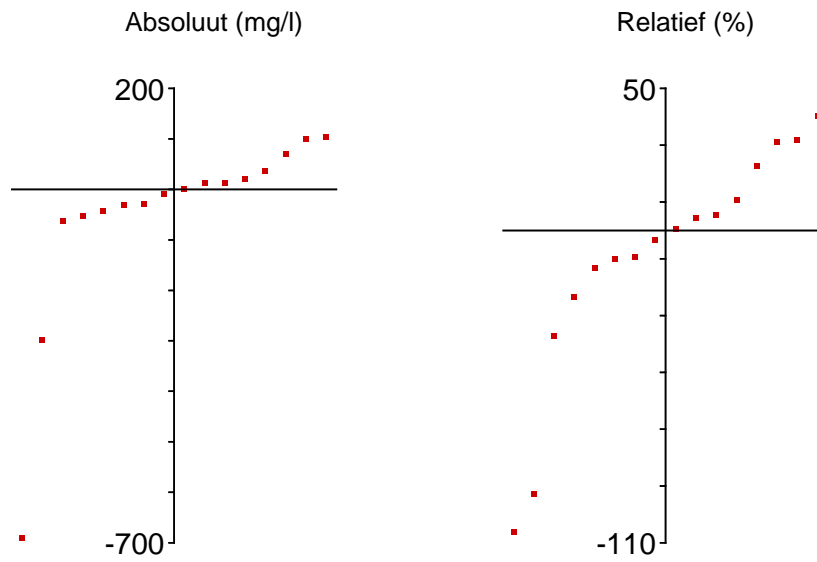


Sulfaat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

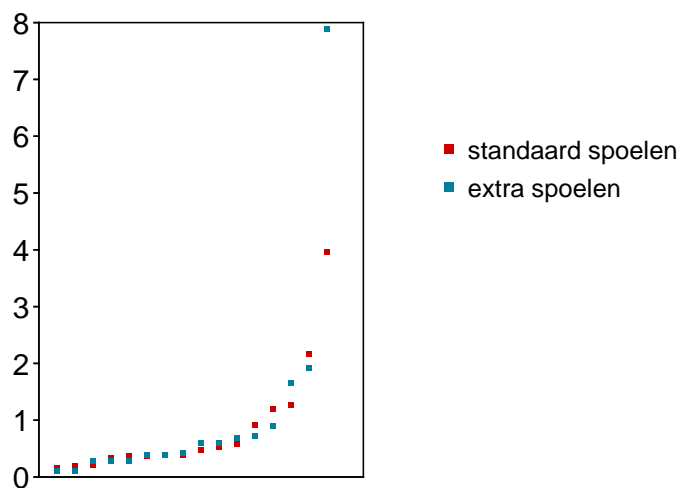


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

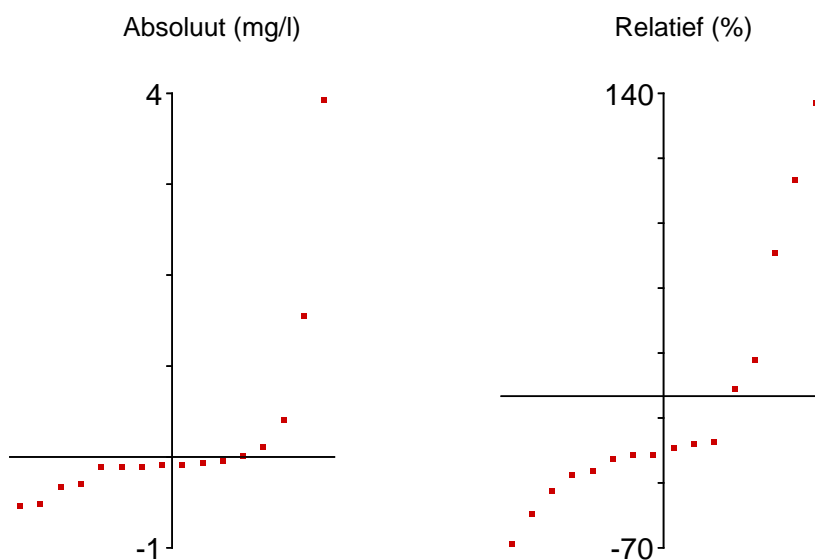


Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

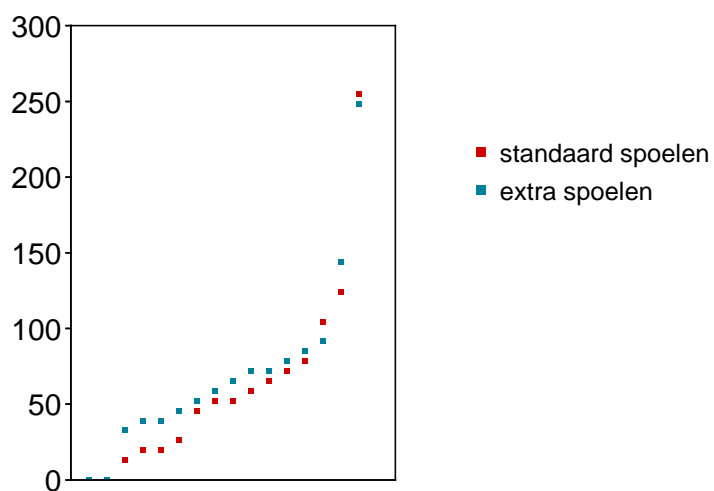


Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)

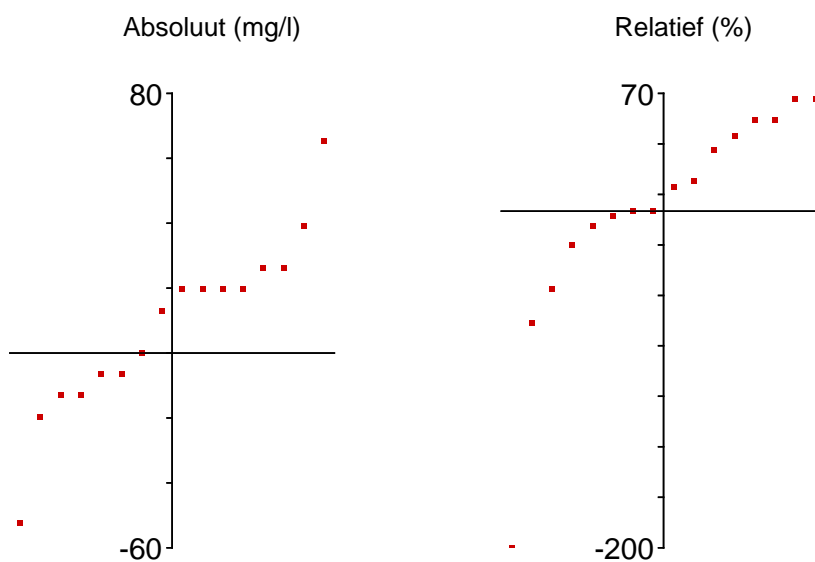


Zink

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)



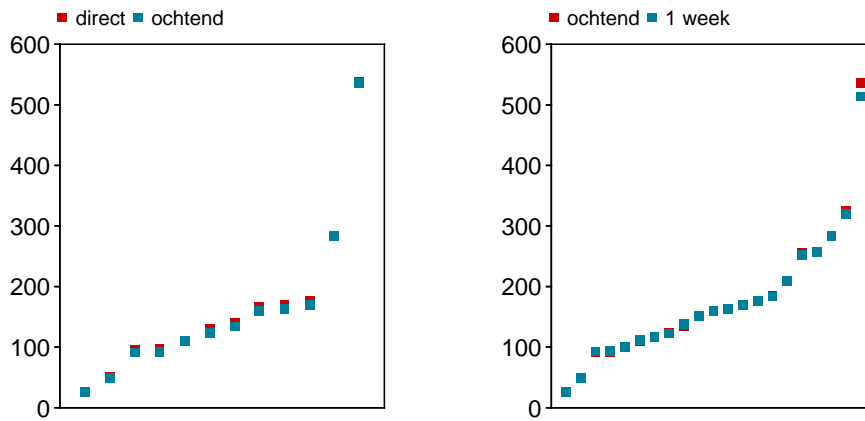
Gesorteerde verschillen (extra - standaard spoelen)



Bijlage 13 Cumulatieve frequentiediagrammen van (verschillen in) concentraties in drainwatermonsters als functie van het conserveringstijdstip

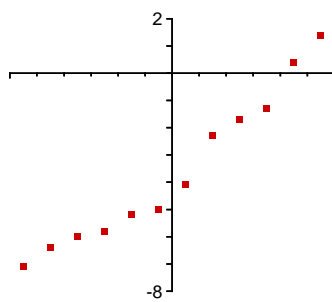
Calcium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

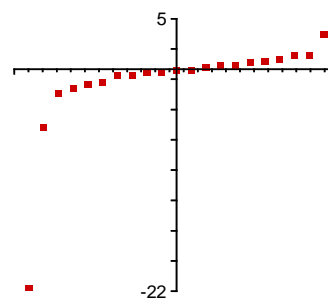


Absolute verschillen (mg/l)

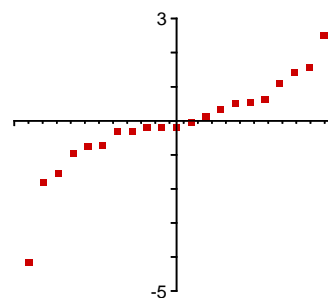
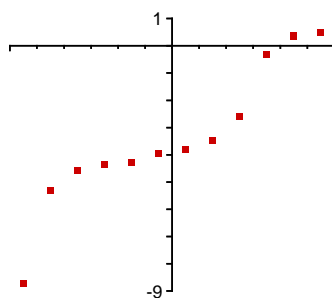
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

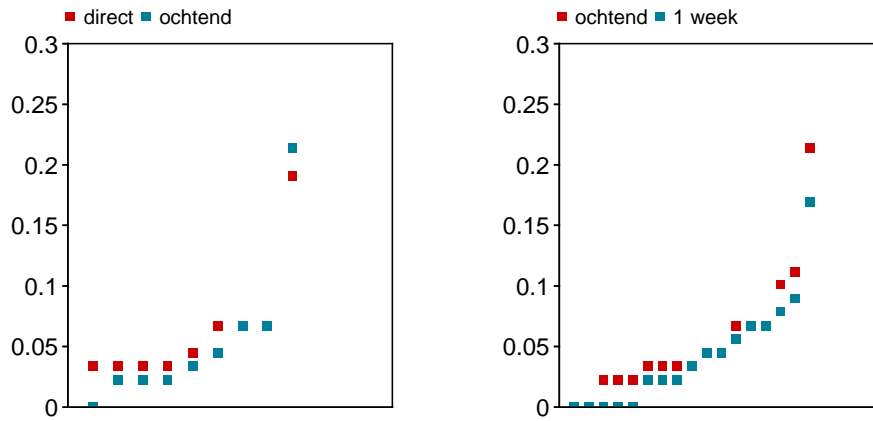


Relatieve verschillen (%)



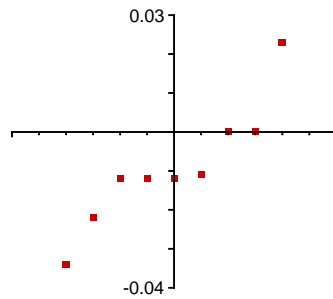
Cadmium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

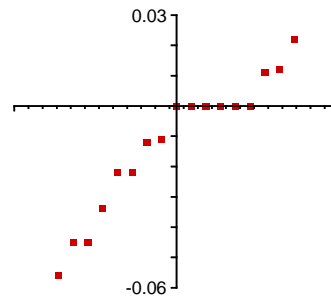


Absolute verschillen (mg/l)

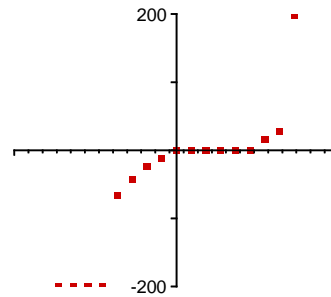
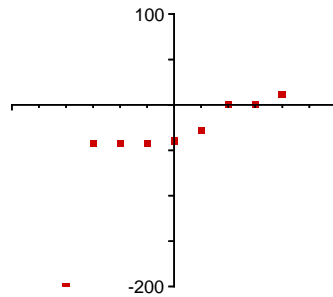
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

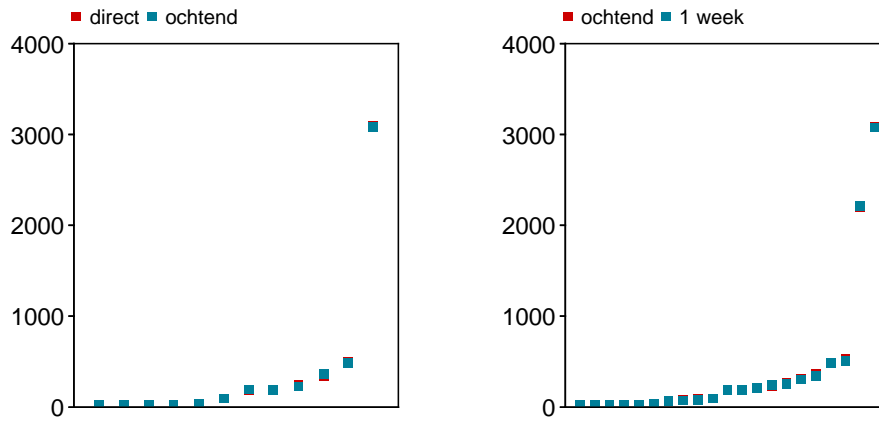


Relatieve verschillen (%)



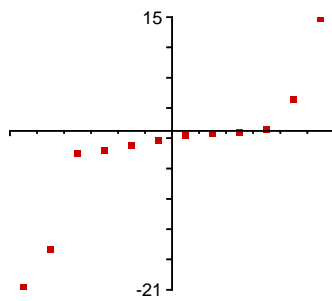
Chloride

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

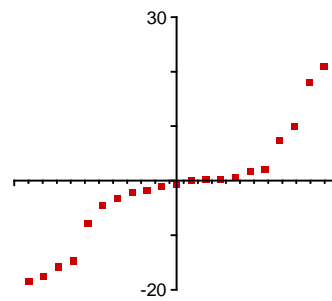


Absolute verschillen (mg/l)

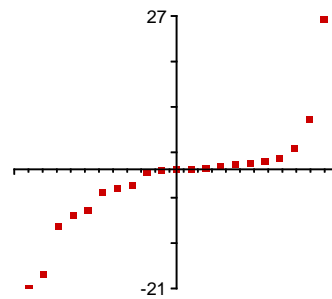
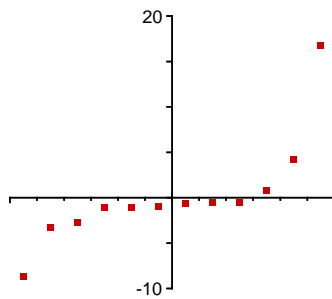
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

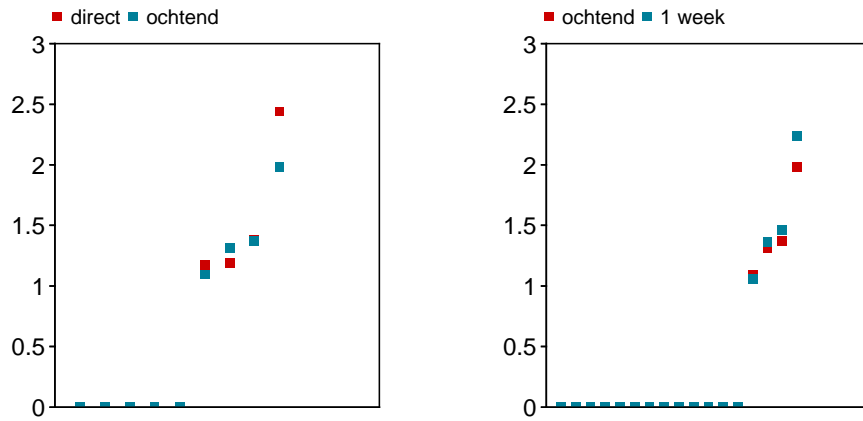


Relatieve verschillen (%)



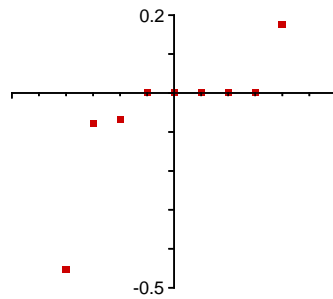
Chroom

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

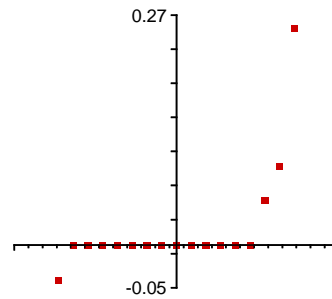


Absolute verschillen (mg/l)

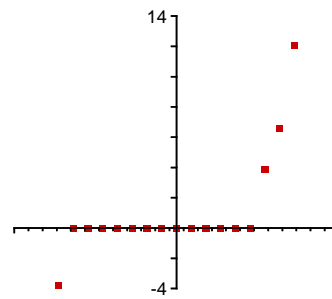
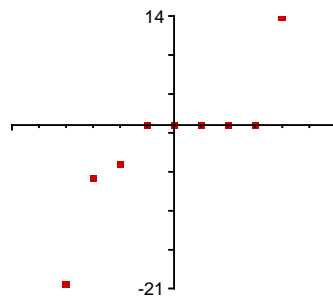
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

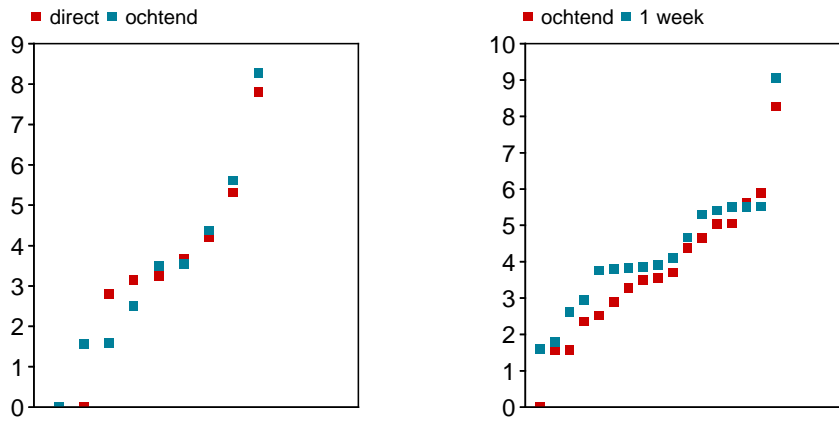


Relatieve verschillen (%)



