

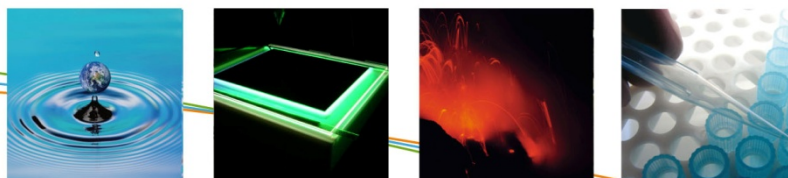
Eindrapport

Houdbaarheid van bodemmonsters voor de bepaling van nitraatresidu

C. Vanhoof, J. De Wit, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Landmaatschappij
2010/MANT/R/69

December 2010



VITO NV

Boeretang 200 – 2400 MOL – BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 – Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be – www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 435-4508191-02 KBC (Brussel)
BE32 4354 5081 9102 (IBAN) KREDBEBB (BIC)

Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

SAMENVATTING

Voor de bepaling van het nitraatresidu in veldvochtige bodem conform BAM/deel 1/04 wordt vooropgesteld dat de analyses worden uitgevoerd binnen 24 uur na staalname of de monsters worden binnen de 24 uur ingevroren.

In de Internationale normmethode ISO 14256 aangaande de bepaling van nitraat in bodemmonsters, staat vermeld dat indien de monsters geanalyseerd worden binnen 3 dagen na staalname, deze koel moeten bewaard worden bij 4°C. Anders moet het monster worden ingevroren bij -20°C en kan het gedurende enkele weken bewaard worden zonder significante wijzigingen in het gehalte aan minerale N.

Gezien er wordt naar gestreefd om de Internationale normmethoden maximaal te implementeren in het BAM compendium, werd door de Vlaamse Landmaatschappij (VLM) aan VITO gevraagd na te gaan in hoeverre de bodemmonsters gedurende 3 dagen bij 4°C bewaard kunnen worden vooraleer de analyse op te starten.

Samengevat kan men stellen dat de veldvochtige bodemmonsters bij voorkeur zo snel mogelijk (binnen 24 uur) geanalyseerd worden. Analyses binnen 24 uur resulteren in de meest 'juiste' resultaten. Bewaring bij 4°C gedurende 3 dagen is mogelijk, maar kan resulteren in verschillen in vergelijking met analyses uitgevoerd binnen 24 uur. Voornamelijk bij actieve bodems kunnen er significante verschillen optreden. Bij de analyses in het kader van de nitraat residu bepaling kan er van uitgegaan worden dat dit fenomeen minder voorkomt.

Alternatief kunnen bodemmonsters worden ingevroren binnen de 24 uur na staalname. Enkel voor de bewaring van kleimonsters is invriezen de minst interessantste keuze en geniet bewaring bij 4°C de voorkeur.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Bemonstering en meting	3
2.1. <i>Bemonstering van de bodemstalen</i>	3
2.2. <i>Monstervoorbehandeling en analyse</i>	4
HOOFDSTUK 3. Resultaten en bespreking	6
3.1. <i>Toelichting codering monsters</i>	6
3.2. <i>Resultaten duplo analyses</i>	6
3.3. <i>Invloed van de bewaring bij 4°C en het invriezen op het vochtgehalte</i>	8
3.4. <i>Invloed van bewaring bij 4°C en invriezen op het nitraatgehalte</i>	8
3.5. <i>Vergelijking data mei 2010 en november 2008</i>	14
HOOFDSTUK 4. Besluit	16
Literatuurlijst	17

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Informatie bemestingbemonsterde weilanden en akkers	3
Tabel 2 Resultaten duplo metingen van het vochtgehalte	6
Tabel 3 Resultaten duplo metingen van het nitraat gehalte	7
Tabel 4 Invloed van de bewaring op het vochtgehalte	8
Tabel 5 Nitraatgehalten in functie van de bewaringscondities	9
Tabel 6 Invloed bewaring in diepvries op het nitraatgehalten- periode nov 2008 -mei 2010	14

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave analysetraject _____	4
Figuur 2 Invloed van bewaring bij 4°C ifv tijd op het nitraatgehalte _____	10
Figuur 3 Invloed van bewaring in diepvries versus analyse binnen 24 uur op het nitraatgehalte__	12
Figuur 4 Nitraatgehalte in functie van de houdbaarheid _____	13
Figuur 5 Invloed van bewaring in diepvries op het nitraatgehalte – data nov2008 vs mei 2010 __	15

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Voor de bepaling van het nitraatresidu in veldvochtige bodem worden conform BAM/deel 1/04 de analyses binnen 24 uur na staalname opgestart ofwel ingevroren. In de Internationale normmethode ISO 14256-2^{1,2} staat vermeld dat indien de monsters geanalyseerd worden binnen 3 dagen na staalname, deze koel mogen bewaard worden bij 4°C. Anders moet het monster worden ingevroren bij -20°C en kan het gedurende enkele weken bewaard worden zonder significante wijzigingen in het gehalte aan minerale N. Door de Vlaamse Landmaatschappij (VLM) werd aan VITO gevraagd na te gaan in hoeverre de bodemmonsters gedurende 3 dagen bij 4°C bewaard kunnen worden vooraleer de analyse op te starten.

Om antwoord te kunnen bieden op deze vraag werd volgende proefopzet uitgewerkt. Bodembemonsteringen werden uitgevoerd op 10 percelen met verschillende texturen (5 weilanden en 5 akkerlanden). Tijdens de bemonstering werd op een klein deel van het veld de bemonstering (bodemiaag 0-30 cm, boor 20 mm, 15 deelsteken) uitgevoerd om de heterogeniteit van het gecollecteerde monster te beperken. De 15 deelsteken werden in een 1 plastic zak gedaan, gecompacteerd (lucht uitsluiten), gesloten en als dusdanig naar het labo gebracht (dag 0). Op elk veld werd een duplo bemonstering uitgevoerd zodat 20 monsters ter beschikking zijn voor de vergelijkende analyses.

In het labo (dag 1) werd het monster zo goed mogelijk gehomogeniseerd in de gesloten plastic zak (invloed van lucht zo veel mogelijk uitsluiten).

Van dit gehomogeniseerd monster werden verschillende deelmonsters genomen:

- Op dag 1 een deelmonster voor de (directe) analyse;
- Op dag 1 een deelmonster voor bewaring in diepvries (analyse na 3 weken);
- Op dag 2 2 deelmonsters waarvan 1 deelmonster wordt geanalyseerd en een 2^{de} deelmonster in diepvries wordt bewaard (analyse na 3 weken);
- Op dag 3 een deelmonster voor analyse.

Op deze manier werden analyseresultaten bekomen na 24 uur, 48 uur en 72 uur (uiterste) en na diepvries (ingevroren op dag 1 (binnen 24 uur) enerzijds en op dag 2 (binnen 48 uur) anderzijds). De deelmonsters werden samengesteld uit verschillende kleine steken genomen in de plastic zak. Tussentijds werden de bodemmonsters steeds bewaard bij 4°C in de koelkast

De bodemmonsters werden geanalyseerd conform het compendium (BAM) met de doorstroomanalysetechniek. Gezien de bijdrage van nitriet verwaarloosbaar is, werd enkel de TON (NO₃+NO₂) bepaling uitgevoerd.

HOOFDSTUK 2. BEMONSTERING EN METING

2.1. BEMONSTERING VAN DE BODEMSTALEN

Op 10 verschillende percelen, 5 graslanden en 5 akkerlanden, werden bemonsteringen uitgevoerd van de bodemlaag 0-30 cm. Voor de selectie van de lokaties werden verschillende bodemtexturen weerhouden. De percelen welke bemonsterd werden voor de studie 'Invloed van de boordiameter en de monstervoorbehandeling van nitraat in bodem' werden hiervoor geselecteerd³. De bemonstering werd door een VITO monsternemer uitgevoerd op 19 en 20 april 2010.

Op volgende lokaties werden bodemmonsters gecollecteerd:

- Meise (weiland en akkerland): zandleemstreek (dichtheid: 1450 kg/m³)
- Koksijde (weiland en akkerland): polders (dichtheid: 1250 kg/m³)
- Bornem (weiland en akkerland): Vlaamse zandstreek (dichtheid: 1250 kg/m³)
- Poppel (weiland en akkerland): Kempen (dichtheid: 1250 kg/m³)
- Bierbeek: weiland: leem – akkerland: zandleem (dichtheid: 1450 kg/m³)

De gegevens omtrent de bemesting van de bemonsterde weilanden en akkers is gegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Informatie bemestingbemonsterde weilanden en akkers

Plaats	Aard perceel	Info	Bemonstering
Koksijde	akker	bemesting in februari	19/04/2010
	weide	geen bemesting	19/04/2010
Poppel	akker	dit jaar nog niet bemest	19/04/2010
	weide	bemesting in maart	19/04/2010
Bierbeek	akker	bemesting van vloeibare stikstof begin maart	20/04/2010
	weide	geen bemesting	20/04/2010
Meise	akker	recent bemest (2-tal weken geleden)	20/04/2010
	weide	recent bemest (2-tal weken geleden)	20/04/2010
Bornem	akker	bemesting in maart	20/04/2010
	weide	geen bemesting	20/04/2010

Tijdens de bemonstering werd een klein deel van het veld bemonsterd om de heterogeniteit van het gecollecteerde monster te beperken. In deze studie is het niet noodzakelijk om een representatief getal van het perceel te bekomen, maar wel om de houdbaarheid van het bodemmonster te onderzoeken. Voor deze studie werd enkel bodemlaag 0-30 cm bemonsterd en dit met een boor met binnendiameter van 20 mm. Per veld werden 15 deelsteken genomen. De 15 deelsteken werden in een plastic zak gedaan, gecompacteerd (lucht uitsluiten), gesloten en als dusdanig gekoeld naar het labo gebracht (dag 0). Op elk veld werd een duplo bemonstering uitgevoerd zodat 20 monsters ter beschikking waren voor de vergelijkende analyses.

2.2. MONSTERVERORBEHANDELING EN ANALYSE

In het labo (dag 1) werd het monster zo goed mogelijk gehomogeniseerd in de gesloten plastic zak (invloed van lucht zo veel mogelijk uitsluiten). De kleimonsters werden manueel gebroken/gekneed. In alle gevallen werd het monster niet uit de plastic zak gehaald.

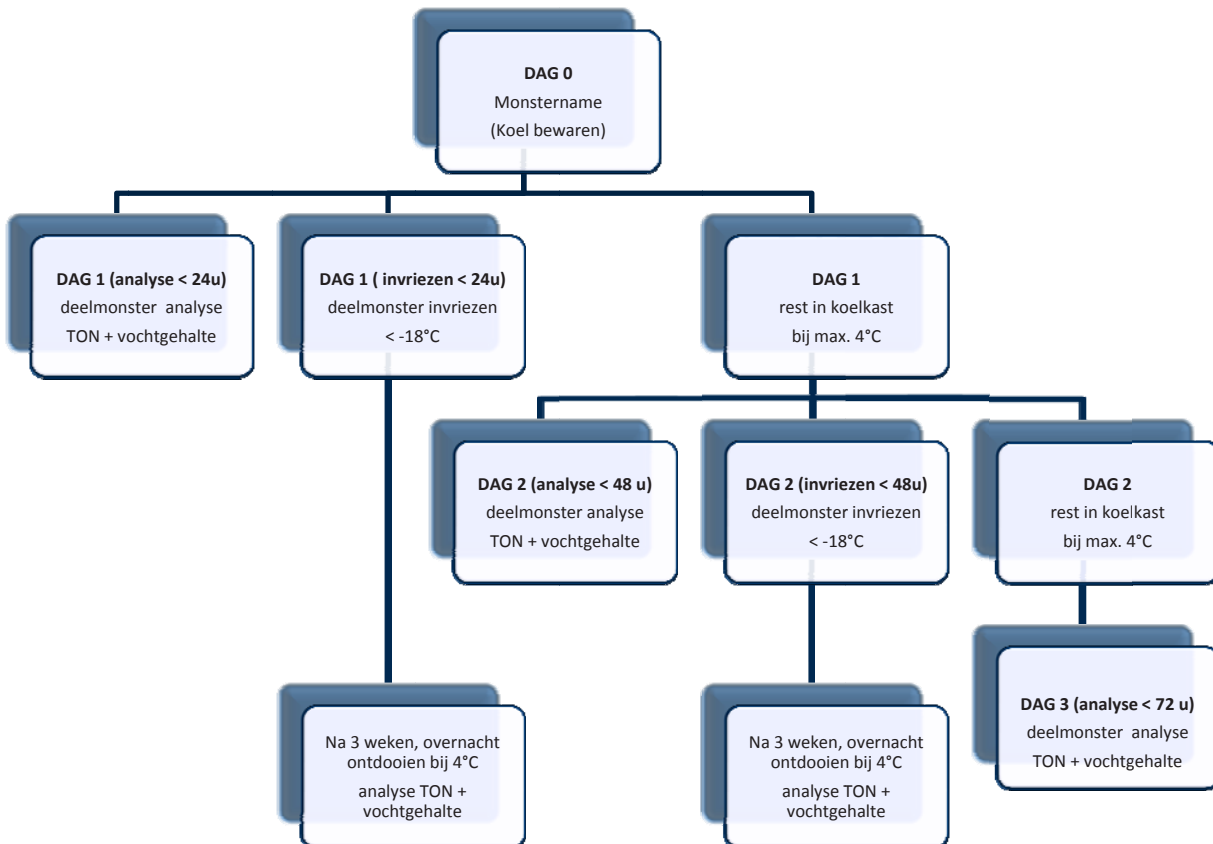
Van dit gehomogeniseerd monster werden verschillende deelmonsters genomen:

- Op dag 1 een deelmonster voor de (directe) analyse;
- Op dag 1 een deelmonster voor bewaring in diepvries (analyse na 3 weken);
- Op dag 2 2 deelmonsters waarvan 1 deelmonster werd geanalyseerd en een 2de deelmonster in diepvries werd bewaard (analyse na 3 weken),
- Op dag 3 een deelmonster voor analyse.