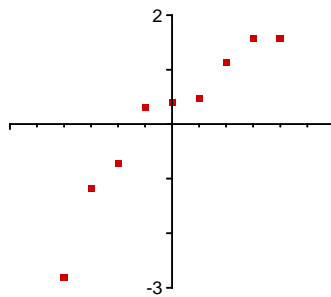
Koper

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

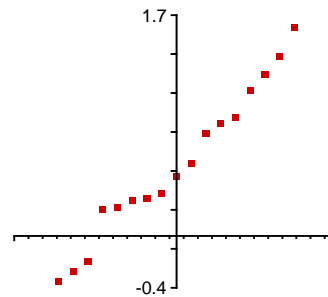


Absolute verschillen (mg/l)

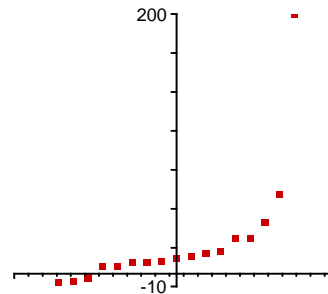
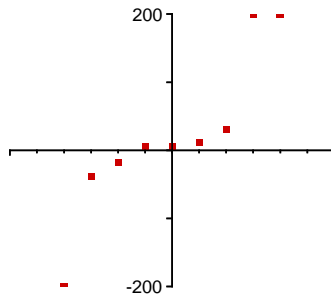
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

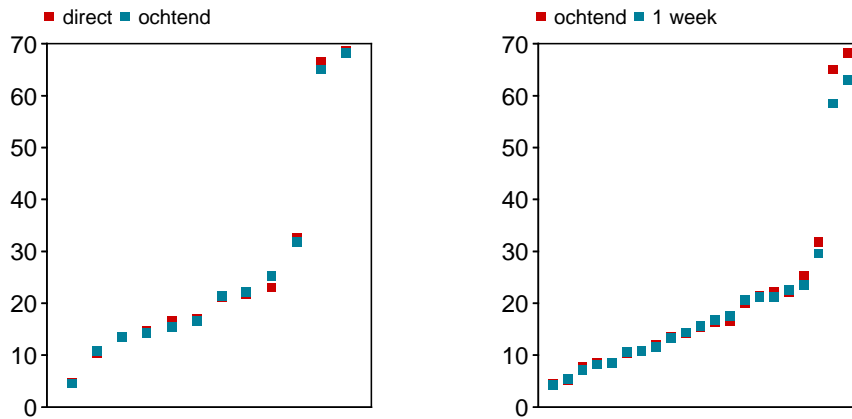


Relatieve verschillen (%)



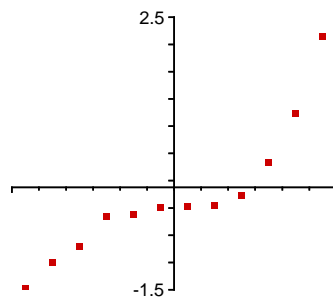
Opgelost organisch koolstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

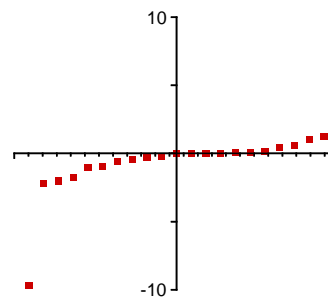


Absolute verschillen mg/l

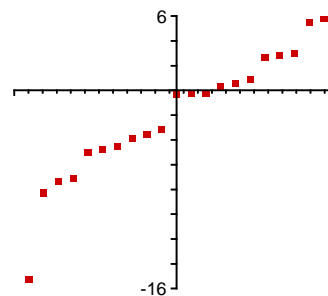
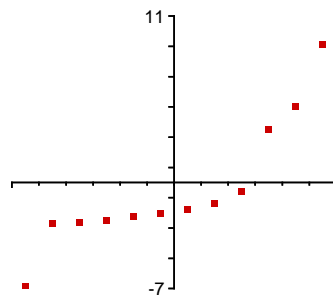
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

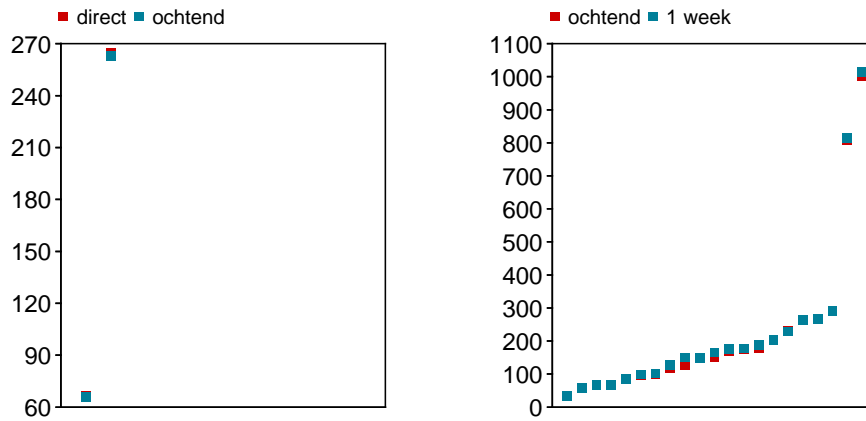


Relatieve verschillen (%)



Elektrische geleidbaarheid veldbepaling

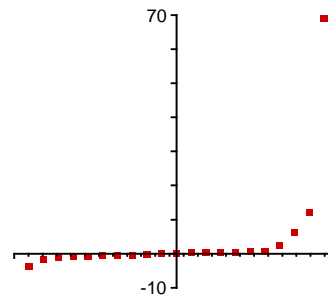
Gesorteerde grondwaterwaarden (mS/m)



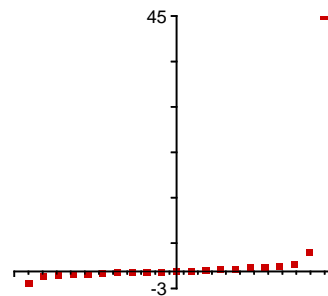
Absolute verschillen (mS/m)

Ochtend - Direkt

1 Week - Ochtend

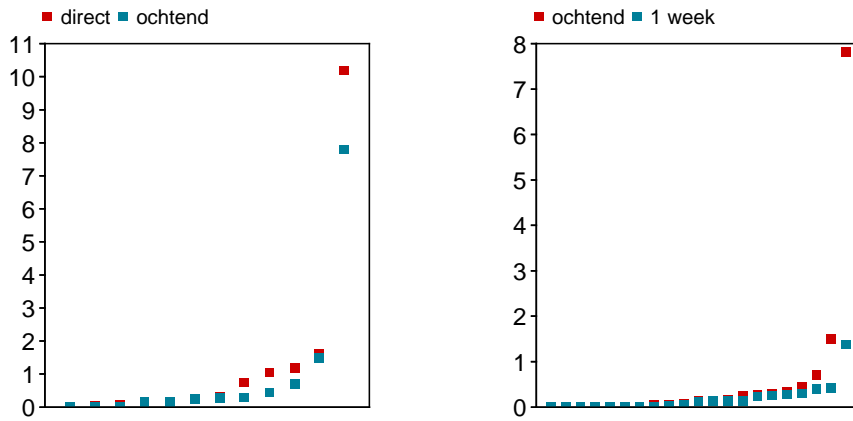


Relatieve verschillen (%)



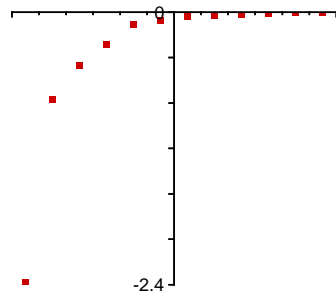
IJzer

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

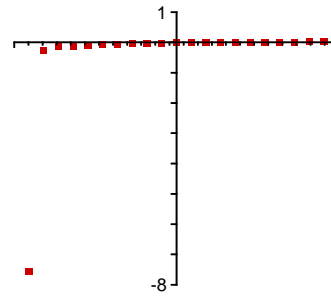


Absolute verschillen (mg/l)

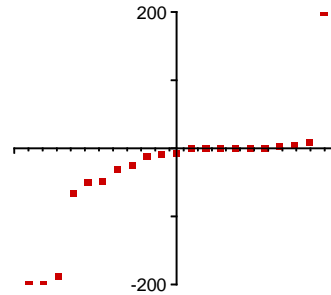
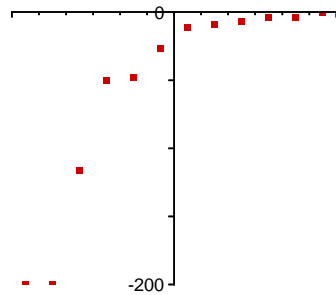
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

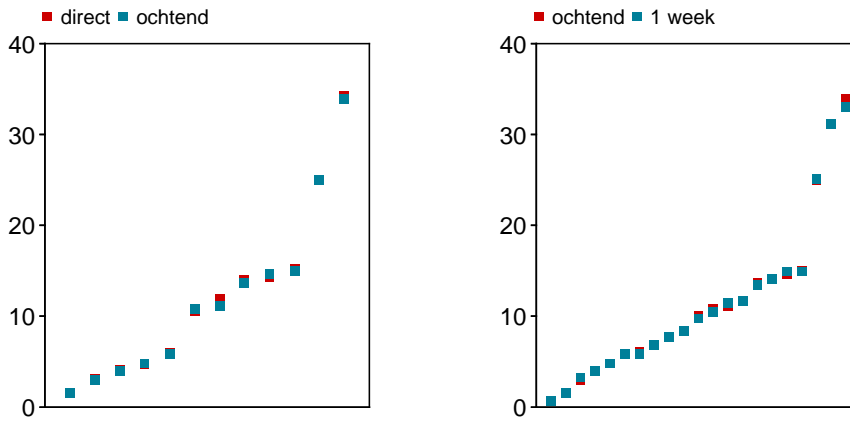


Relatieve verschillen (%)



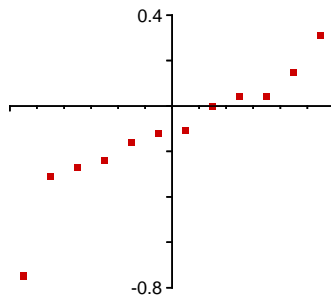
Kalium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

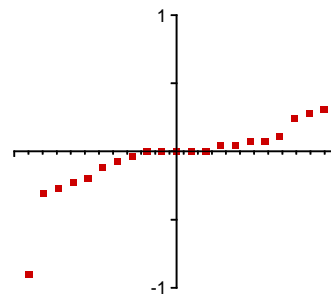


Absolute verschillen (mg/l)

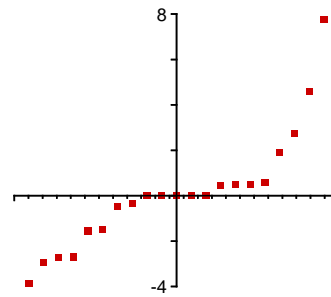
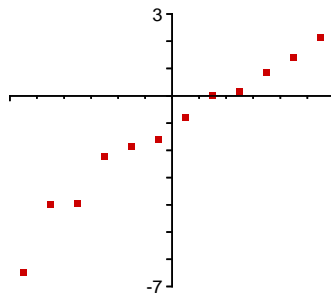
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

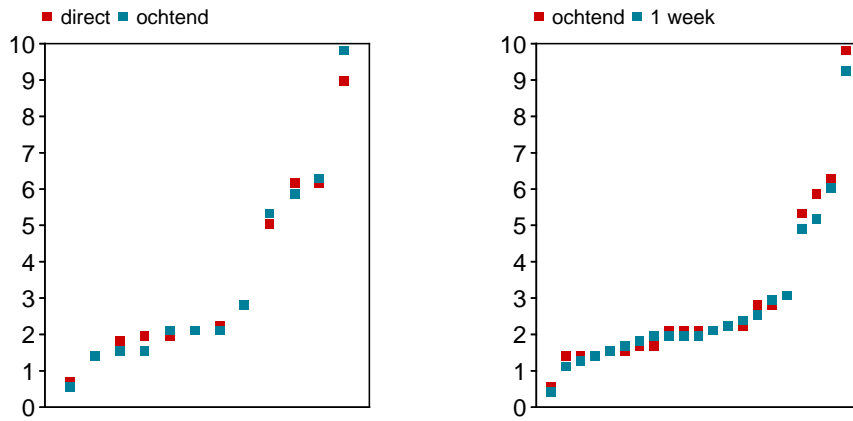


Relatieve verschillen (%)



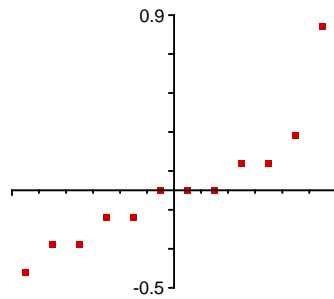
Kjeldahl-stikstof

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

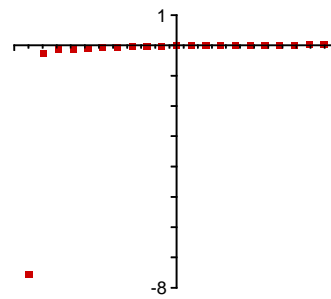


Absolute verschillen mg/l

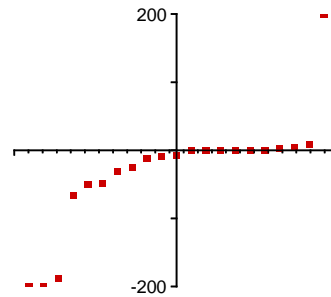
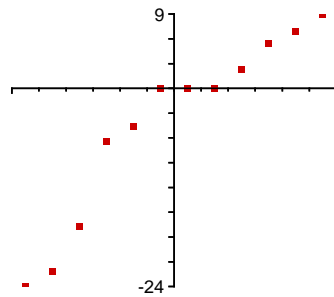
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

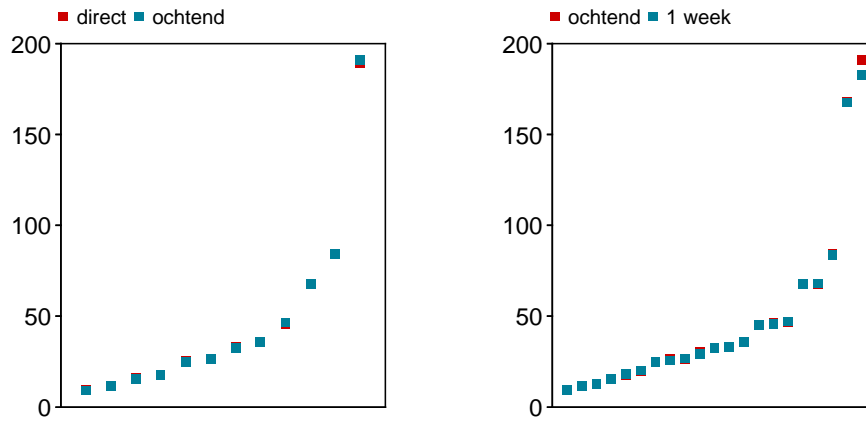


Relatieve verschillen (%)



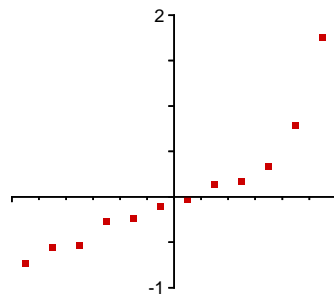
Magnesium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

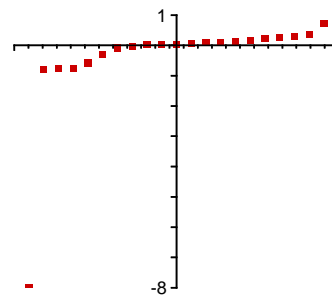


Absolute verschillen mg/l

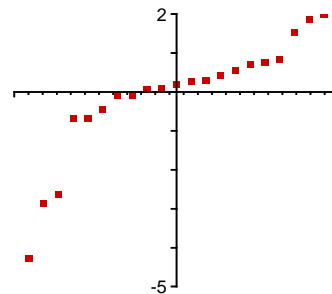
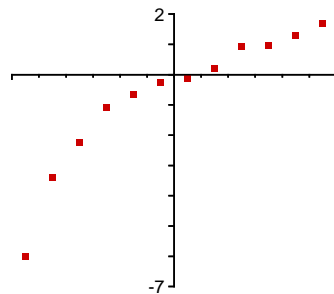
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

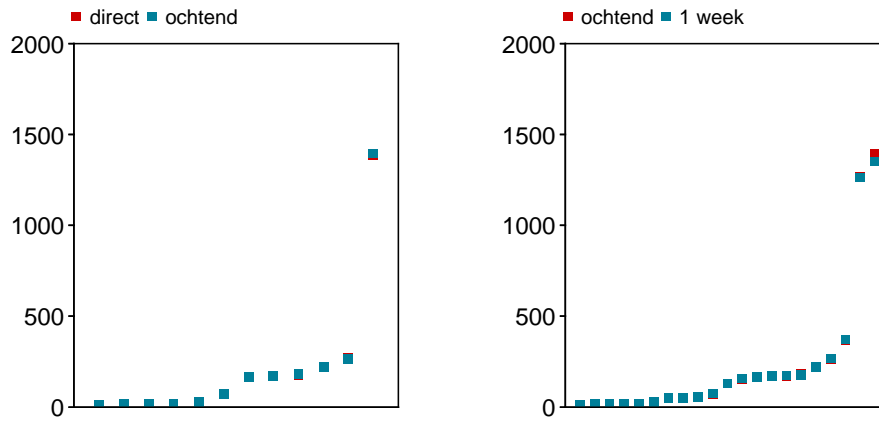


Relatieve verschillen (%)



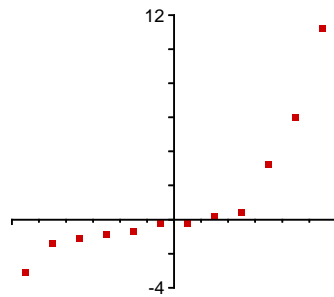
Natrium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

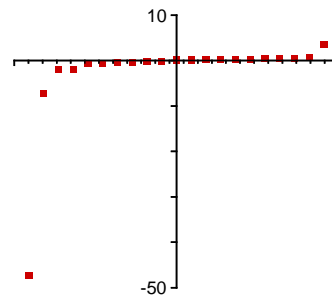


Absolute verschillen mg/l

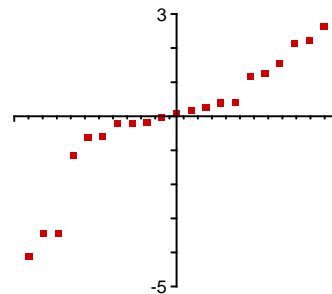
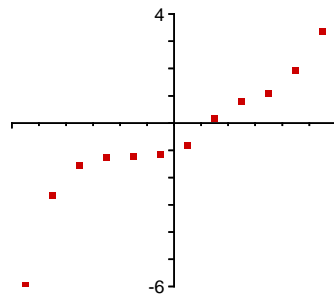
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

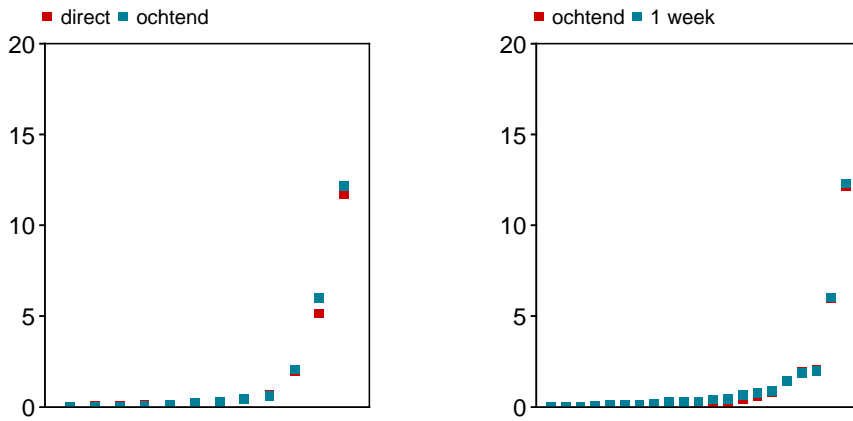


Relatieve verschillen (%)



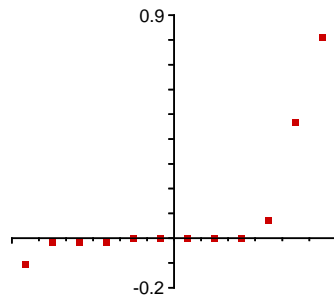
Ammonium

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

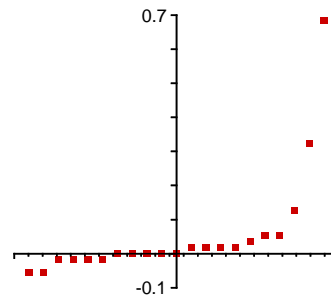


Absolute verschillen (mg/l)

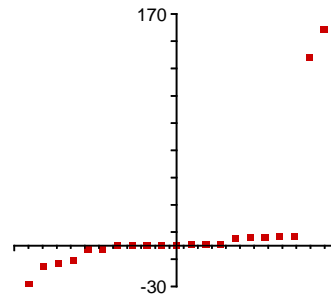
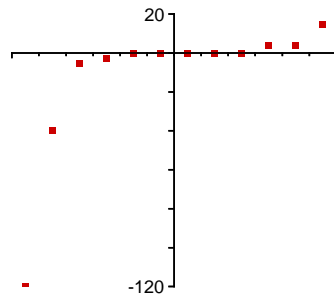
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

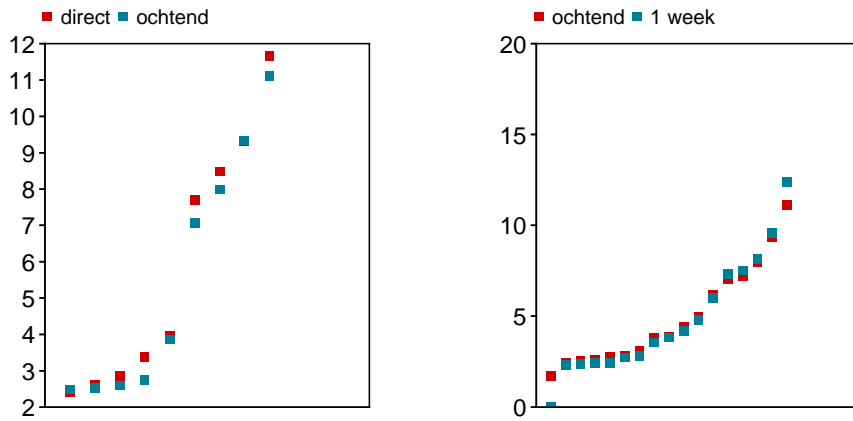


Relatieve verschillen (%)



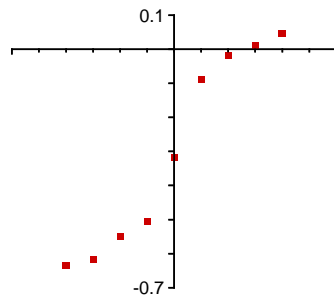
Nikkel

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

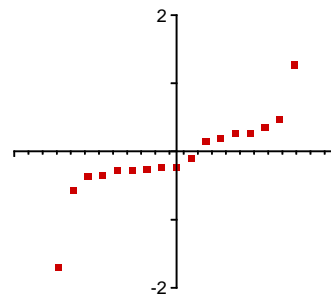


Absolute verschillen (mg/l)

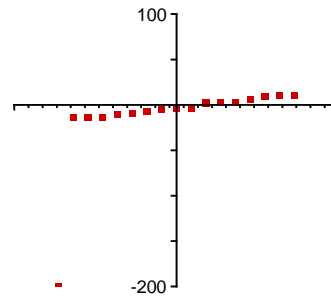
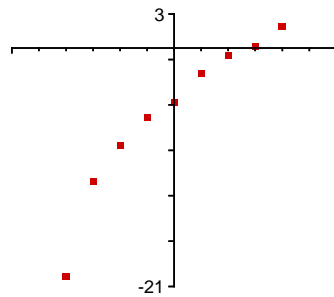
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

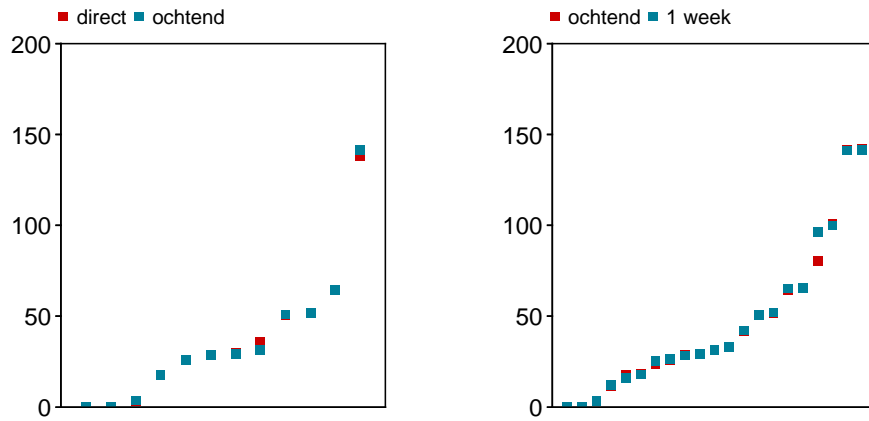


Relatieve verschillen (%)



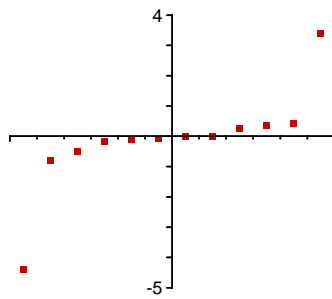
Nitraat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

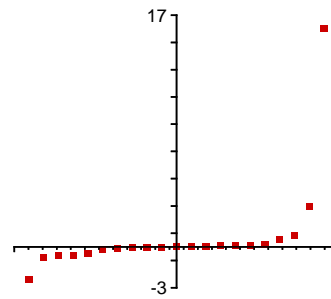


Absolute verschillen mg/l

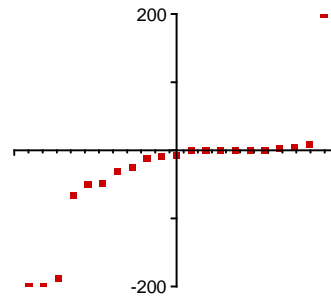
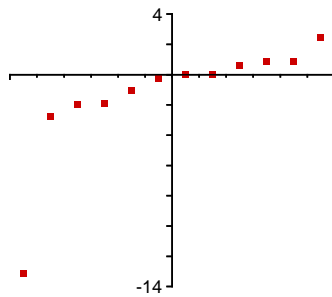
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

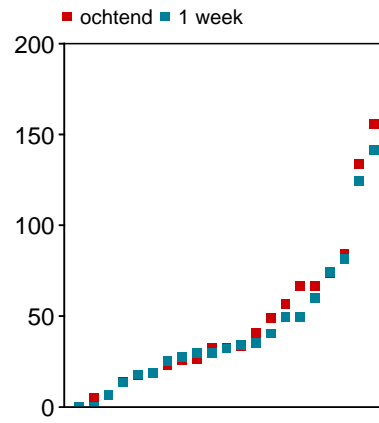
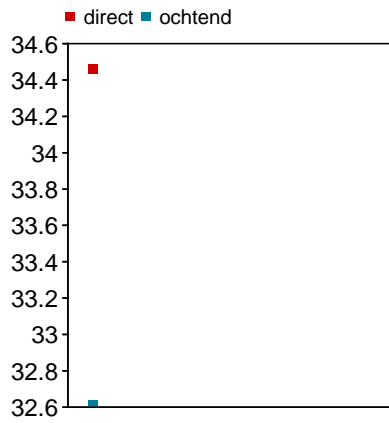


Relatieve verschillen (%)



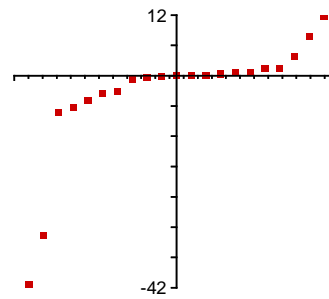
Nitraat veldbepaling

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

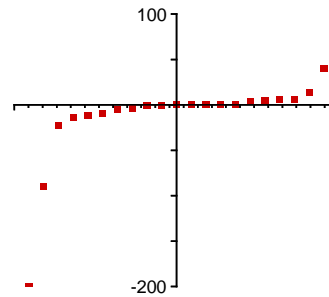


Absolute verschillen (mg/l)

1 Week - Ochtend

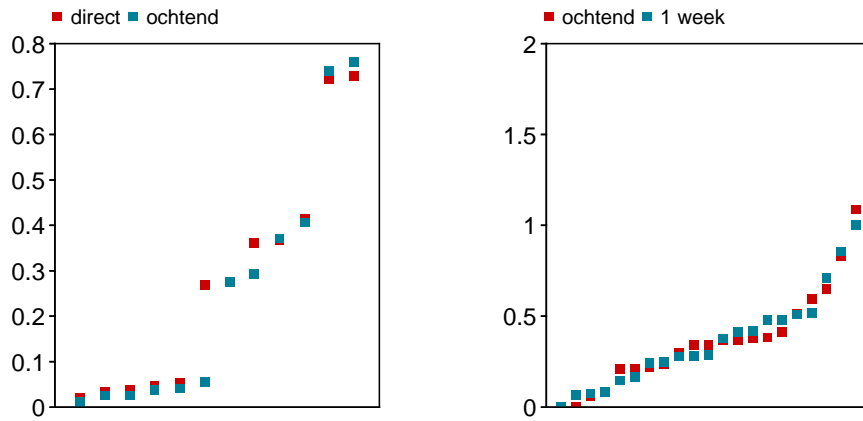


Relatieve verschillen (%)



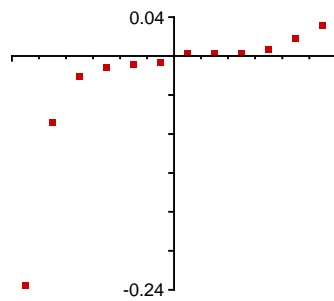
Ortho-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

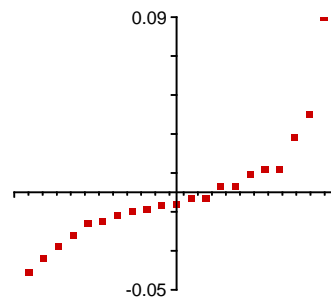


Absolute verschillen (mg/l)

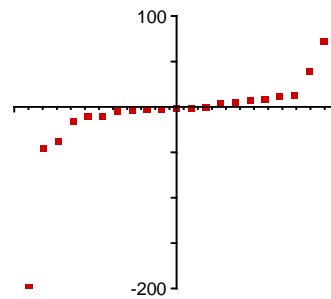
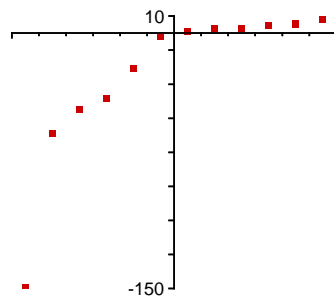
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

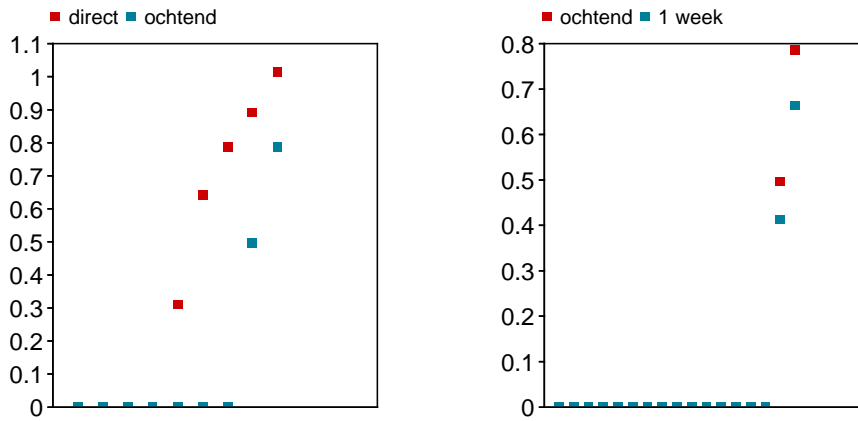


Relatieve verschillen (%)



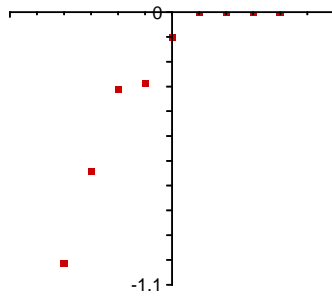
Lood

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

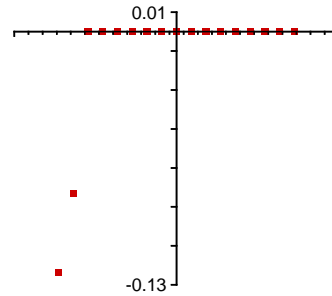


Absolute verschillen (mg/l)

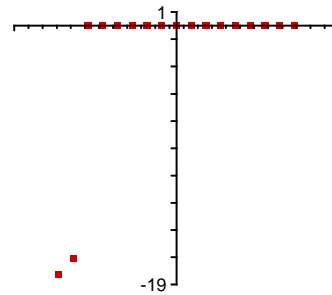
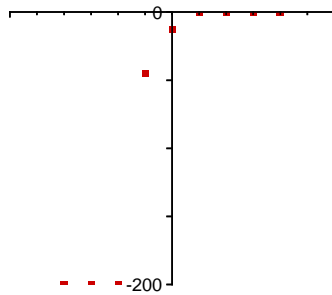
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

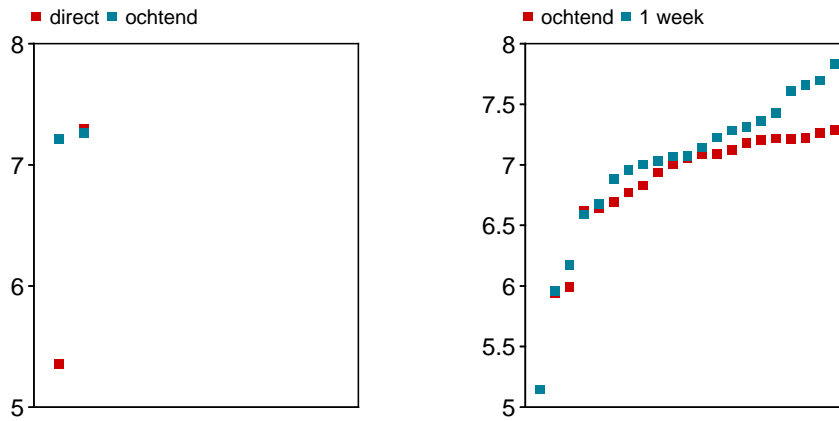


Relatieve verschillen (%)



Zuurgraad

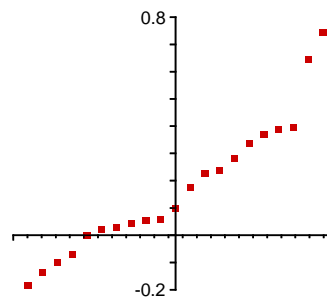
Gesorteerde grondwaterwaarden (pH)



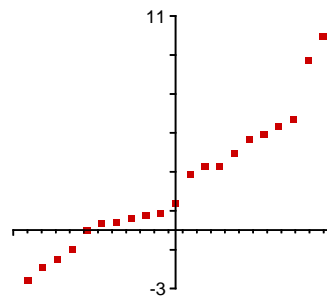
Absolute verschillen (pH)

Ochtend - Direkt

1 Week - Ochtend

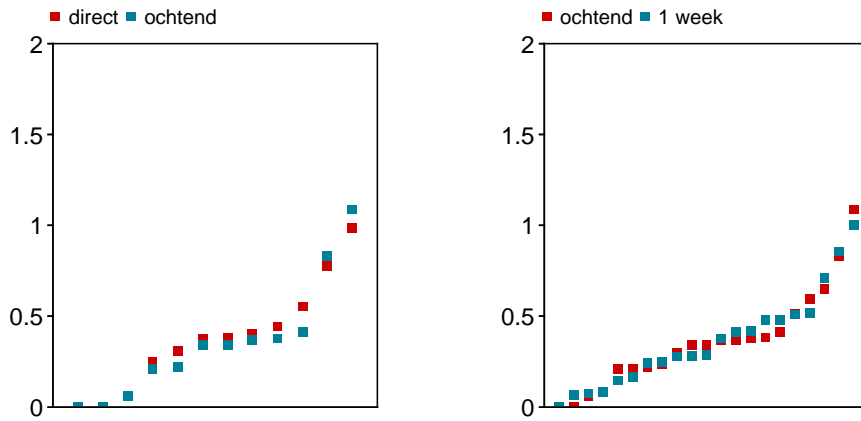


Relatieve verschillen (%)



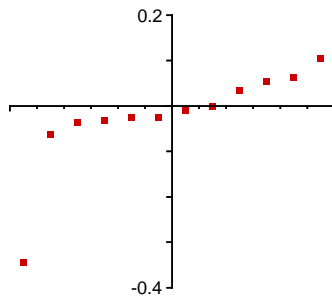
Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