Na invriezen werden de monsters, voorafgaandelijk aan de analyse, overnacht ontdooid bij 4°C en de extracties werden 's morgens opgestart.

Op deze manier werden data bekomen van koel bewaren (4°C) na 24 uur, 48 uur en 72 uur (uiterste) en na diepvries (ingevroren binnen 24 uur enerzijds en binnen 48 uur anderzijds). De deelmonsters bestonden uit verschillende kleine steken genomen in de plastic zak. Tussentijds werden de bodemonsters bewaard bij 4°C in de koelkast.

De bodemonsters werden geanalyseerd conform het compendium (BAM) met de doorstroomanalysetechniek. Gezien de bijdrage van nitriet verwaarloosbaar is, werd enkel de TON (NO₃+NO₂) bepaling uitgevoerd. In Figuur 1 is schematisch het analysetraject weergegeven.



Figuur 1 Schematische weergave analysetraject

Voorafgaandelijk aan de analyse werden de bodemmonsters geëxtraheerd met 1M KCl. Bij de extractie werd aan 40 g veldvochtig monster 200 ml 1 M KCl toegevoegd. Aansluitend werd gedurende 1 uur de oplossing geschud op een schudtafel en vervolgens gefiltreerd over een zwartbandfilter die vooraf werd gespoeld met 10 ml 1M KCl. De eerste 10 ml van het extract werden verwijderd. Het extract werd vervolgens geanalyseerd t.o.v. een ijking uitgevoerd met 1M KCl. Verdunningen werden steeds aangemaakt in 1M KCl.

Het nitraatgehalte werd spectrofotometrisch bepaald met een doorstroomanalysesysteem.

Bij elke meetreeks werd eveneens een blanco (1M KCl oplossing die volledige extractie- en analysecyclus heeft doorlopen), een duplo bodemmonster uit eenzelfde recipiënt en een referentiestaal (bodemmonster uit ringtest 05.2008) gemeten.

HOOFDSTUK 3. RESULTATEN EN BESPREKING

3.1. TOELICHTING CODERING MONSTERS

Op basis van het vooropgestelde schema werden 5 reeksen van 20 bodemonsters geëxtraheerd en geanalyseerd op volgende tijdstippen:

- 1 dag na staalname (binnen 24 uur) met bewaring bij 4°C (koel 4°C < 24u);
- 2 dagen na staalname (binnen 48 uur) met bewaring bij 4°C (koel 4°C < 48u);
- 3 dagen na staalname (binnen 72 uur) met bewaring bij 4°C (koel 4°C < 72u);
- 3 weken na staalname met bewaring in diepvries, invriezen 1 dag (binnen 24 uur) na staalname (diepvries < 24u);
- 3 weken na staalname met bewaring in diepvries en ontdooien bij 4°C overnacht, invriezen 2 dagen (binnen 48 uur) na staalname (diepvries < 48u).

De codering van de geanalyseerde monsters is als volgt:

- K1, K2, K3, D1, D2: koelkast bewaren (K) of diepvries bewaren (D); analyse 1 dag na staalname (binnen 24 uur, K1), 2 dagen na staalname (binnen 48 uur, K2) en 3 dagen na staalname (binnen 72 uur, K3), invriezen dag 1(D1), invriezen dag 2 (D2);
- Vermelding van locatie;
- W1, W2, A1, A2: weiland (W) of akkerland (A), 1^{ste} en 2^{de} bemonstering.

Bv. K1: Koksijde W1, D1: Meise: A2

3.2. RESULTATEN DUPLO ANALYSEN

Bij de uitgevoerde analyses werden er diverse duplo analyses uitgevoerd zowel voor de bepaling van het nitraatgehalte (inclusief extractie) als van het vochtgehalte. De duplo monsters zijn willekeurig gekozen over de verschillende locaties heen. In totaal werden 18 duplo analyses uitgevoerd waarvan de variatiecoëfficiënt CV_R als volgt werd berekend.

$$CV_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

In Tabel 2 zijn de resultaten weergegeven van de duplo bepalingen van het vochtgehalte. Een variatiecoëfficiënt van 2.8% werd bekomen.

Tabel 2 Resultaten duplo metingen van het vochtgehalte

Monster	% vocht op droog monster 1	% vocht op droog monster 2	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$
K1 : Koksijde W1	26,6	25,2	0,06
K1 : Poppel W2	10,5	10,6	-0,01

Monster	% vocht op droog monster 1	% vocht op droog monster 2	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{\text{gem}}$
K1 : Meise A1	18,1	18,0	0,01
K1: Bornem W2	24,7	23,6	0,05
K2 : Koksijde W2	26,5	23,9	0,10
K2 : Poppel A1	13,7	13,4	0,02
K2 : Bierbeek W1	32,4	32,0	0,01
K2 : Bornem A2	13,8	13,8	0,00
K3 : Koksijde A1	24,3	25,2	-0,04
K3 : Poppel A1	13,7	13,1	0,04
K3 : Meise A2	18,5	18,5	0,00
K3 : Bornem A1	13,7	13,8	-0,01
D1 : Koksijde W2	28,5	26,5	0,07
D1 : Poppel A2	14,0	14,5	-0,04
D1 : Meise W2	25,3	26,0	-0,03
D2 : Poppel W1	10,6	10,7	-0,01
D2 : Bierbeek A1	19,9	19,9	0,00

$CV_R(\text{totaal})$ 2,8%

In Tabel 3 zijn de duplo resultaten weergegeven van de nitraatmetingen (inclusief extractie). Een variatiecoëfficiënt van 7.9% werd bekomen.