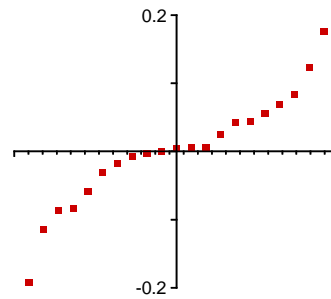


Absolute verschillen (mg/l)

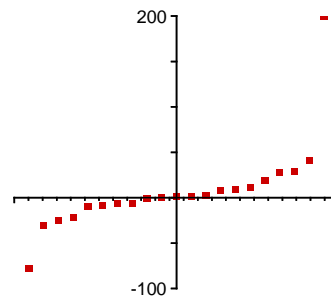
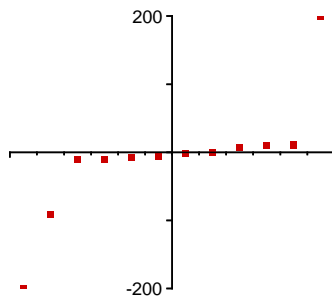
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

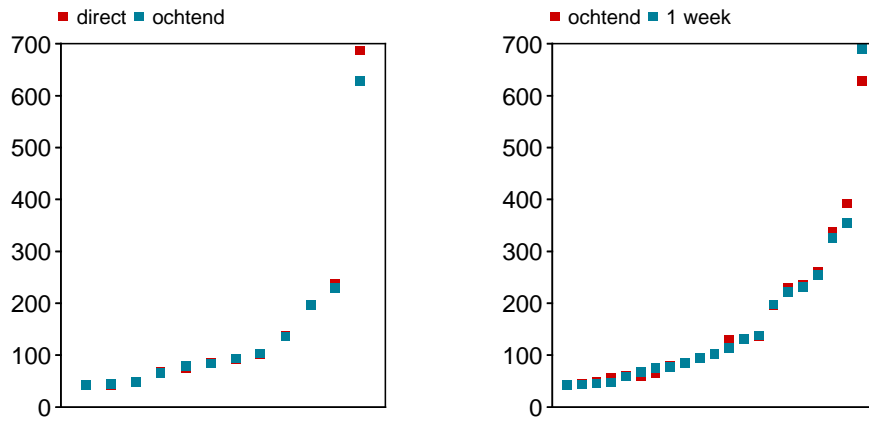


Relatieve verschillen (%)



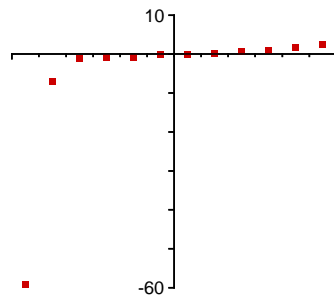
Sulfaat

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

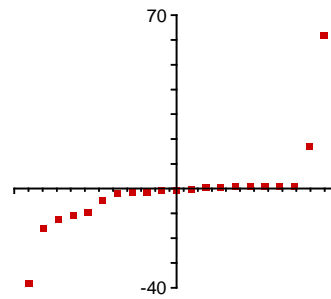


Absolute verschillen (mg/l)

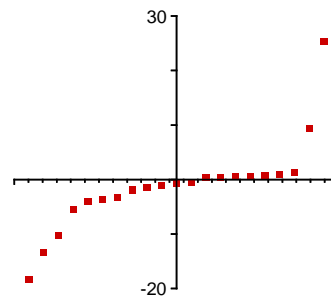
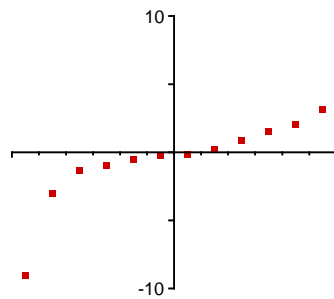
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend

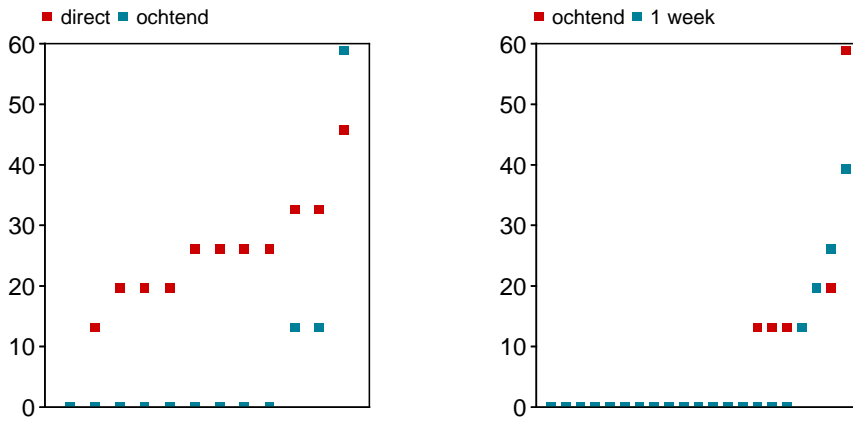


Relatieve verschillen (%)



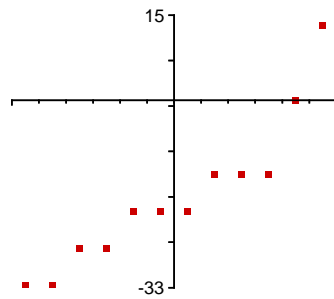
Zink

Gesorteerde grondwaterconcentraties (mg/l)

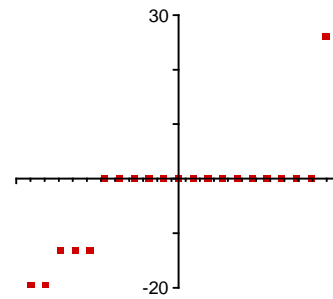


Absolute verschillen (mg/l)

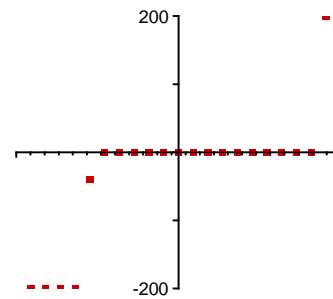
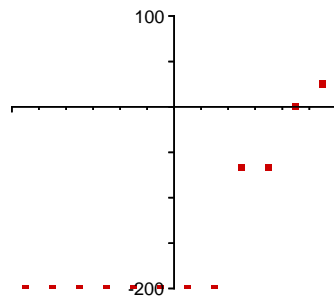
Ochtend - Direkt



1 Week - Ochtend



Relatieve verschillen (%)



Bijlage 14 Onderzoek filtertype; analyseresultaten initiële test

Locatie: Zand-natuur

filter	Al	As	B	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	DOC	Fe	K	KjN	Mg	Mn	Na	NH ₄	Ni	NO ₃	Pb	orgP	tP	SO ₄	Sr	Zn
f1	13280	2,0	57	34	5,7	30	0,0	41	6,5	1,3	52	0,7	6,9	1,7	18	0,5	31	147	33	0,0	0,0	141	114	1238
f2	13890	1,9	53	35	5,3	30	0,0	41	6,5	0,9	52	0,7	6,7	1,6	18	0,1	30	151	27	0,0	0,0	143	110	1144
f3	14120	2,0	50	35	5,2	30	0,0	42	6,7	0,7	52	0,5	6,8	1,6	18	0,1	30	151	26	0,0	0,0	144	109	1100
f4	14100	2,1	48	34	5,1	30	0,0	42	6,5	0,5	51	0,4	6,6	1,6	18	0,1	29	150	22	0,0	0,0	144	109	1007
f5	14800	2,1	48	34	5,0	30	0,0	42	6,8	0,4	50	0,6	6,5	1,6	18	0,1	29	149	21	0,0	0,0	144	107	993
f1	14790	2,1	45	35	5,2	30	0,0	44	6,4	0,3	49	0,7	6,6	1,6	19	0,1	29	146	18	0,0	0,0	146	111	968
f2	14920	2,3	42	35	5,0	30	0,0	43	6,4	0,3	48	0,5	6,6	1,5	18	0,1	30	147	18	0,0	0,0	145	108	1006
f3	15480	2,2	43	35	4,9	30	0,0	44	6,4	0,2	48	0,5	6,7	1,5	18	0,1	28	147	17	0,0	0,0	146	110	951
f4	15420	2,0	41	35	5,0	30	0,0	44	6,4	0,2	48	0,2	6,5	1,5	17	0,1	30	147	17	0,0	0,0	145	106	1001
f5	15270	2,2	42	35	5,0	30	0,0	44	6,7	0,2	46	0,6	6,4	1,5	18	0,1	29	147	16	0,0	0,0	146	107	962
f5	14890	2,1	42	35	5,1	30	0,0	45	6,6	0,2	49	0,8	6,8	1,5	19	0,1	28	147	16	0,0	0,0	144	110	980
f4	14740	1,9	42	36	4,8	30	0,0	45	6,4	0,2	46	0,3	6,8	1,5	19	0,1	28	147	16	0,0	0,0	146	115	957
f3	15090	2,1	41	36	5,0	30	0,0	45	6,3	0,2	48	0,0	7,0	1,5	19	0,1	28	147	15	0,0	0,0	146	113	961
f2	14970	2,1	41	35	5,0	30	0,0	44	6,4	0,2	45	0,5	6,7	1,5	18	0,1	29	146	15	0,0	0,0	146	109	987
f1	15490	2,0	41	36	4,7	30	0,0	44	6,3	0,2	45	0,8	6,6	1,6	18	0,1	30	145	15	0,0	0,0	146	114	1028
f5	18200	2,3	36	38	5,9	31	0,0	51	6,5	0,2	26	0,6	6,2	1,9	19	0,1	34	132	13	0,0	0,0	155	124	1269
f4	18530	2,5	34	38	6,0	31	0,0	53	6,4	0,2	27	0,3	5,9	1,9	18	0,1	35	133	13	0,0	0,0	154	119	1184
f3	17950	2,5	35	39	6,0	31	1,1	54	6,3	0,1	27	0,4	6,0	1,8	19	0,1	34	133	12	0,0	0,0	154	120	1222
f2	17960	2,6	35	38	5,7	31	0,0	54	6,3	0,1	29	0,0	6,1	1,8	19	0,1	34	134	12	0,0	0,0	154	120	1178
f1	17990	2,5	35	38	5,7	31	0,0	51	6,3	0,1	30	0,3	6,0	1,7	19	0,1	33	134	12	0,0	0,0	154	117	1143
gemiddeld																								
f1	15388	2,2	45	36	5,3	30	0,0	45	6,4	0,5	44	0,6	6,5	1,7	19	0,2	31	143	20	0,0	0,0	147	114	1094
f2	15435	2,2	43	36	5,3	30	0,0	46	6,4	0,4	44	0,4	6,5	1,6	18	0,1	31	145	18	0,0	0,0	147	112	1079
f3	15660	2,2	42	36	5,3	30	0,3	46	6,4	0,3	44	0,4	6,6	1,6	19	0,1	30	145	18	0,0	0,0	148	113	1059
f4	15698	2,1	41	36	5,2	30	0,0	46	6,4	0,3	43	0,3	6,5	1,6	18	0,1	31	144	17	0,0	0,0	147	112	1037
f5	15790	2,2	42	36	5,3	30	0,0	46	6,7	0,3	43	0,7	6,5	1,6	19	0,1	30	144	17	0,0	0,0	147	112	1051

Locatie: zand-landbouw

filter	Al	As	B	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	DOC	Fe	K	KjN	Mg	Mn	Na	NH ₄	Ni	NO ₃	Pb	orgP	tP	SO ₄	Sr	Zn
f1	1290	0,8	173	53	0,5	31	2,8	16	18	0,4	32	2,1	12	0,1	17	0,2	28	125	6,5	0,0	0,0	103	138	59
f2	1280	0,8	173	54	0,4	31	2,4	16	22	0,3	32	1,8	12	0,1	17	0,0	27	127	6,4	0,0	0,0	102	140	57
f3	1250	0,8	175	51	0,5	31	2,3	17	19	0,4	32	1,8	12	0,1	17	0,1	28	127	6,9	0,0	0,0	103	144	57
f4	1190	0,7	173	52	0,4	31	2,5	16	19	0,3	31	2,3	12	0,1	16	0,1	27	127	6,6	0,0	0,0	103	145	59
f5	1230	0,6	174	52	0,4	31	2,6	17	19	0,3	31	2,3	12	0,1	17	0,1	27	126	6,5	0,0	0,0	103	141	57
f1	1300	0,8	175	52	0,5	31	2,3	18	19	0,3	31	2,1	12	0,0	17	0,1	28	125	4,4	0,0	0,0	103	142	52
f2	1270	0,8	171	51	0,4	31	2,4	17	19	0,3	31	2,0	12	0,0	16	0,1	27	126	4,5	0,0	0,0	102	141	52
f3	1300	0,8	172	51	0,5	31	2,7	17	19	0,3	31	1,5	12	0,0	17	0,0	27	127	4,3	0,0	0,0	102	138	50
f4	1330	0,9	172	51	0,5	31	2,3	17	19	0,3	32	1,8	12	0,0	17	0,1	27	126	4,3	0,0	0,0	102	141	49
f5	1290	0,8	172	53	0,5	30	2,4	17	19	0,2	31	1,5	12	0,0	16	0,1	28	126	4,2	0,0	0,0	102	139	48
f5	1330	0,8	175	53	0,5	30	2,6	17	19	0,3	33	2,1	12	0,0	17	0,0	28	126	4,2	0,0	0,0	102	144	47
f4	1330	0,7	175	56	0,4	30	2,4	17	19	0,3	33	1,5	12	0,0	17	0,0	27	127	4,1	0,0	0,0	102	144	45
f3	1320	0,7	173	53	0,4	31	2,6	17	19	0,2	32	1,8	12	0,0	17	0,0	27	126	3,9	0,0	0,0	102	142	44
f2	1340	0,8	174	52	0,4	31	2,2	17	19	0,3	33	2,0	12	0,0	17	0,0	26	126	3,8	0,0	0,0	102	144	42
f1	1310	0,7	174	52	0,4	30	2,5	17	19	0,3	34	2,3	12	0,0	17	0,1	27	124	3,5	0,0	0,0	102	146	43
f5	1310	0,8	167	54	0,4	30	2,4	16	19	0,2	32	1,9	12	0,0	16	0,0	27	126	3,8	0,0	0,0	101	136	41
f4	1310	0,8	171	52	0,4	30	2,2	17	19	0,2	33	1,9	12	0,0	17	0,0	27	126	3,7	0,0	0,0	101	140	42
f3	1330	0,7	175	54	0,4	30	2,5	17	19	0,2	32	1,9	12	0,0	17	0,0	27	125	3,7	0,0	0,0	101	142	40
f2	1300	0,7	170	52	0,4	30	2,7	17	19	0,2	33	2,0	12	0,0	17	0,0	27	126	3,6	0,0	0,0	101	144	43
f1	1330	0,7	170	52	0,4	30	2,4	17	19	0,2	33	2,3	12	0,0	16	0,1	27	123	3,4	0,0	0,0	100	139	39
gemiddeld																								
f1	1308	0,8	173	52	0,5	31	2,5	17	19	0,3	33	2,2	12	0,0	17	0,1	28	124	4,5	0,0	0,0	102	141	48
f2	1298	0,8	172	52	0,4	31	2,4	17	20	0,3	32	2,0	12	0,0	17	0,0	27	126	4,6	0,0	0,0	102	142	49
f3	1300	0,8	174	52	0,5	31	2,5	17	19	0,3	32	1,8	12	0,0	17	0,0	27	126	4,7	0,0	0,0	102	142	48
f4	1290	0,8	173	53	0,4	31	2,4	17	19	0,3	32	1,9	12	0,0	17	0,1	27	127	4,7	0,0	0,0	102	143	49
f5	1290	0,8	172	53	0,5	30	2,5	17	19	0,3	32	2,0	12	0,0	17	0,1	28	126	4,7	0,0	0,0	102	140	48

Locatie: zeelei-grasland

filter	Al	As	B	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	DOC	Fe	K	KjN	Mg	Mn	Na	NH ₄	Ni	NO ₃	Pb	orgP	tP	SO ₄	Sr	Zn
f1	40	1,7	44	415	0,1	1770	0	0,0	8,4	5,6	14	12	70	1,7	646	16	2,1	0	0,5	0,6	0,6	0	1522	8,0
f2	30	0,0	44	432	0,0	1769	0	0,6	8,4	5,6	14	12	73	1,8	679	16	2,3	0	0,0	0,6	0,7	0	1576	5,0
f3	10	0,0	44	434	0,0	1775	0	0,0	8,2	5,5	15	12	74	1,8	678	16	1,5	0	0,0	0,6	0,7	0	1588	0,0
f4	0	0,0	45	434	0,0	1776	0	0,0	8,2	5,5	15	12	74	1,9	674	16	0,8	0	0,0	0,6	0,7	0	1636	0,0
f5	0	0,5	45	426	0,0	1772	0	0,0	8,4	5,3	15	12	73	1,8	678	16	0,0	0	0,0	0,6	0,6	0	1594	4,0
f1	10	0,8	44	425	0,0	1768	0	0,0	8,5	5,2	15	12	73	1,8	655	16	0,9	0	0,0	0,6	0,6	0	1570	0,0
f2	0	0,7	43	430	0,0	1772	0	0,7	9,4	5,3	15	11	74	1,9	665	16	0,8	0	0,0	0,6	0,6	0	1592	0,0
f3	0	0,0	43	430	0,0	1768	0	0,0	8,3	5,4	15	11	79	1,8	669	16	0,0	0	0,0	0,6	0,7	0	1644	0,0
f4	0	0,6	43	432	0,0	1776	0	0,0	8,4	5,6	15	11	74	1,9	664	16	0,0	0	0,0	0,6	0,7	0	1592	0,0
f5	0	0,0	43	432	0,0	1771	0	0,0	8,3	5,4	15	11	74	1,9	679	16	0,7	0	0,0	0,6	0,7	0	1603	0,0
f5	0	0,0	44	432	0,0	1786	0	0,0	8,4	5,6	15	12	72	1,8	669	16	0,0	0	0,0	0,6	0,7	0	1622	0,0
f4	0	0,0	46	434	0,0	1784	0	0,0	8,2	5,6	15	11	74	1,9	668	16	0,7	0	0,0	0,6	0,7	0	1649	0,0
f3	0	0,0	45	432	0,0	1792	0	0,0	8,4	5,6	14	11	71	1,9	673	16	0,0	0	0,0	0,7	0,7	0	1617	0,0
f2	0	0,0	42	428	0,0	1788	0	0,8	17,8	5,6	15	11	73	1,8	669	16	1,5	0	0,0	0,6	0,7	0	1580	0,0
f1	100	0,0	43	433	0,0	1777	0	0,0	9,0	5,6	15	11	74	1,9	667	16	0,8	0	0,2	0,6	0,6	0	1568	0,0
f5	0	0,0	44	430	0,0	1787	0	0,0	8,4	5,7	15	12	71	1,8	684	16	0,0	0	0,0	0,4	0,7	0	1617	0,0
f4	0	0,5	45	446	0,0	1788	0	0,0	8,3	5,7	15	12	80	1,9	681	16	0,5	0	0,0	0,6	0,7	0	1680	0,0
f2	0	0,0	43	438	0,0	1784	0	0,0	17,9	5,9	14	12	77	1,9	679	16	0,0	0	0,0	0,4	0,7	0	1657	0,0
f1	20	0,0	44	430	0,0	1787	0	0,0	8,1	5,6	15	12	72	1,9	678	15	0,0	0	0,0	0,6	0,7	0	1646	0,0
gemiddeld																								
f1	43	0,6	44	426	0,0	1776	0	0,0	8,5	5,5	15	12	72	1,8	662	16	1,0	0	0,2	0,6	0,6	0	1577	2,0
f2	8	0,2	43	432	0,0	1778	0	0,5	13,4	5,6	15	12	74	1,9	673	16	1,2	0	0,0	0,6	0,7	0	1601	1,3
f3	3	0,0	44	432	0,0	1778	0	0,0	8,3	5,5	15	11	75	1,8	673	16	0,5	0	0,0	0,6	0,7	0	1616	0,0
f4	0	0,3	45	437	0,0	1781	0	0,0	8,3	5,6	15	12	76	1,9	672	16	0,5	0	0,0	0,6	0,7	0	1639	0,0
f5	0	0,1	44	430	0,0	1779	0	0,0	8,4	5,5	15	12	73	1,8	678	16	0,2	0	0,0	0,6	0,7	0	1609	1,0

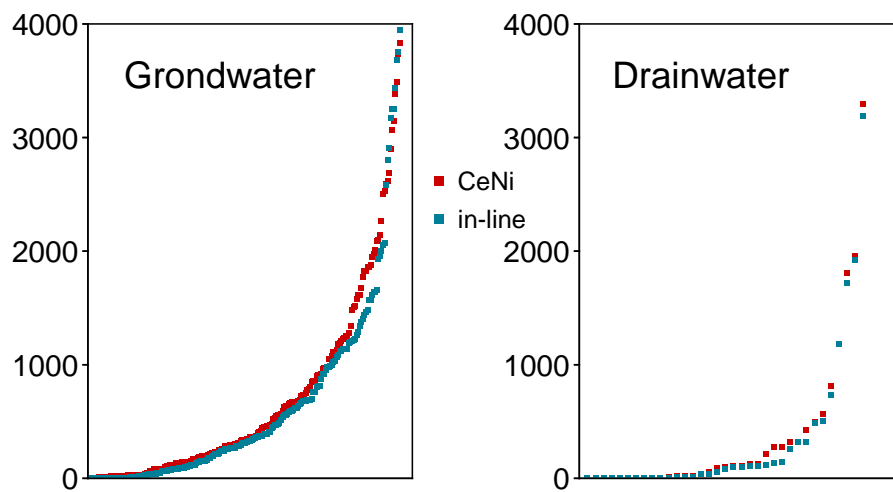
Locatie: veen-grasland

filter	Al	As	B	Ca	Cd	Cl	Cr	Cu	DOC	Fe	K	KjN	Mg	Mn	Na	NH ₄	Ni	NO ₃	Pb	orgP	tP	SO ₄	Sr	Zn
f1	190	5,6	151	169	0,0	230	1,8	0,7	126	1,1	18	23	72	1,0	190	22	12,5	0,0	0,4	0,9	0,9	85	1101	0,0
f2	130	3,7	150	158	0,0	215	1,3	0,0	109	0,2	16	22	83	0,8	206	21	4,7	0,0	0,0	0,6	1,4	95	1133	0,0
f3	60	3,1	145	164	0,0	313	0,0	0,0	113	0,0	16	23	95	0,8	247	25	2,1	0,0	0,2	2,4	2,2	18	1293	0,0
f4	190	3,9	154	161	0,0	233	1,6	0,0	124	0,5	17	22	70	0,9	182	21	4,6	0,0	0,0	0,8	0,8	85	1092	0,0
f5	190	3,7	158	156	0,0	224	1,3	0,0	124	0,5	17	21	70	1,0	183	22	4,4	0,0	0,0	0,8	0,9	82	1155	0,0
f1	190	3,5	154	153	0,0	226	1,5	0,0	122	0,9	16	22	70	0,9	185	21	4,3	0,0	0,3	0,9	0,9	78	1087	5,0
f2	190	3,8	162	151	0,0	228	1,9	0,0	123	0,4	18	22	71	1,0	184	22	4,5	0,0	0,0	0,9	0,9	78	1115	0,0
f3	200	3,7	155	153	0,0	226	1,9	0,0	123	0,6	17	21	71	0,9	187	21	4,3	0,0	0,0	0,9	0,9	76	1091	0,0
f4	190	3,7	157	153	0,0	217	1,7	0,0	122	0,5	17	21	71	0,9	185	21	4,3	0,0	0,0	0,9	0,9	74	1134	0,0
f5	190	3,4	155	150	0,0	220	1,4	0,0	123	0,5	17	21	71	0,9	185	21	4,2	0,0	0,0	0,9	0,9	73	1124	0,0
f5	150	3,4	154	155	0,0	250	1,4	0,0	121	0,3	17	24	77	0,9	203	23	4,6	0,0	0,0	1,4	1,2	54	1199	0,0
f4	220	4,1	165	155	0,0	205	1,7	0,0	126	1,4	18	23	63	1,0	169	21	11,3	0,0	0,0	0,6	0,6	80	1097	0,0
f3	240	4,1	164	153	0,0	197	2,1	0,0	132	1,6	18	21	62	1,0	165	21	9,0	0,0	0,0	0,5	0,5	84	1093	0,0
f2	240	3,9	160	150	0,0	199	2,1	0,0	134	1,6	18	21	63	1,0	163	20	7,1	0,0	0,0	0,5	0,5	87	1074	0,0
f1	260	4,2	160	157	0,0	196	2,1	0,0	130	1,6	18	21	63	1,0	165	20	6,4	0,0	0,2	0,5	0,5	84	1036	0,0
f5	260	3,9	165	164	0,0	196	1,9	0,0	127	1,0	18	21	64	1,1	165	20	6,0	0,0	0,0	0,5	0,5	83	1064	0,0
f4	240	4,1	163	162	0,0	202	1,6	0,0	127	0,9	18	22	63	1,0	165	20	5,2	0,0	0,0	0,5	0,5	85	1093	0,0
f3	240	3,8	162	164	0,0	199	1,9	0,0	126	0,9	18	23	64	1,0	165	21	5,0	0,0	0,0	0,5	0,6	82	1076	0,0
f2	230	3,9	163	162	0,0	207	2,2	0,0	129	0,8	18	22	64	1,0	168	20	5,1	0,0	0,0	0,6	0,6	82	1089	0,0
f1	230	3,7	161	164	0,0	213	1,8	0,6	125	1,4	18	23	65	1,0	167	21	4,9	0,0	0,0	0,6	0,6	81	1118	0,0
gemiddeld																								
f1	218	4,3	157	161	0,0	216	1,8	0,3	126	1,3	18	22	68	1,0	177	21	7,0	0,0	0,2	0,7	0,7	82	1086	1,3
f2	198	3,8	159	155	0,0	212	1,9	0,0	124	0,8	18	22	70	1,0	180	21	5,4	0,0	0,0	0,7	0,9	86	1103	0,0
f3	185	3,7	157	159	0,0	234	1,5	0,0	124	0,8	17	22	73	0,9	191	22	5,1	0,0	0,1	1,1	1,1	65	1138	0,0
f4	210	4,0	160	158	0,0	214	1,7	0,0	125	0,8	18	22	67	1,0	175	21	6,4	0,0	0,0	0,7	0,7	81	1104	0,0
f5	198	3,6	158	156	0,0	223	1,5	0,0	124	0,6	17	22	71	1,0	184	22	4,8	0,0	0,0	0,9	0,9	73	1136	0,0

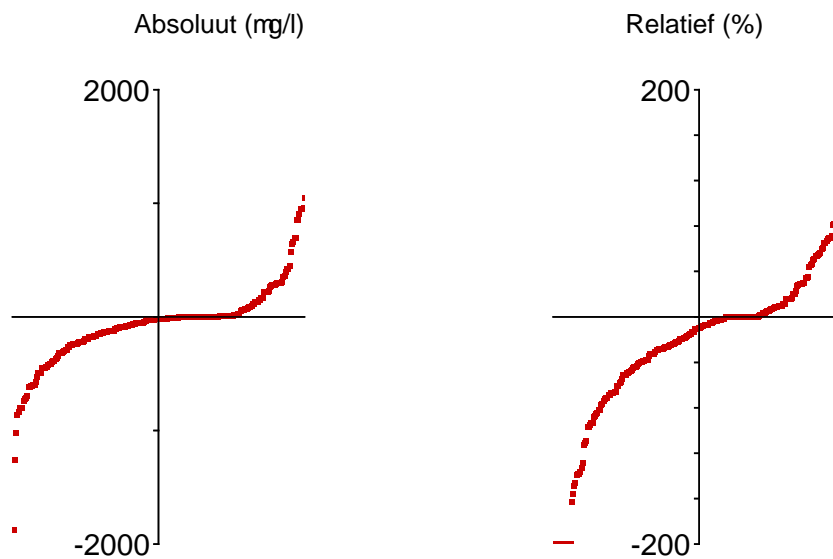
Bijlage 15 Gemiddelde concentraties per parameter en filtertype en verschillen in concentraties tussen filtertypen

Aluminium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

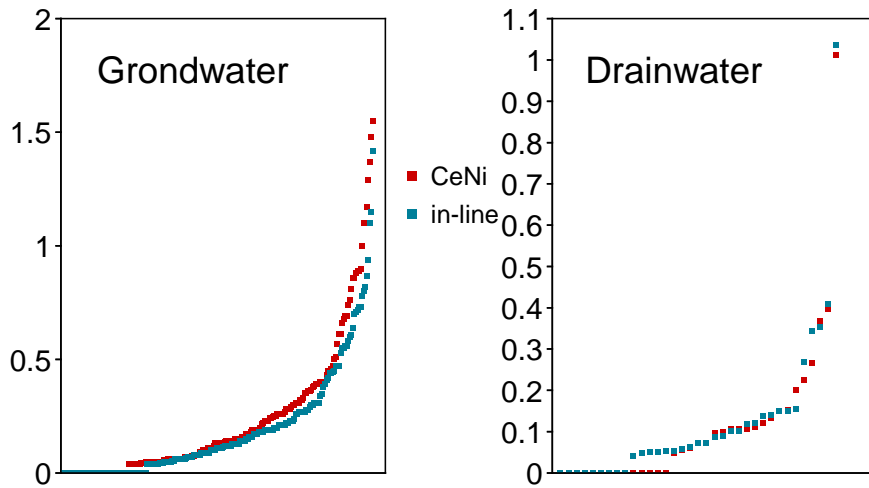


Gesorteerde verschillen

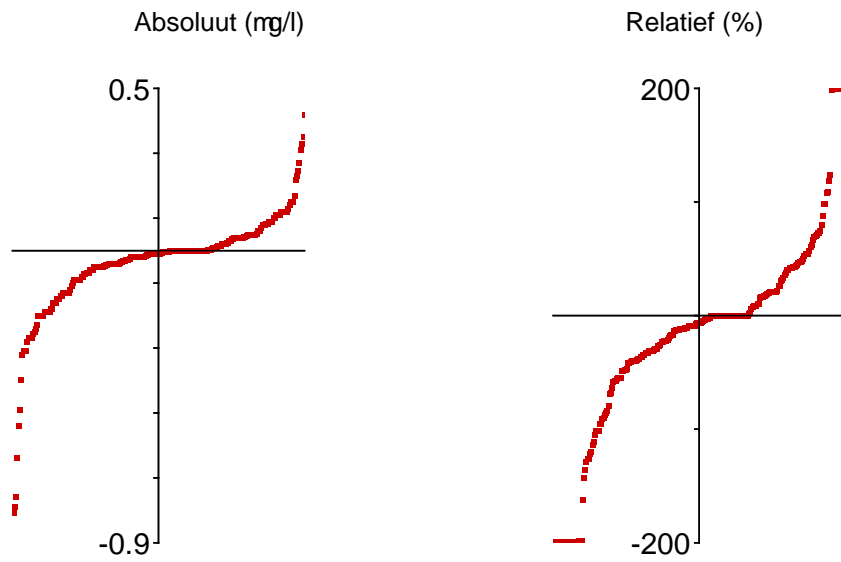


Cadmium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

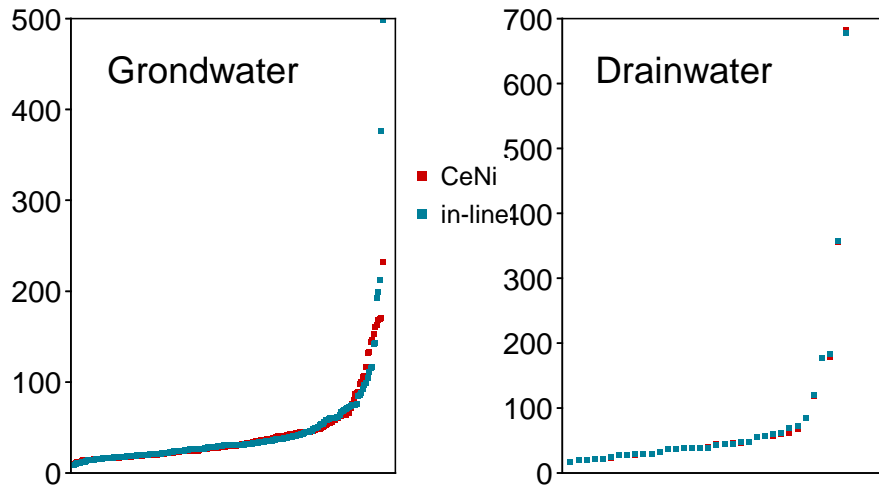


Gesorteerde verschillen

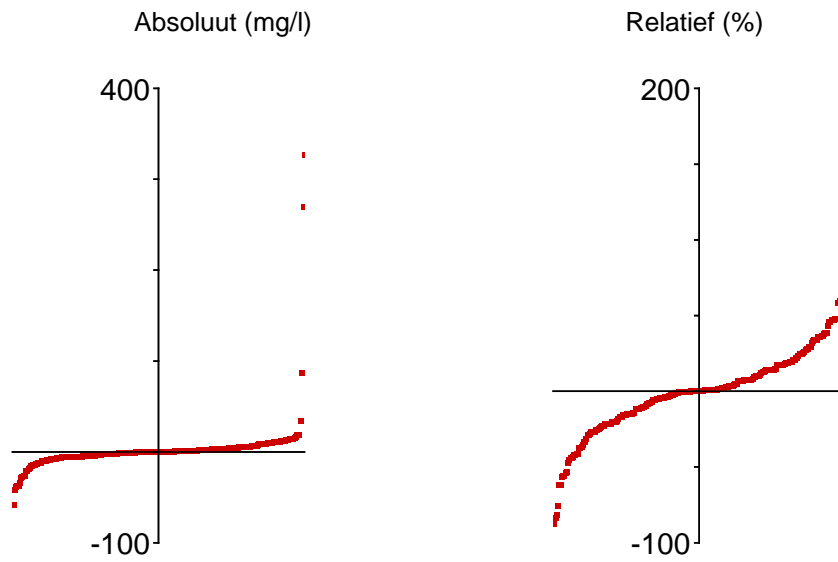


Chloride

Gesorteerde concentraties (mg/l)

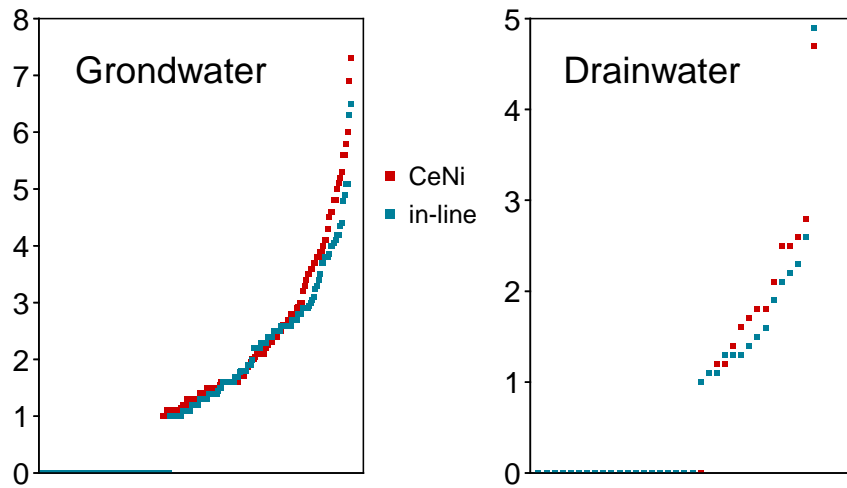


Gesorteerde verschillen

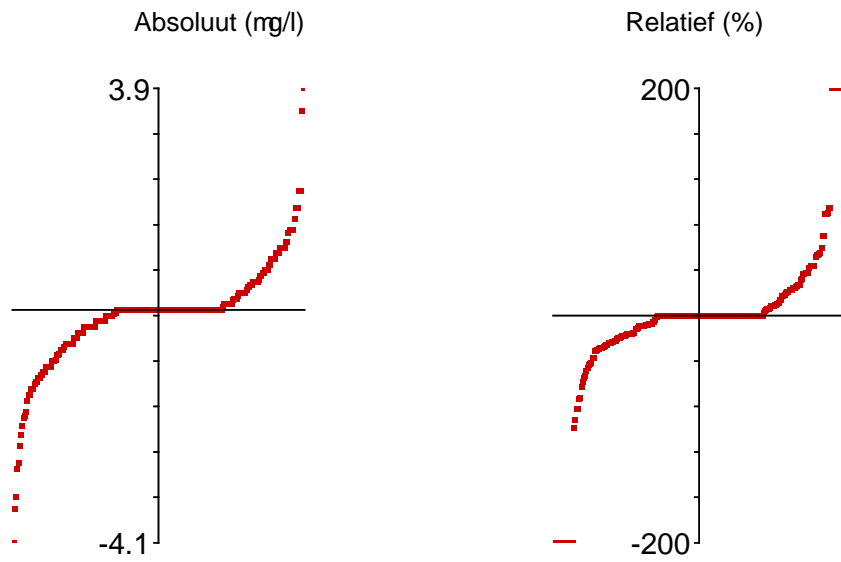


Chroom

Gesorteerde concentraties (mg/l)