Tabel 3 Resultaten duplo metingen van het nitraat gehalte

Monster	(meting 1) kg NO ₃ -N /ha	(meting 2) kg NO ₃ -N /ha	$(X_{i,1}-X_{i,2})/ X_{\text{gem}}$
K1 : Koksijde W1	22,2	22,6	-0,01
K1 : Poppel W2	14,9	15,4	-0,04
K1 : Meise A1	20,9	24,0	-0,14
K1: Bornem W2	2,8	2,6	0,04
K2 : Koksijde W2	25,2	29,0	-0,14
K2 : Poppel A1	12,5	12,6	-0,01
K2 : Bierbeek W1	12,1	9,4	0,25
K2 : Bornem A2	14,4	14,9	-0,03
K3 : Koksijde A1	19,4	21,2	-0,09
K3 : Poppel A1	13,8	14,1	-0,02
K3 : Meise A2	36,2	38,0	-0,05
K3 : Bornem A1	15,4	15,6	-0,01
D1 : Koksijde W2	42,2	42,3	0,00
D1 : Poppel A2	11,2	11,2	0,00
D1 : Meise W2	25,7	28,6	-0,11
D2 : Poppel W1	26,4	21,9	0,18
D2 : Bierbeek A1	20,9	24,9	-0,18
D2 : Bornem W2	10,4	8,7	0,18

$CV_R(\text{totaal})$ 7,9%

Uit deze resultaten kan men afleiden dat de analyses van beide parameters met voldoende betrouwbaarheid zijn uitgevoerd.

3.3. INVLOED VAN DE BEWARING BIJ 4°C EN HET INVRIEZEN OP HET VOCHTGEHALTE

Op alle gecollecteerde deelmonsters werd telkens het vochtgehalte bepaald. In Tabel 4 zijn de % vochtgehalten op droog monster weergegeven voor de verschillende bewaringscondities. Per bemonstering werd de % variatiecoëfficiënt CV_R berekend. Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat de bewaring geen significante invloed heeft op het vochtgehalte.

Tabel 4 Invloed van de bewaring op het vochtgehalte

% vocht op droog monster	Koel 4°C < 24 uur	Koel 4°C < 48 uur	Koel 4°C < 72 uur	Diepvries < 24 uur	Diepvries < 48 uur	% CV_R
Koksijde W1	26,6	24,7	25,5	26,0	27,0	3,6
Koksijde W2	27,2	26,5	25,4	28,5	27,8	4,3
Koksijde A1	24,1	24,4	24,3	25,5	25,3	2,5
Koksijde A2	21,8	22,7	21,6	24,4	23,3	5,0
Poppel W1	10,4	11,0	10,8	11,0	10,6	2,5
Poppel W2	10,5	10,7	10,5	11,1	10,7	2,0
Poppel A1	13,1	13,7	13,7	13,5	13,6	1,9
Poppel A2	13,5	13,9	13,6	14,0	14,0	1,6
Bierbeek W1	31,8	32,4	34,7	33,1	31,9	3,6
Bierbeek W2	32,8	33,3	34,1	32,6	32,0	2,4
Bierbeek A1	19,2	19,5	19,5	19,8	19,9	1,4
Bierbeek A2	16,0	18,0	18,9	18,8	18,7	6,7
Meise W1	24,9	24,5	25,7	25,4	26,0	2,4
Meise W2	26,0	25,2	25,8	25,3	25,0	1,6
Meise A1	18,1	18,2	18,1	17,4	18,4	2,1
Meise A2	17,4	18,3	18,5	18,7	18,3	2,7
Bornem W1	25,8	25,5	25,6	25,9	25,9	0,7
Bornem W2	24,7	23,5	22,9	23,5	23,2	3,0
Bornem A1	14,0	14,2	13,7	14,2	14,0	1,4
Bornem A1	14,0	13,8	14,6	14,3	13,8	2,5

Opmerking: de hoofding van de tabel en de codering van de monsters is toegelicht in § 3.1.

3.4. INVLOED VAN BEWARING BIJ 4°C EN INVRIEZEN OP HET NITRAATGEHALTE

De resultaten van de nitraatgehalten in de bodemmonsters, bewaard onder verschillende condities zijn weergegeven in Tabel 5. De resultaten zijn weergegeven voor de bodemmonsters geanalyseerd op dag 1 na staalname (koel 4°C < 24u), op dag 2 na staalname (koel 4°C < 48u), op dag 3 na staalname (koel 4°C < 72u), ingevroren op dag 1 na staalname en analyse na 3 weken (diepvries < 24u), ingevroren op dag 2 na staalname en analyse na 3 weken (diepvries < 48u).

Voor de verwerking van de resultaten werd de meetwaarde bekomen op dag 1 na staalname (koel 4°C < 24u) als referentiewaarde gehanteerd. Voor de andere bewaringscondities werd voor elk monster het absoluut verschil berekend van het bekomen nitraatgehalte met de referentiewaarde.

Tabel 5 Nitraatgehalten in functie van de bewaringscondities

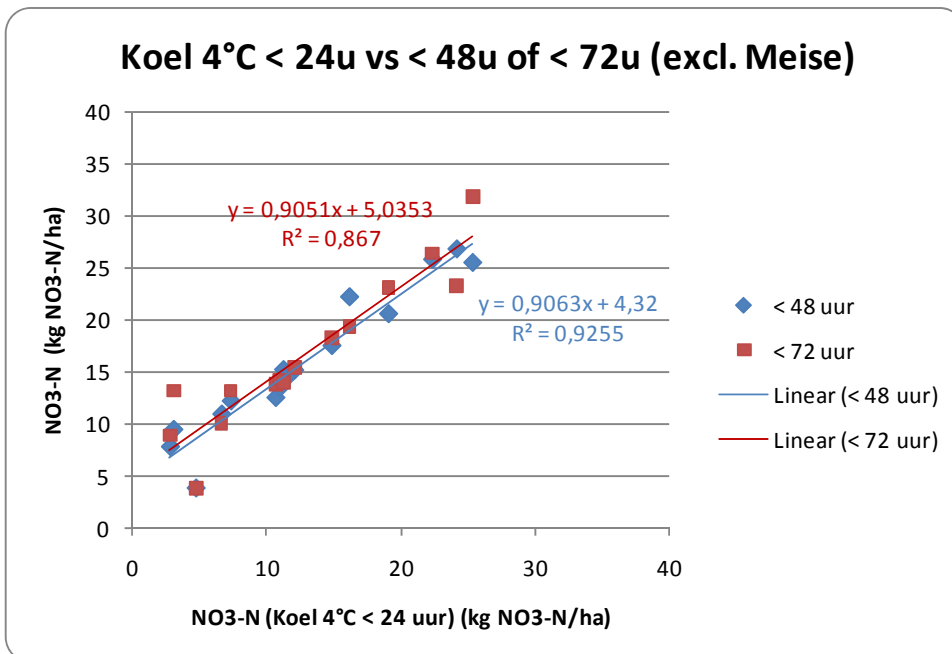
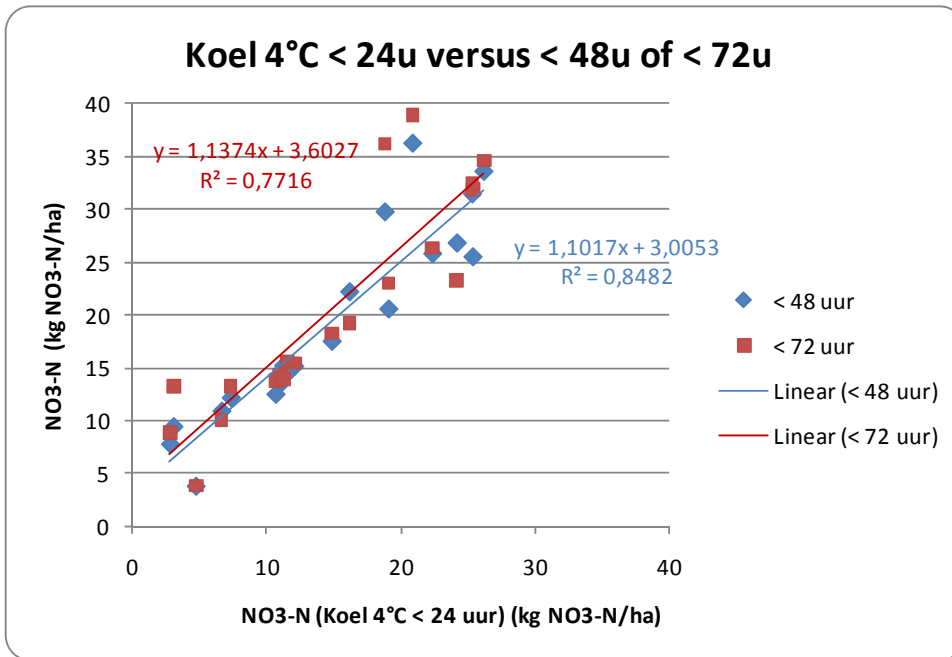
Monster	Koel 4°C <24u kg NO ₃ - N/ha	Koel 4°C <48u kg NO ₃ - N/ha	Koel 4°C <72u kg NO ₃ - N/ha	Diepvries <24u kg NO ₃ - N/ha	Diepvries <28u kg NO ₃ - N/ha	verschil K<48- K<24	verschil K<72- K<24	verschil D<24- K<24	verschil D<48- K<24
KoksijdeW1	22,4	25,8	26,4	37,1	37,7	3,43	4,00	14,7	15,3
KoksijdeW2	25,4	25,5	31,9	42,5	40,6	0,13	6,50	17,2	15,2
Koksijde A1	16,2	22,2	19,3	22,8	21,2	6,03	3,12	6,61	5,00
Koksijde A2	24,2	26,8	23,2	14,6	26,1	2,62	-0,94	-9,61	1,92
Poppel W1	19,1	20,6	23,0	21,7	26,4	1,48	3,94	2,65	7,30
Poppel W2	14,8	17,5	18,2	16,9	19,3	2,65	3,39	2,02	4,44
Poppel A1	10,7	12,5	13,8	10,8	12,7	1,83	3,16	0,12	2,00
Poppel A2	11,0	13,5	14,3	11,2	13,6	2,48	3,29	0,19	2,60
BierbeekW1	7,3	12,1	13,2	11,8	14,9	4,83	5,89	4,44	7,61
BierbeekW2	6,6	10,9	10,1	8,5	12,9	4,27	3,46	1,86	6,31
Bierbeek A1	11,2	15,2	13,9	13,9	20,9	3,95	2,71	2,65	9,68
Bierbeek A2	4,7	3,8	3,9	8,4	8,4	-0,93	-0,83	3,68	3,71
Meise W1	26,2	33,6	34,6	29,2	36,7	7,42	8,45	3,02	10,6
Meise W2	25,3	31,5	32,4	25,7	32,3	6,13	7,09	0,33	6,95
Meise A1	20,9	36,3	39,0	22,6	38,9	15,4	18,1	1,69	18,0
Meise A2	18,8	29,8	36,2	20,9	37,5	11,0	17,4	2,08	18,7
Bornem W1	3,0	9,4	13,2	3,9	12,9	6,38	10,2	0,92	9,90
Bornem W2	2,8	7,7	8,9	2,7	10,4	4,97	6,12	-0,10	7,61
Bornem A1	12,1	15,1	15,4	12,7	15,5	3,07	3,38	0,68	3,44
Bornem A1	11,5	14,4	15,6	11,8	16,8	2,93	4,10	0,31	5,30

Koel bewaren bij 4°C

Bij evaluatie van de resultaten bekomen van de monsters welke bewaard worden bij 4°C, worden er verschillen waargenomen afhankelijk van de bemonsteringslokatie. Voor de meeste bodemmonsters zijn de vastgestelde afwijkingen beperkt, met uitzondering van de bodemmonsters geïncubated in Meise. Bij de bodemmonsters van Meise, koel bewaard bij 4°C, lopen de absolute verschillen tussen analyses binnen de 24 uur en binnen 48 resp. 72 uur op van 6 tot 18 kg NO₃/ha. Bij de bemonstering van de Meise percelen, zowel weiland als akker, was er namelijk recentelijk bemest (\pm 2 weken voor staalname) en is bijgevolg de bodem nog actief. Bij deze actieve bodems is bewaring bij 4°C niet aangewezen omdat daar nog omzettingen kunnen optreden. Echter bij de nitraat residu analyses kunnen we er van uitgaan dat dit fenomeen minder voorkomt.

Bij analyse van actieve bodems bestaat wel de mogelijkheid om de monsters in te vriezen. Invriezen binnen de 24 uur na staalname resulteert in niet significante verschillen met de analyse op veldvochtige monsters uitgevoerd binnen de 24 uur.

In Figuur 2 zijn de vergelijkende analyseresultaten weergegeven voor de bewaring bij 4°C. In de x-as wordt de referentiewaarde weergegeven i.e. koel bewaard bij 4°C en analyse binnen 24 uur. In de y-as zijn de resultaten opgenomen van de analyse uitgevoerd op dag 2 en dag 3 waarbij de monsters telkens werden bewaard bij 4°C. In de bovenste figuur zijn alle data weergegeven en wordt een helling van 1.10 ($R^2 = 0.8482$) bekomen voor de analyses uitgevoerd op dag 2, en een helling van 1.13 ($R^2 = 0.7716$) voor de analyses uitgevoerd op dag 3. Eliminatie van de data van Meise resulteert in een helling van 0.90 voor beide reeksen.