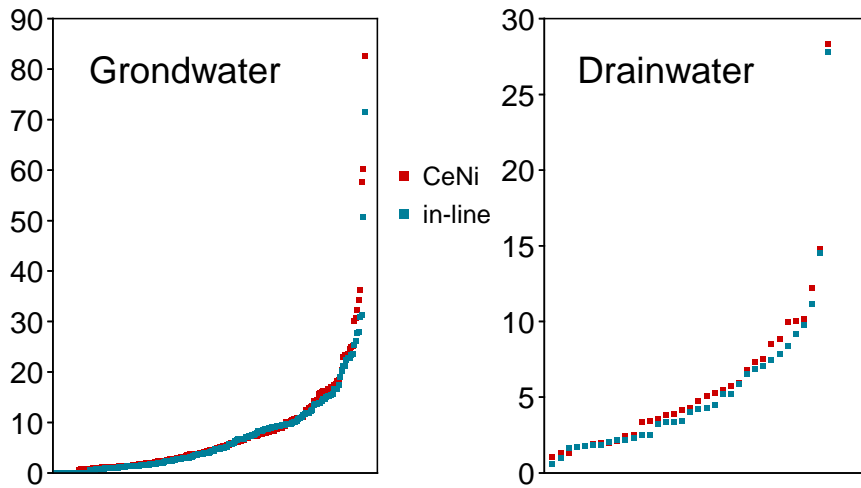


Gesorteerde verschillen

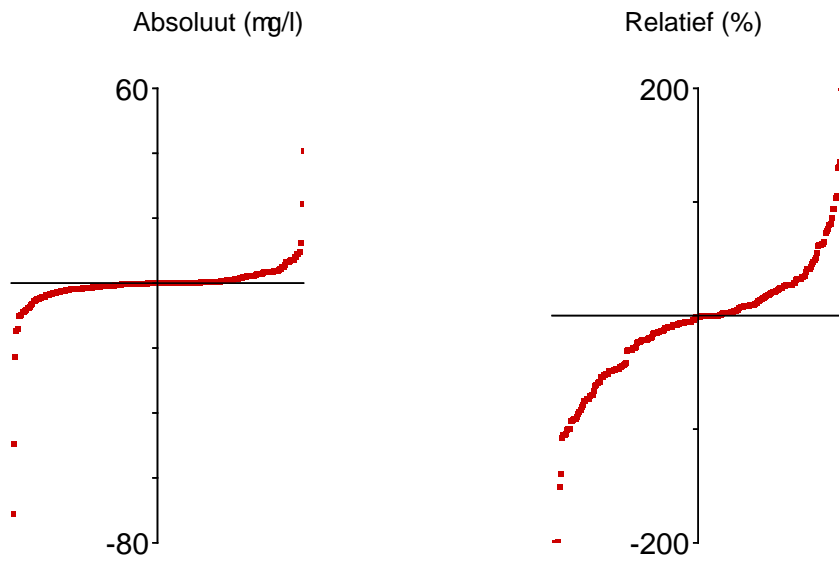


Koper

Gesorteerde concentraties (mg/l)

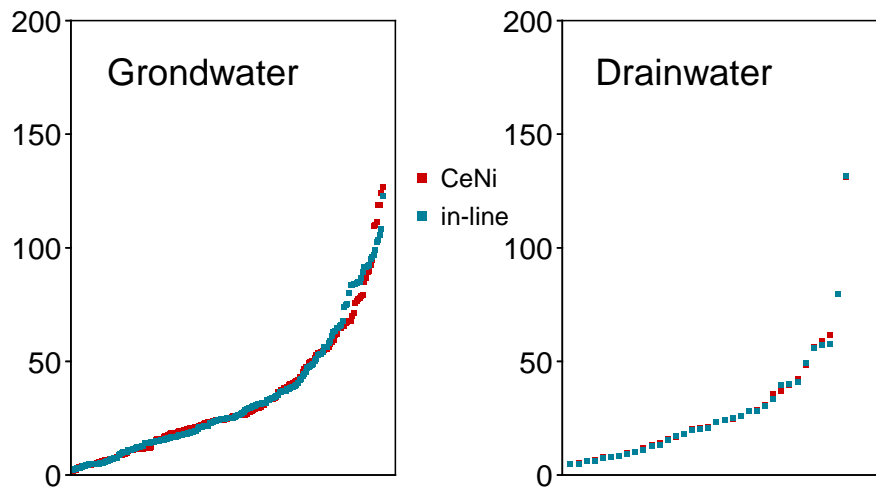


Gesorteerde verschillen

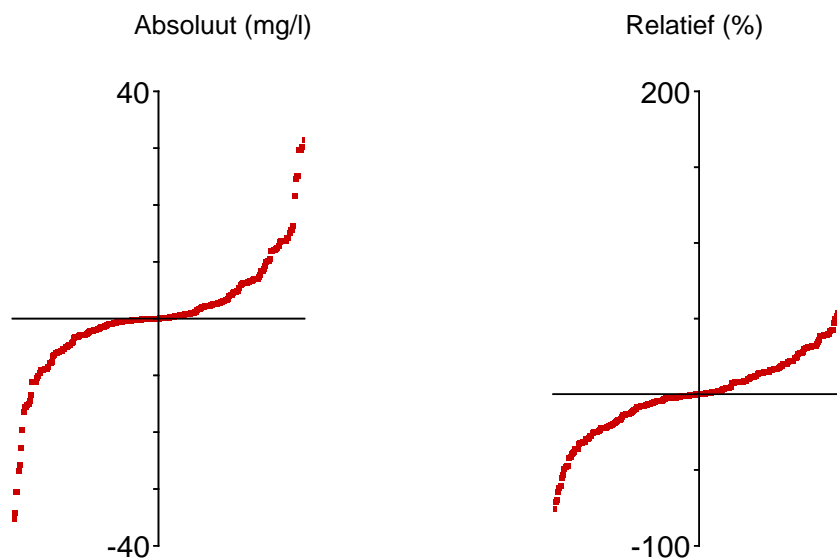


Opgelost organisch koolstof

Gesorteerde concentraties (mg/l)

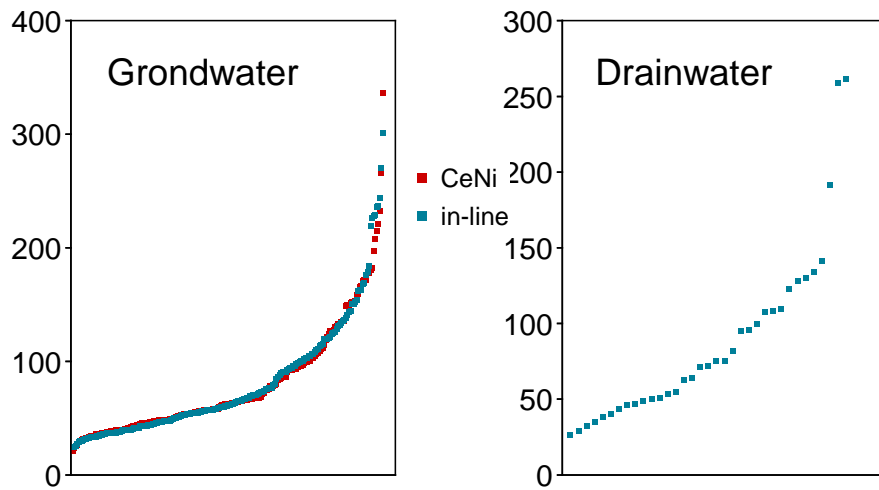


Gesorteerde verschillen

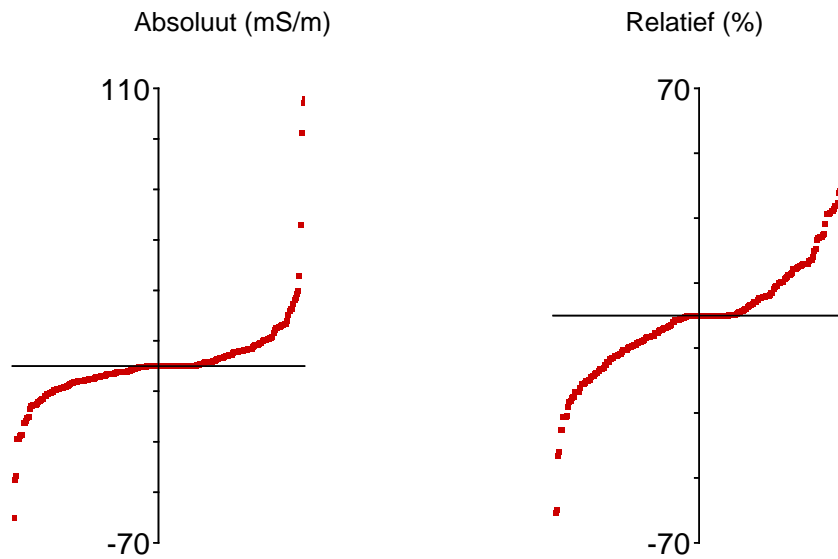


Elektrische geleidbaarheid veldbepaling

Gesorteerde concentraties (mS/m)

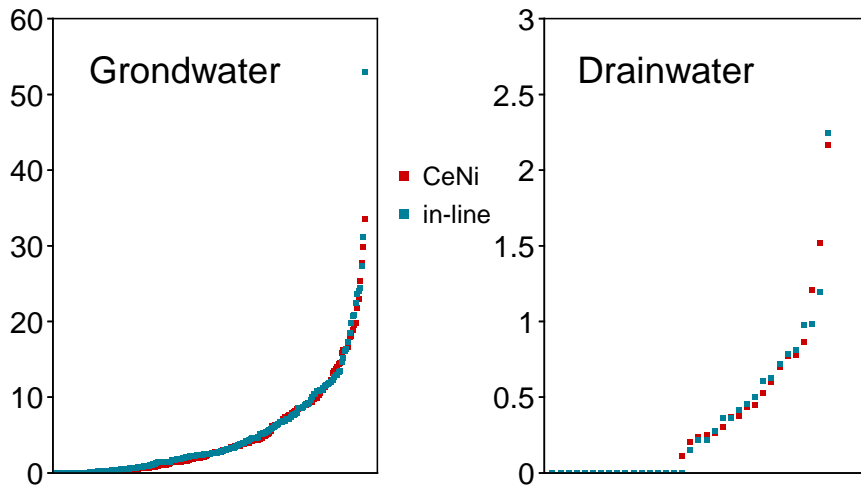


Gesorteerde verschillen

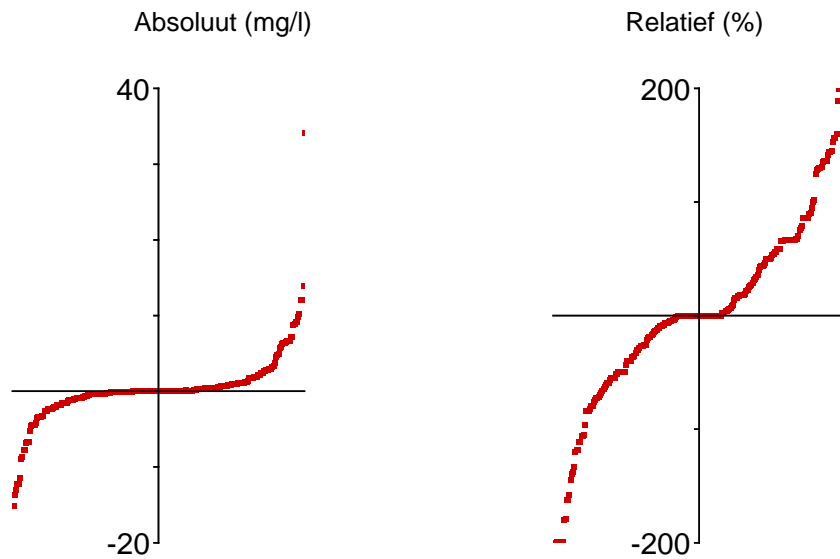


IJzer

Gesorteerde concentraties (mg/l)