Figuur 2 Invloed van bewaring bij 4°C ifv tijd op het nitraatgehalte

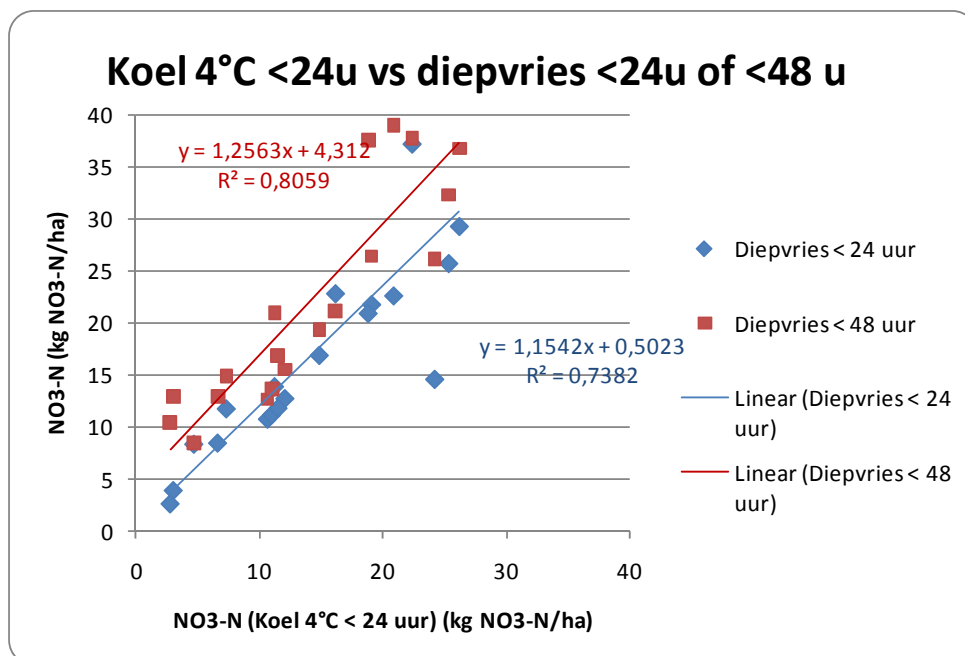
Invriezen van de bodemmonsters

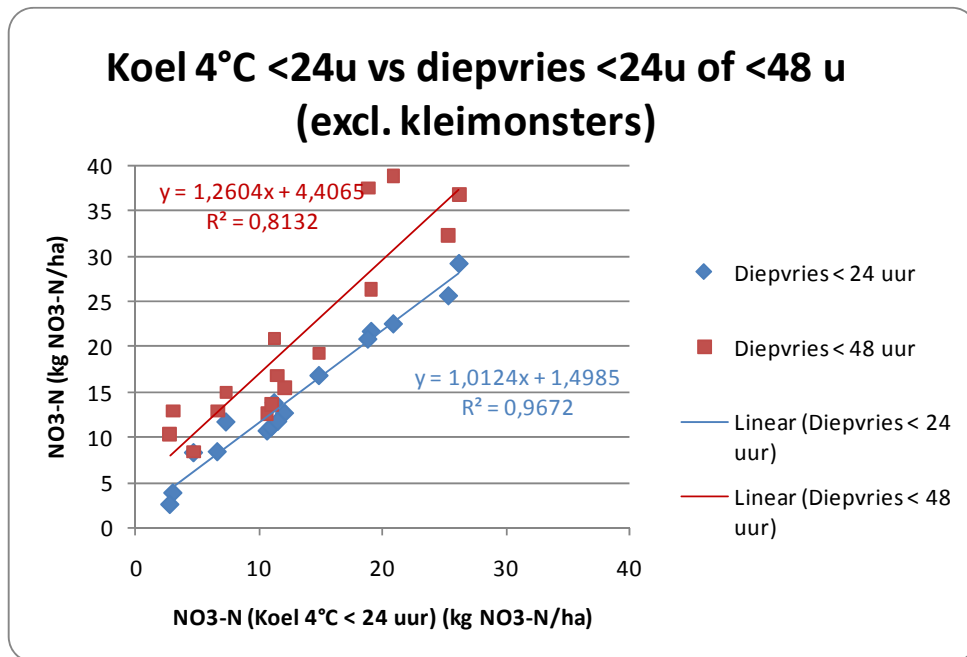
Indien monsters worden ingevroren, geniet invriezen binnen de 24 uur de voorkeur. In Figuur 3 zijn de betreffende nitraatgehalten weergegeven. In de x-as wordt de referentiewaarde (koel bewaard bij 4°C, analyse binnen 24 uur) weergegeven, terwijl in de y-as de meetwaarden na bewaring in diepvries (invriezen op dag 1 of dag 2) worden aangegeven.

In een voorgaande studie³ werd reeds aangetoond dat invriezen binnen 24 uur mogelijk was zonder significante wijzigingen in het nitraatgehalte in vergelijking met gehalten bekomen bij onmiddellijke analyse van het veldvochtige monster. Enkel bij kleimonsters werden beduidende verschillen waargenomen.

Evaluatie van de volledige dataset (bovenste figuur) toont aan dat invriezen op dag 2 resulteert in bijkomende omzetting van de nitraten. De helling wijzigt van 1.15 voor monsters ingevroren binnen de 24 uur naar 1.25 voor monsters ingevroren op dag 2 (binnen 48 uur).

Evaluatie van de dataset zonder de resultaten van de kleimonsters (onderste figuur) toont duidelijk aan dat omzettingen zijn opgetreden indien de monster pas op dag 2 worden ingevroren. De helling wijzigt van 1.01 voor monsters ingevroren binnen de 24 uur naar 1.26 voor monsters ingevroren op dag 2 (binnen 48 uur).





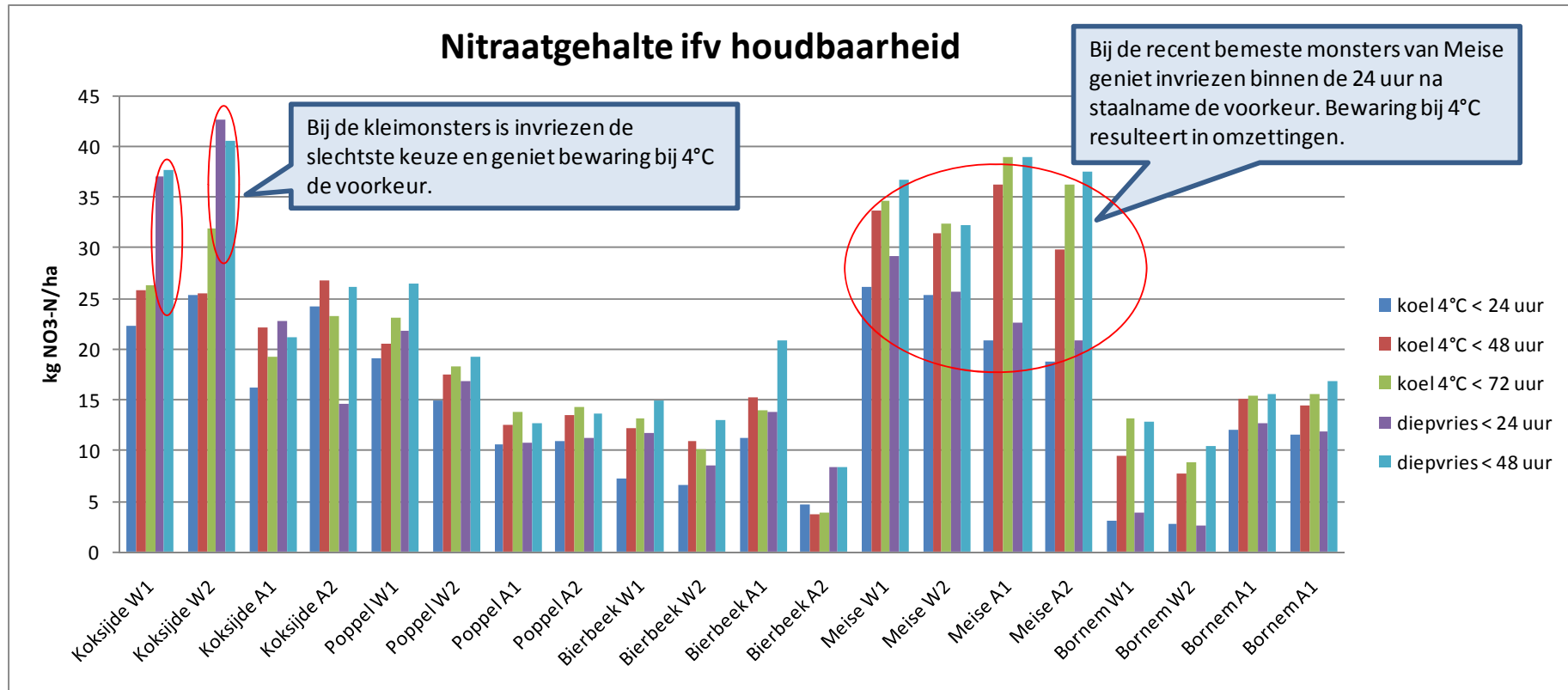
Figuur 3 Invloed van bewaring in diepvries versus analyse binnen 24 uur op het nitraatgehalte

Besluit

De data zoals weergegeven in Tabel 5 zijn grafisch voorgesteld in Figuur 4. Voor elke bemonsteringslocatie werden de bekomen nitraat meetwaarde ifv de toegepaste bewaringsconditie uitgezet.

Samengevat kan men stellen dat de veldvochtige bodemonsters bij voorkeur zo snel mogelijk geanalyseerd worden. Indien de analyses binnen de 3 dagen worden uitgevoerd, mogen de bodemonsters bewaard worden bij 4°C. Echter bij actieve bodems kunnen er significante verschillen optreden. Bij de analyses in het kader van de nitraat residu bepaling kan er van uitgegaan worden dat dit fenomeen minder voorkomt.

Alternatief kunnen bodemonsters worden ingevroren binnen de 24 uur na stalname. Enkel voor de bewaring van kleimonsters is invriezen de minst interessantste keuze en geniet bewaring bij 4°C de voorkeur.



Figuur 4 Nitraatgehalte in functie van de houdbaarheid

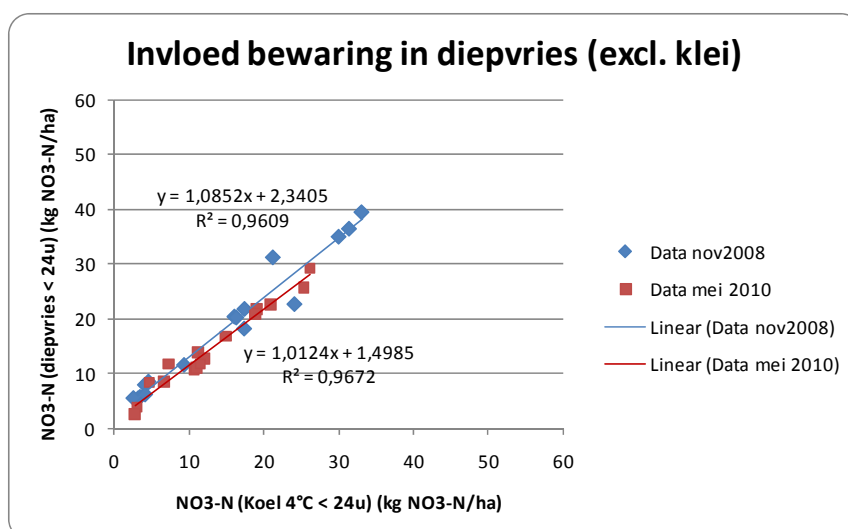
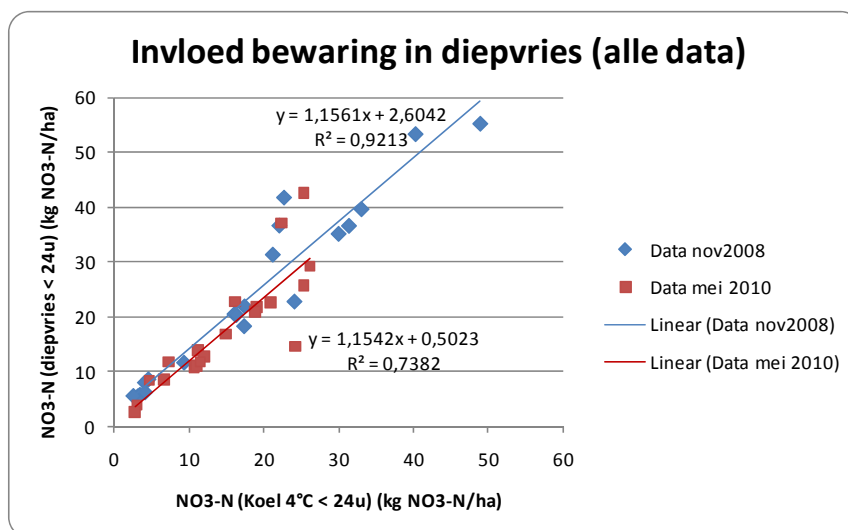
3.5. VERGELIJKING DATA MEI 2010 EN NOVEMBER 2008