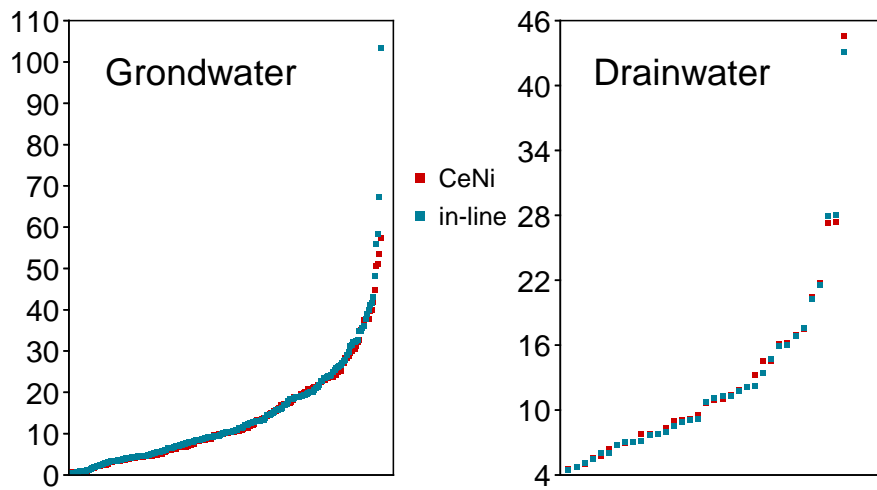


Gesorteerde verschillen

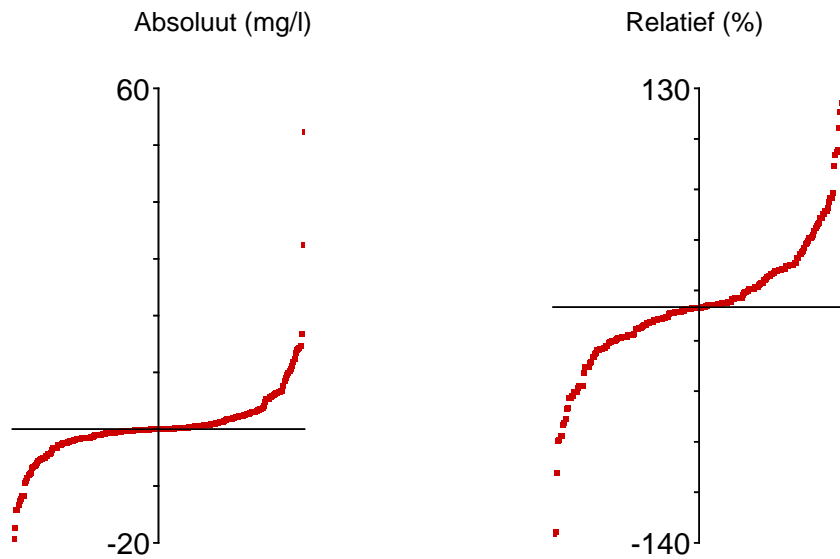


Kalium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

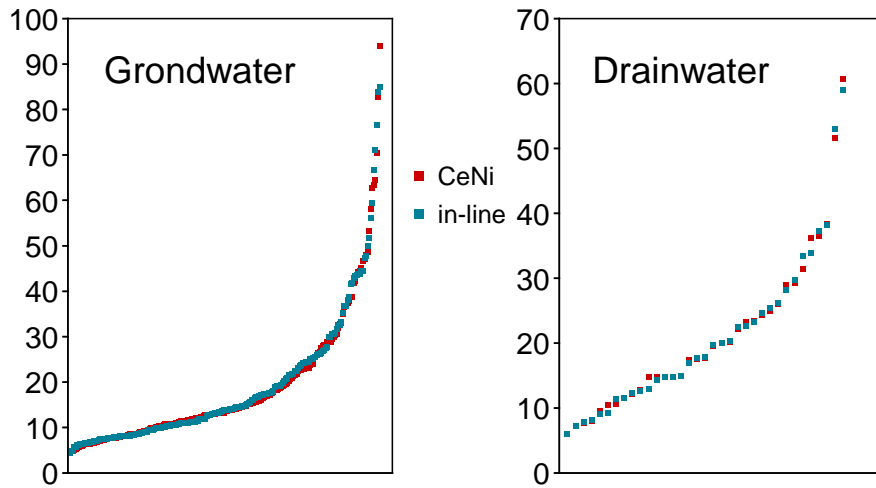


Gesorteerde verschillen

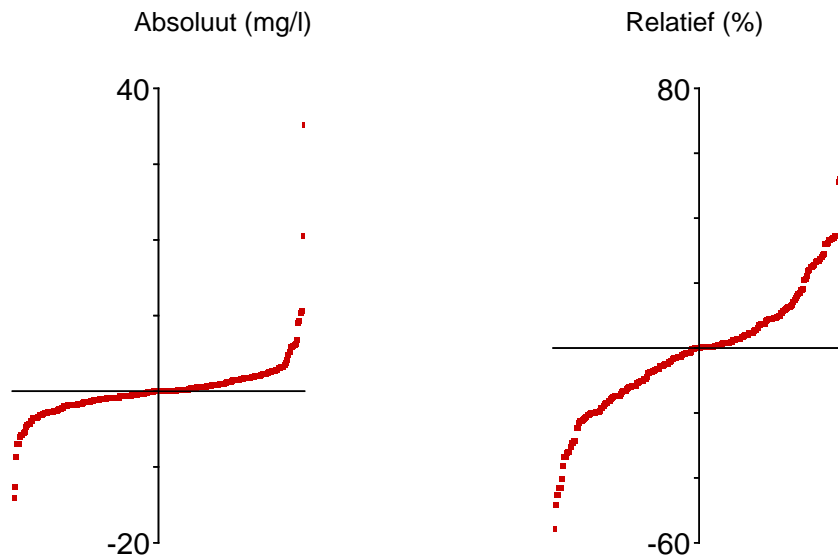


Magnesium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

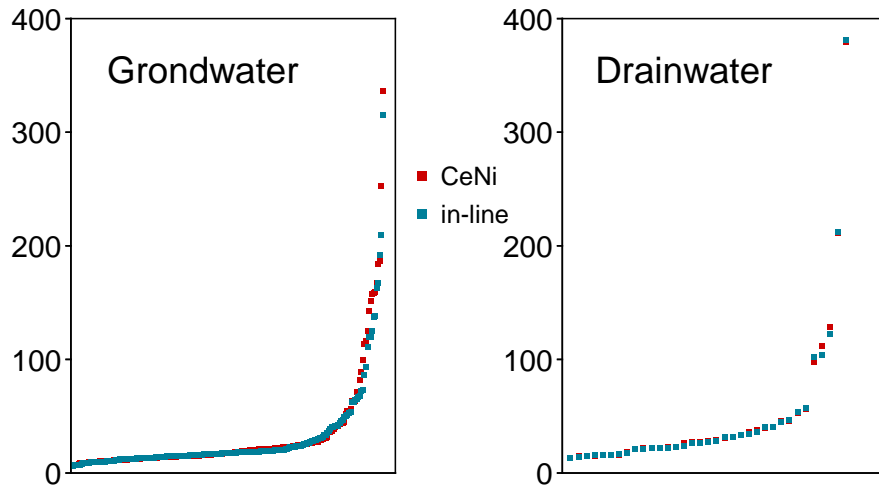


Gesorteerde verschillen

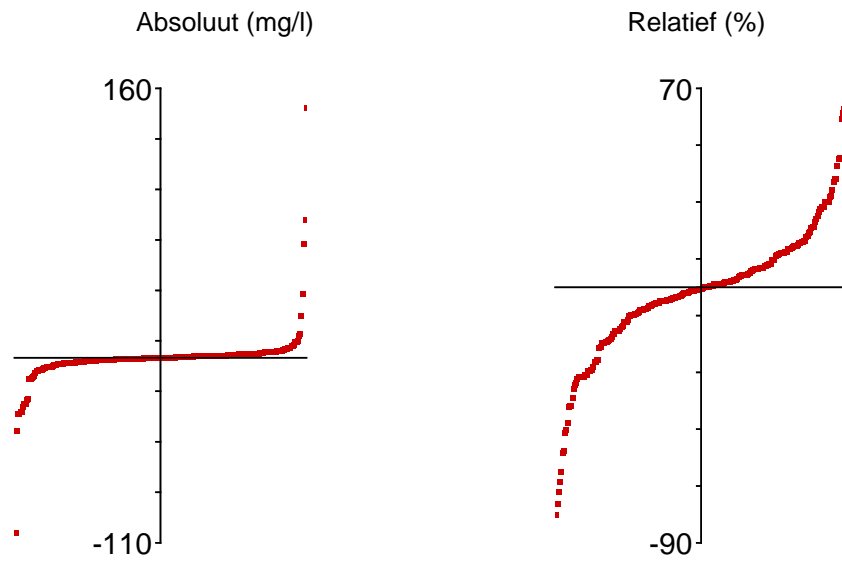


Natrium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

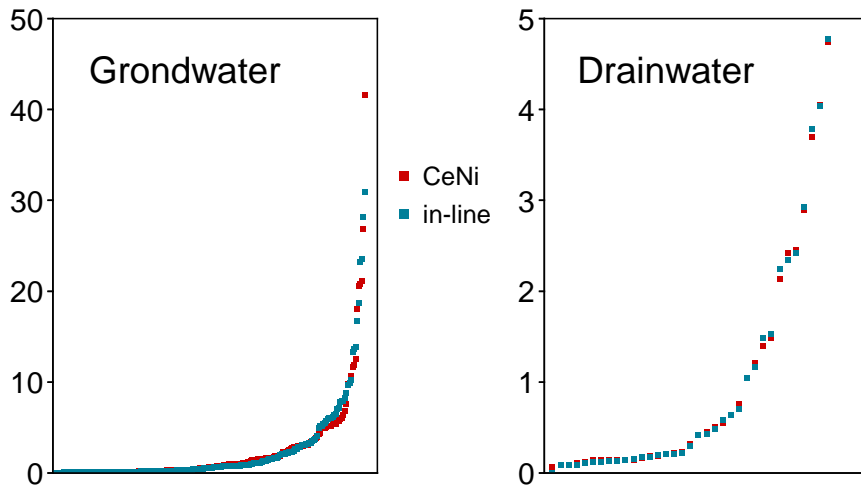


Gesorteerde verschillen

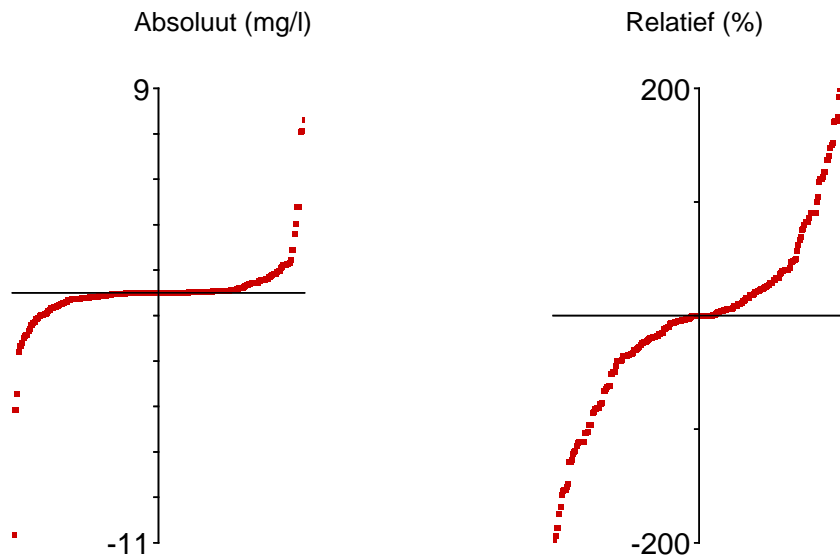


Ammonium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

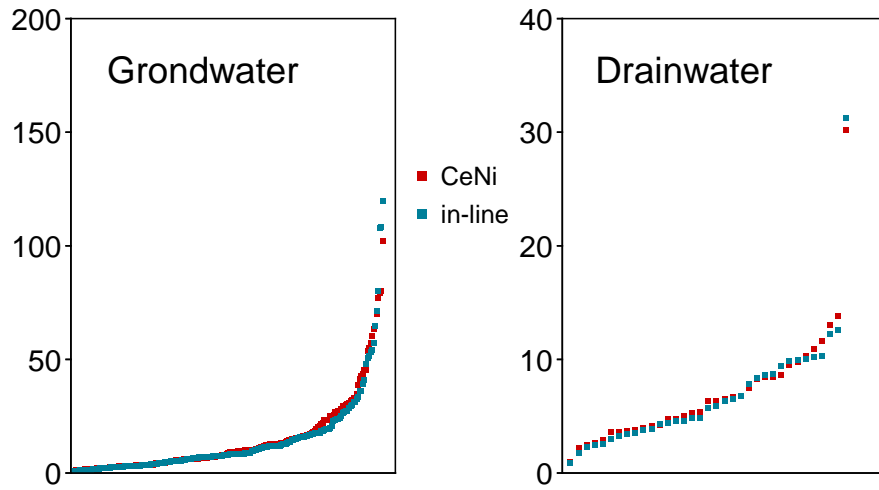


Gesorteerde verschillen

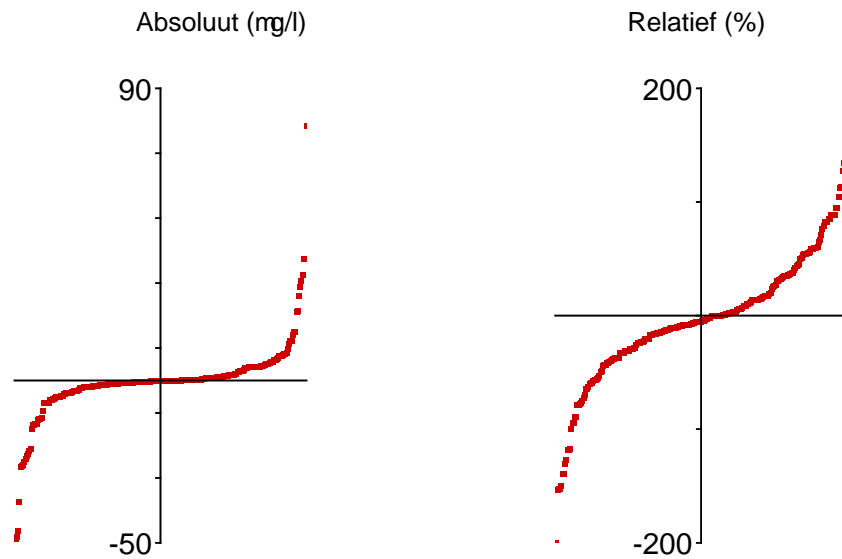


Nikkel

Gesorteerde concentraties (mg/l)

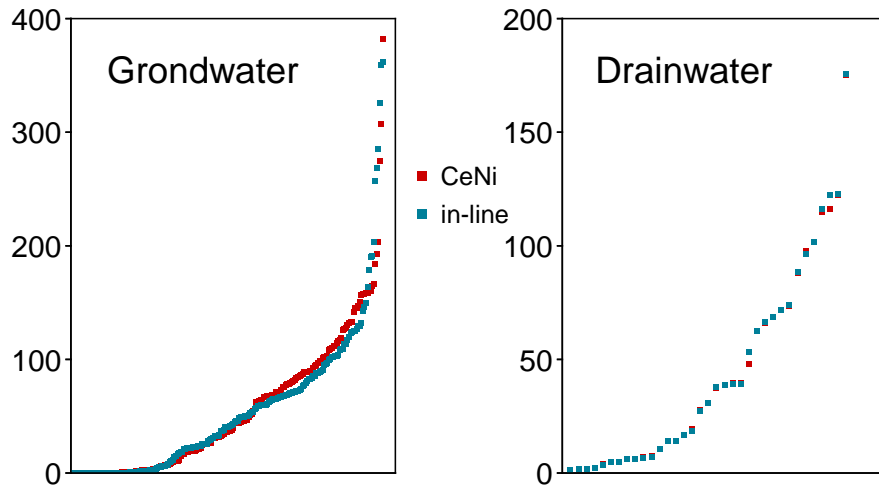


Gesorteerde verschillen

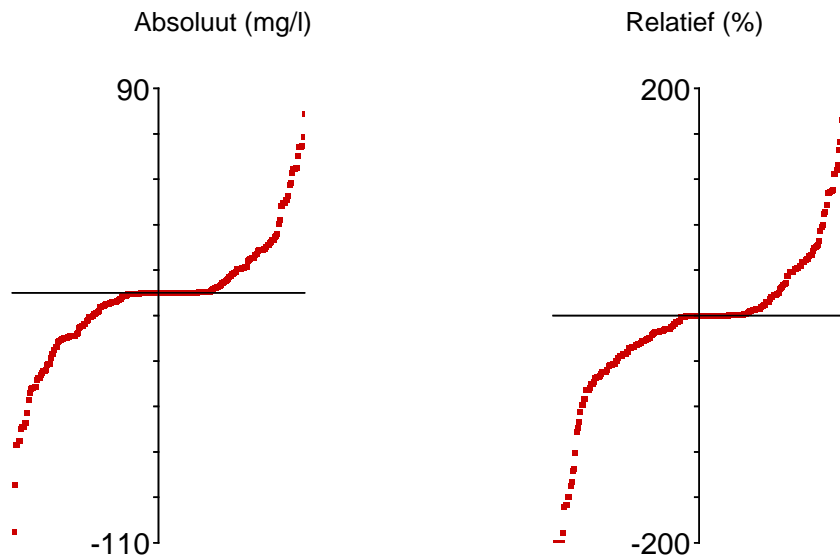


Nitraat

Gesorteerde concentraties (mg/l)

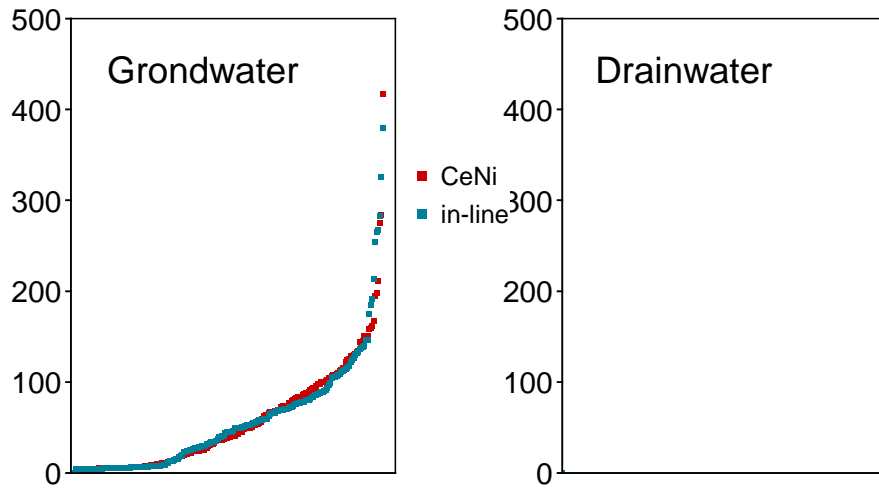


Gesorteerde verschillen

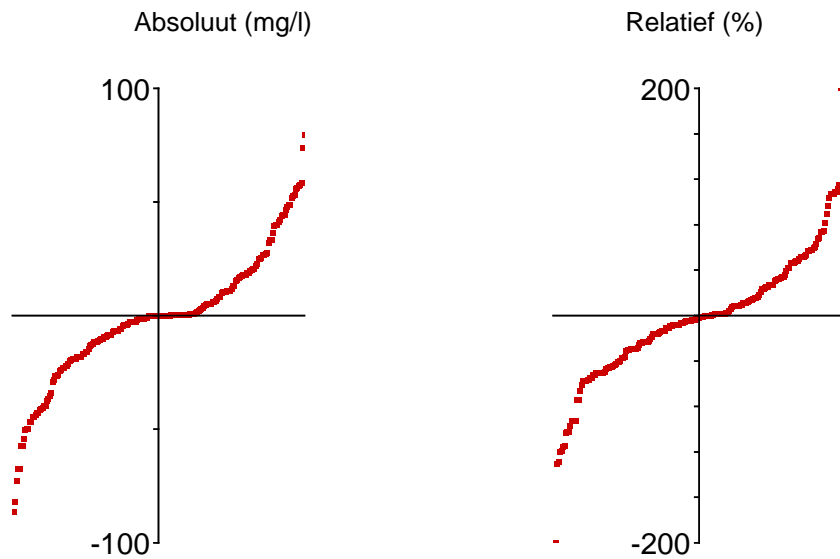


Nitraat veldbepaling

Gesorteerde concentraties (mg/l)

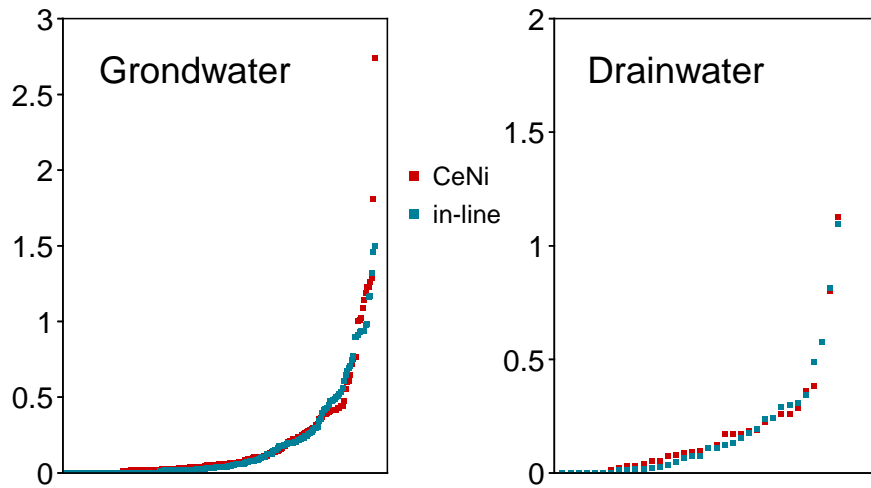


Gesorteerde verschillen

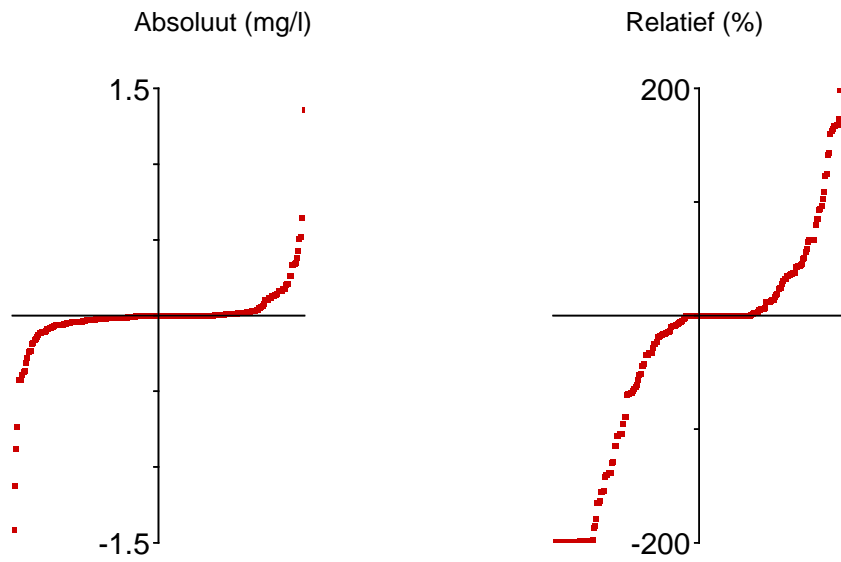


Ortho-fosfaat-P

Gesorteerde concentraties (mg/l)

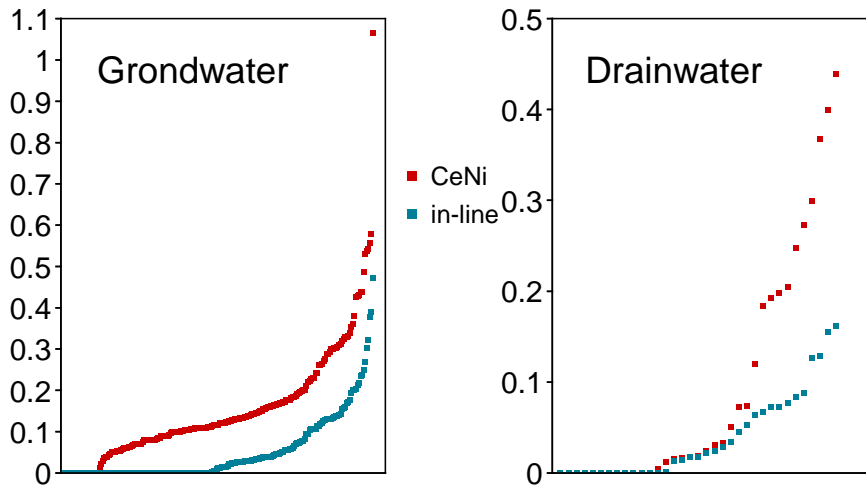


Gesorteerde verschillen

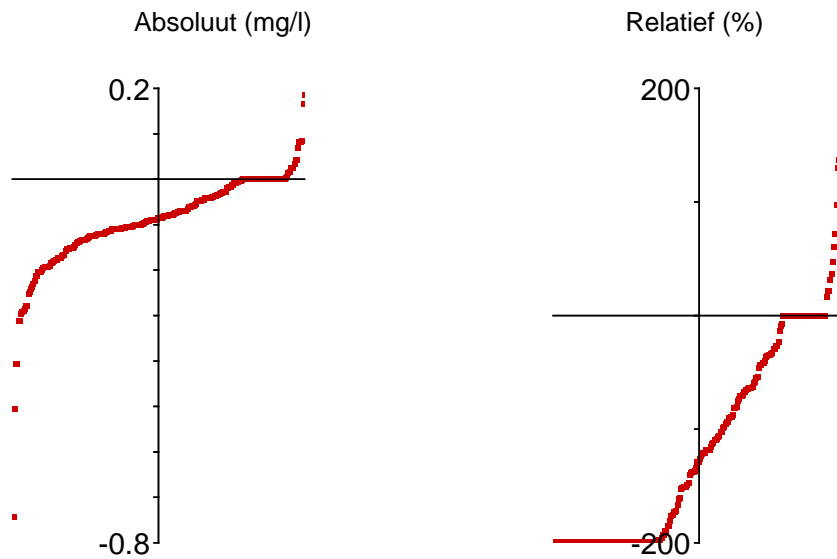


Organisch-fosfaat-P

Gesorteerde concentraties (mg/l)