In de periode mei 2010 werd op dezelfde locatie de bodemlaag 0-30 cm bemonsterd als in november 2008. Bij beide staalnames werden de monsters enerzijds geanalyseerd binnen de 24 uur na staalname en anderzijds werden de monsters ingevroren binnen de 24 uur, na x tijd ontdooid overnacht bij 4°C en geanalyseerd. De resultaten van de nitraatgehalten voor beide meetcampagnes zijn weergegeven in Tabel 6. Bij vergelijking van de data is het niet mogelijk om de absolute meetwaarden voor het nitraatgehalte te vergelijken omdat in tussentijd de velden werden bewerkt en bemest. Het is wel mogelijk om de invloed van het invriezen te verifiëren. Voor beide periodes werd het absoluut verschil van de nitraatgehalten bekomen na invriezen (D < 24u) en deze onmiddellijk geanalyseerd (K < 24u) berekend. Deze berekeningen tonen aan dat het effect van invriezen vastgesteld bij de metingen in november 2008 wordt bevestigd met de resultaten van mei 2010. Invriezen heeft een beperkte invloed op het nitraatgehalte, met uitzondering van de kleimonsters. Bij dit type monsters worden er grotere afwijkingen vastgesteld en strekt het tot aanbeveling dat de monsters onmiddellijk worden geanalyseerd (i.e. binnen 3 dagen zoals in vorige paragraaf besproken). In Figuur 5 wordt de invloed van bewaring in diepvries weergegeven voor de beide meetcampagnes, al dan niet inclusief de data van de kleimonsters.

Tabel 6 Invloed bewaring in diepvries op het nitraatgehalten- periode nov 2008 -mei 2010

Monster	Data mei 2010			Data november 2008		
	Koel 4°C < 24u kg NO ₃ - N/ha	Diepvries < 24u kg NO ₃ - N/ha	Absoluut verschil D< 24u - K< 24u	Koel 4°C < 24u kg NO ₃ - N/ha	Diepvries < 24u kg NO ₃ - N/ha	Absoluut verschil D< 24u - K< 24u
Koksijde W1	22,4	37,1	14,7	22,7	41,7	18,9
Koksijde W2	25,4	42,5	17,2	22,1	36,6	14,5
Koksijde A1	16,2	22,8	6,6	49,0	55,2	6,2
Koksijde A2	24,2	14,6	-9,6	40,3	53,3	12,9
Poppel W1	19,1	21,7	2,6	3,2	5,4	2,2
Poppel W2	14,8	16,9	2,0	3,5	5,7	2,2
Poppel A1	10,7	10,8	0,1	17,5	21,8	4,4
Poppel A2	11,0	11,2	0,2	16,1	20,4	4,3
Bierbeek W1	7,3	11,8	4,4	4,6	8,5	3,9
Bierbeek W2	6,6	8,5	1,9	2,6	5,5	2,9
Bierbeek A1	11,2	13,9	2,6	17,4	18,2	0,8
Bierbeek A2	4,7	8,4	3,7	16,4	20,3	3,9
Meise W1	26,2	29,2	3,0	24,1	22,7	-1,4
Meise W2	25,3	25,7	0,3	9,4	11,6	2,2
Meise A1	20,9	22,6	1,7	33,1	39,6	6,5
Meise A2	18,8	20,9	2,1	31,4	36,5	5,1
Bornem W1	3,0	3,9	0,9	4,1	7,9	3,8
Bornem W2	2,8	2,7	-0,1	4,2	6,2	2,0
Bornem A1	12,1	12,7	0,7	21,2	31,3	10,0

	Data mei 2010			Data november 2008		
Monster	Koel 4°C < 24u kg NO3- N/ha	Diepvries < 24u kg NO3- N/ha	Absoluut verschil D< 24u - K< 24u	Koel 4°C < 24u kg NO3- N/ha	Diepvries < 24u kg NO3- N/ha	Absoluut verschil D< 24u - K< 24u
Bornem A1	11,5	11,8	0,3	30,0	35,1	5,0



Figuur 5 Invloed van bewaring in diepvries op het nitraatgehalte – data nov2008 vs mei 2010

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Voor de bepaling van het nitraatresidu in veldvochtige bodem conform BAM/deel 1/04 wordt vooropgesteld dat de analyses worden uitgevoerd binnen 24 uur na staalname of de monsters worden binnen de 24 uur ingevroren.

In de Internationale normmethode ISO 14256 aangaande de bepaling van nitraat in bodemonsters, staat vermeld dat indien de monsters geanalyseerd worden binnen 3 dagen na staalname, deze koel moeten bewaard worden bij 4°C. Anders moet het monster worden ingevroren bij -20°C en kan het gedurende enkele weken bewaard worden zonder significante wijzigingen in het gehalte aan minerale N.

Gezien er wordt naar gestreefd om de Internationale normmethoden maximaal te implementeren in het BAM compendium, werd door de Vlaamse Landmaatschappij (VLM) aan VITO gevraagd na te gaan in hoeverre de bodemonsters gedurende 3 dagen bij 4°C bewaard kunnen worden vooraleer de analyse op te starten.

Samengevat kan men stellen dat de veldvochtige bodemonsters bij voorkeur zo snel mogelijk (binnen 24 uur) geanalyseerd worden. Analyses binnen 24 uur resulteren in de meest 'juiste' resultaten. Bewaring bij 4°C gedurende 3 dagen is mogelijk, maar kan resulteren in verschillen in vergelijking met analyses uitgevoerd binnen 24 uur. Voornamelijk bij actieve bodems kunnen er significante verschillen optreden. Bij de analyses in het kader van de nitraat residu bepaling kan er van uitgegaan worden dat dit fenomeen minder voorkomt.

Alternatief kunnen bodemonsters worden ingevroren binnen de 24 uur na staalname. Enkel voor de bewaring van kleimonsters is invriezen de minst interessantste keuze en geniet bewaring bij 4°C de voorkeur.

LITERATUURLIJST

¹ ISO 14256-1:2003 Soil quality- Determination of nitrate, nitrite and ammonium in field-moist soils by extraction with potassium chloride solution – Part 1: Manual method.

² ISO 14256-2:2005 Soil quality- Determination of nitrate, nitrite and ammonium in field-moist soils by extraction with potassium chloride solution – Part 2: Automated method with segmented flow analysis.

³ C. Vanhoof H. Van den Broeck, J. Patyn, Groep An, K. Tirez, Invloed van de boordiameter en de monstervoorbehandeling op de analyseresultaten van nitraat in bodem, Vito rapport, 2009/MANT/R/009.