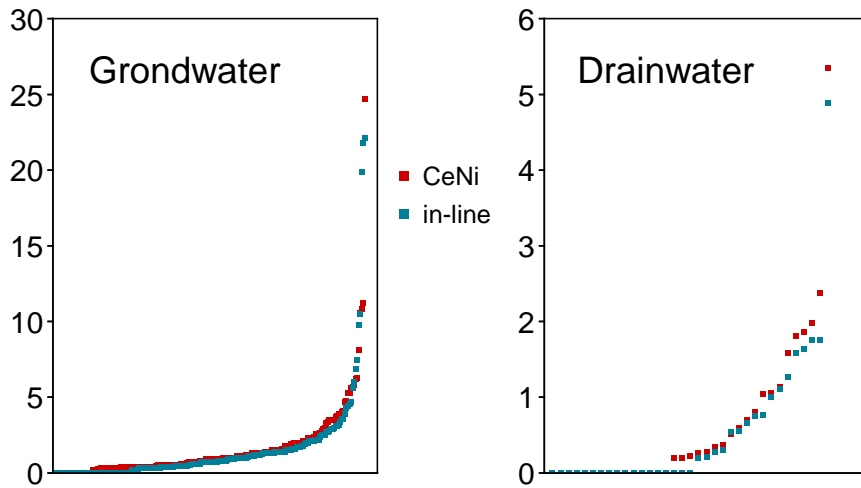


Gesorteerde verschillen

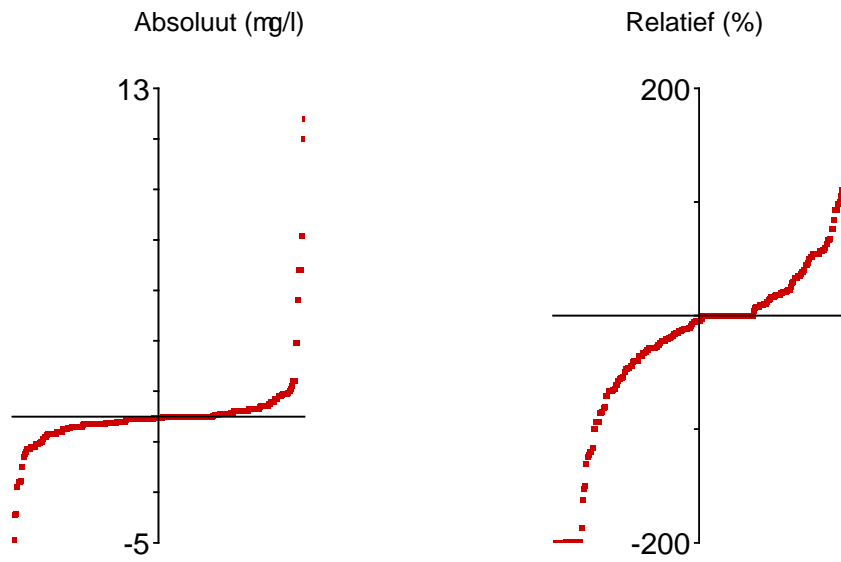


Lood

Gesorteerde concentraties (mg/l)

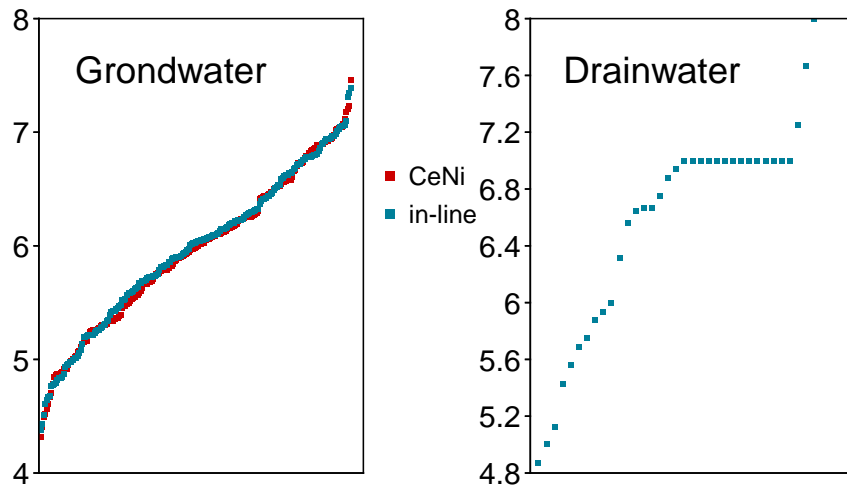


Gesorteerde verschillen

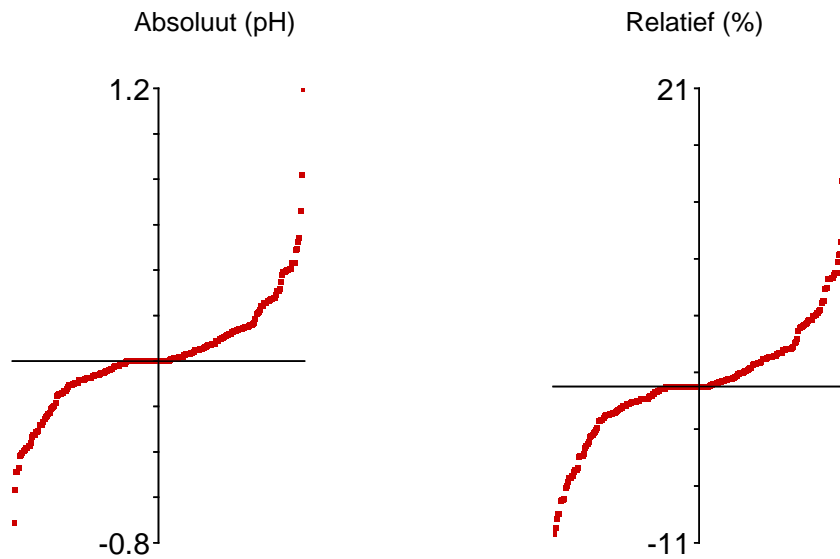


Zuurgraad

Gesorteerde concentraties (pH)

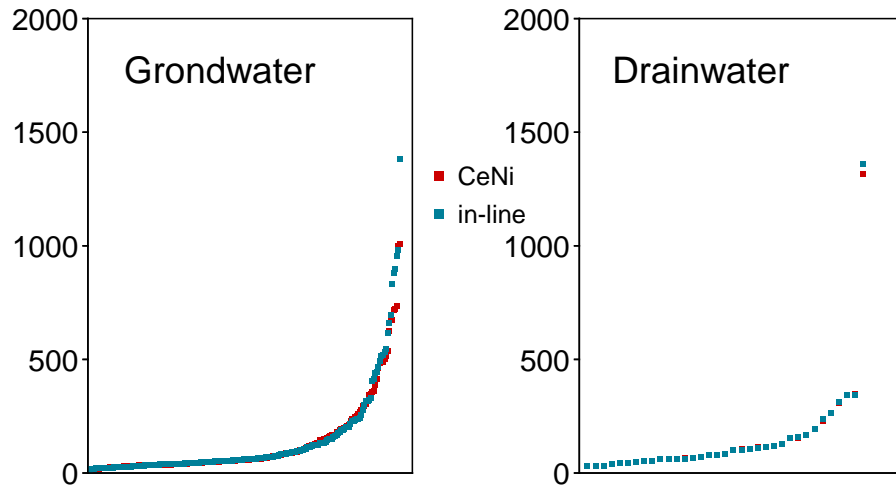


Gesorteerde verschillen

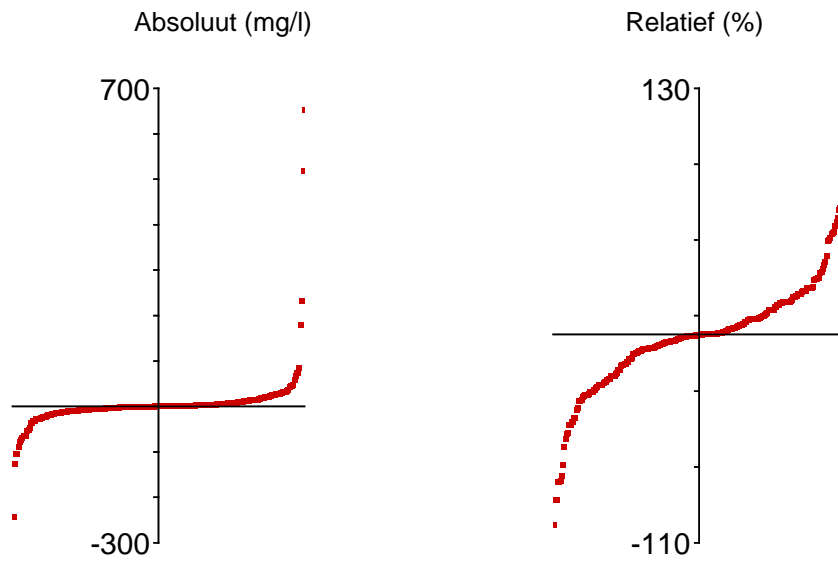


Sulfaat

Gesorteerde concentraties (mg/l)

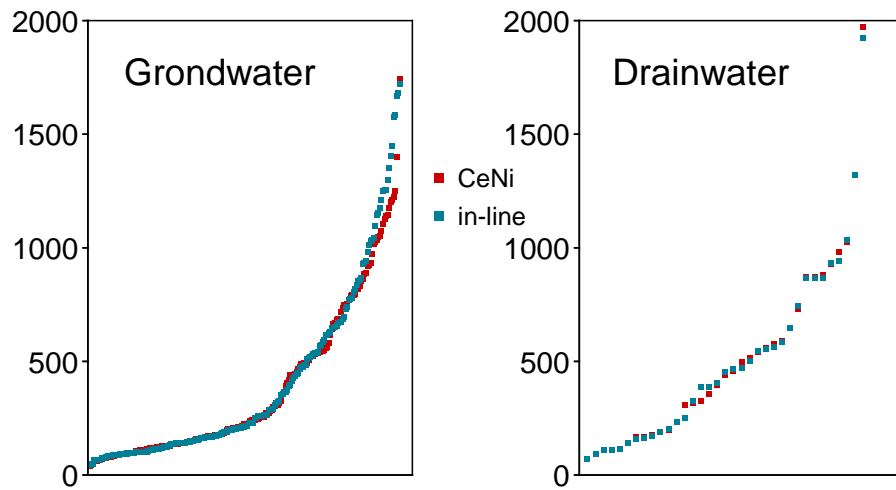


Gesorteerde verschillen

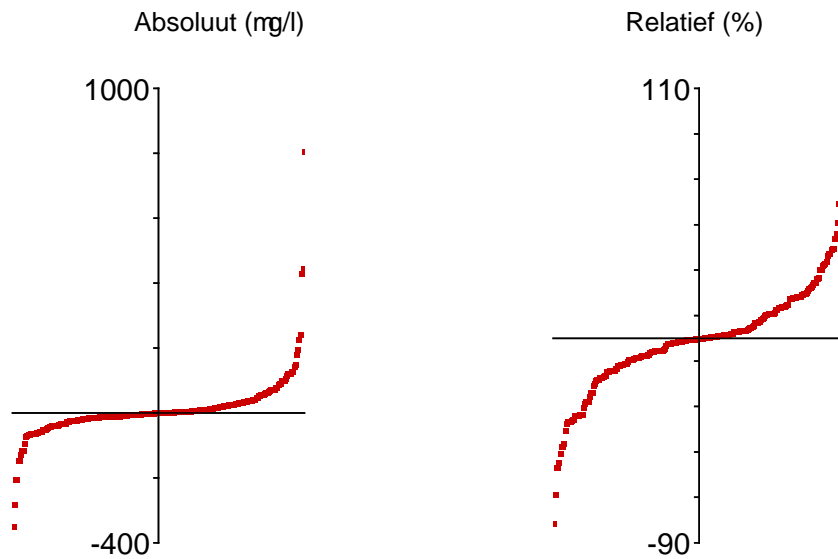


Strontium

Gesorteerde concentraties (mg/l)

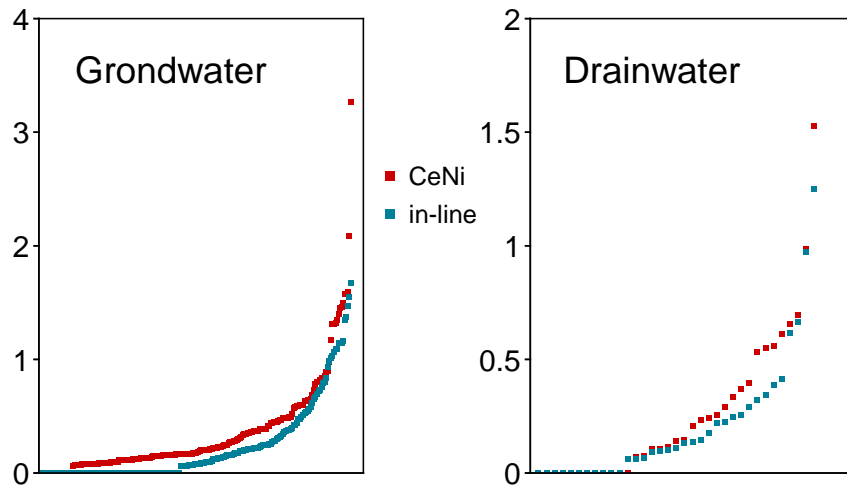


Gesorteerde verschillen

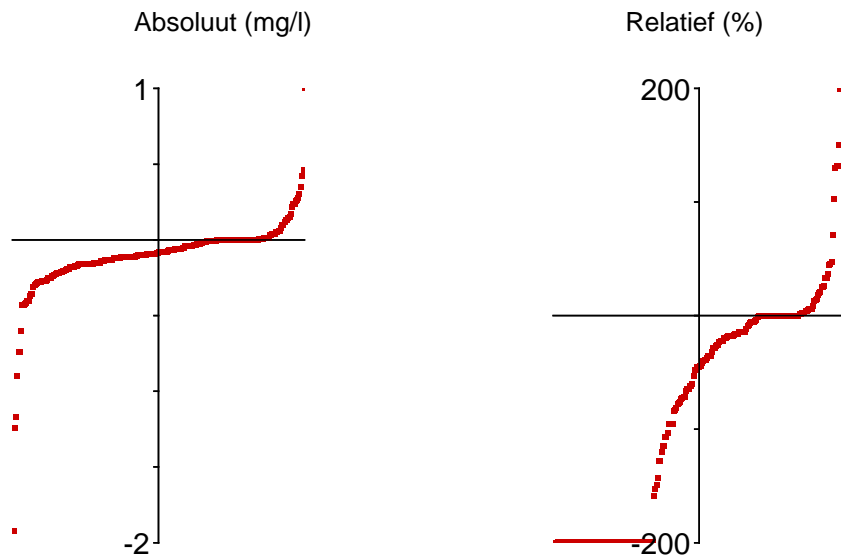


Totaal-fosfaat-P

Gesorteerde concentraties (mg/l)

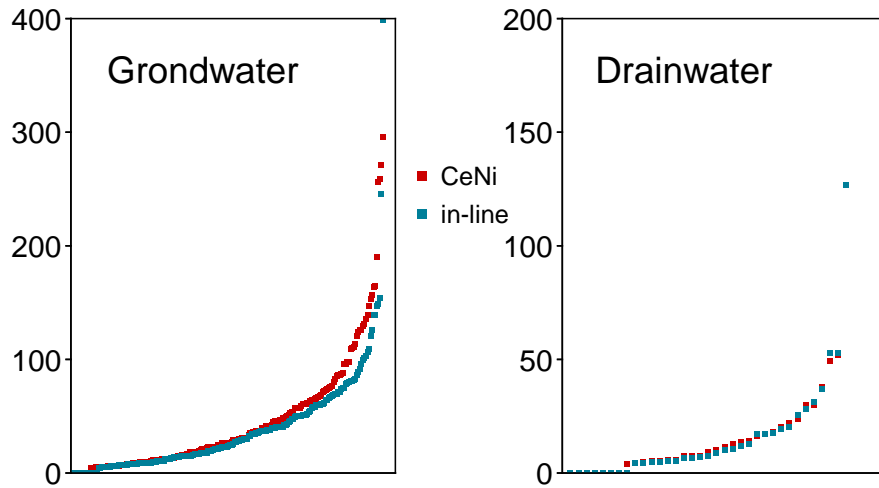


Gesorteerde verschillen

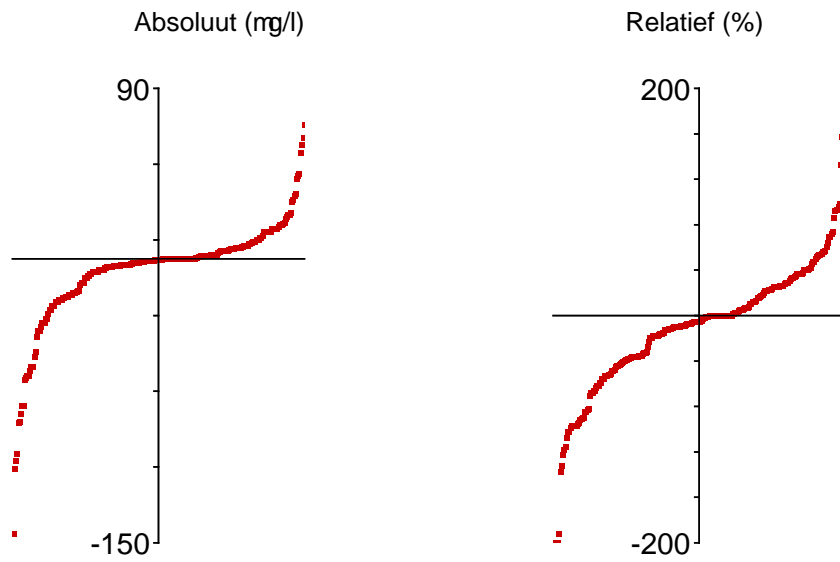


Zink

Gesorteerde concentraties (mg/l)



Gesorteerde verschillen





.....
L.J.M. Boumans et al.
.....

RIVM Rapport 2015-0033

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

juni 2016