

VERSCHIL IN EFFECTEN OP NATUUR VAN GEREDUCEERD VERSUS GEOXIDEERD STIKSTOF

De stikstofdepositie die in de natuur terechtkomt, is hoog. Zowel gereduceerde als geoxideerde stikstofverbindingen komen daarbij op de vegetatie of op de bodem terecht. Afhankelijk van het ecosysteem zijn er verschillen in de gevolgen van gereduceerd of geoxideerd N, waarbij die van de eerste veelal het meest negatief uitpakken.

ROLAND BOBBINK EN
MAAIKE WEIJTERS*

| Inleiding

De uitstoot van luchtverontreiniging is in West-Europa in de twintigste eeuw sterk toegenomen. Tot eind jaren zeventig van de vorige eeuw was zwaveldioxide (SO₂) de hoofdcomponent van luchtverontreiniging, maar daarna zijn stikstofverbindingen relatief en absoluut steeds belangrijker geworden (De Haan et al., 2008). Stikstofoxiden (NO_x) ontstaan hoofdzakelijk bij de verbranding van fossiele brandstoffen. De grootste bron hiervan is op dit moment het (vracht)verkeer. Ammoniak (NH₃) komt vooral vrij door vervluchtiging uit mest en urine bij beweiding, in de stal of opslag, en als de mest uitgereden werd over het land. De totale stikstofdepositie is in Nederland na 1950 tot aan het eind van de jaren tachtig van de vorige eeuw sterk gestegen. In de periode 1993-2003 is door allerlei maatregelen een daling van 30-40% in de gemiddelde stikstofdepositie bereikt, waarbij vanaf 2004 tot heden de waarden min of meer constant zijn gebleven. Al zo'n drie tot vier decennia is gereduceerd N (ammonia en ammonium) de overheersende vorm (2/3 deel) van stikstofdepositie in Nederlandse natuurgebieden.

| Effecten stikstofdepositie

Stikstofverbindingen, zowel ammonium als nitraat, zijn belangrijke voedingsstoffen (nutriënten) voor de groei van planten. De effecten van langdurig verhoogde toevoer van stikstofverbindingen zijn veelzijdig, met vele interacties, en kunnen optreden op zeer verschillende tijdschalen. De belangrijkste effectketens zijn directe toxiciteit van gassen, vermisting, verzuring, verhoogde gevoeligheid voor stress en plagen en doorwerkingen op de fauna via het voedselweb (o.a. Bobbink et al., 1998; De Haan et al., 2008). In veel natuurgebieden in de duinen en het zandlandschap zijn deze complexe gevolgen prominent aanwezig. Vaak is het te zien aan veranderingen in soortensamenstelling of dominantie, denk aan vergrassing, of aan afname van kenmerkende (planten)diversiteit. Ook het functioneren van het ecosysteem kan beïnvloed zijn, bijvoorbeeld de mineralisatie- en/of nitrificatiesnelheid, uitspoeling van nitraat en basische kationen en beschikbaarheid van aluminium. Bij dit proces van aantasting kan de chemische vorm van de stikstoftoevoer (gereduceerd versus geoxideerd) een doorslaggevende rol spelen. Nitraat en ammonium zijn de anorganische vormen van stikstof die in bodem

of water voorkomen en die door planten als stikstofbron worden gebruikt. In (half)natuurlijke ecosystemen komt een wijde range van verhoudingen tussen nitraat en ammonium voor: nitraat is de dominante stikstofvorm in goed tot matig gebufferde situaties (pH > 5,5), terwijl ammonium van nature sterk dominant is onder zure omstandigheden (pH < 4,5). Uit de plantenfysiologie is bekend dat plantensoorten van kalkrijke of licht zure habitats aangepast zijn aan nitraat als stikstofbron, of een combinatie van nitraat en ammonium, terwijl dat onder zure omstandigheden juist ammonium is (o.a. Gigon & Rorison, 1972; Kinzel, 1982).

| Ammoniumtoxiciteit

Wanneer planten van groeiplaatsen waar oorspronkelijk vrijwel geen ammonium als stikstofbron aanwezig is, worden blootgesteld aan verhoogde ammoniumconcentraties, wordt vaak een complex van negatieve verschijnselen waargenomen (Britto & Kronzucker 2002; Stevens et al., 2011). De (cel)fysiologie van deze veranderingen is ingewikkeld, maar de volgende veranderingen kunnen (deels) tegelijk optreden in de plant:

- a problemen met de interne zuurregulatie van de cel, aangezien de

- assimilatie van ammonium protonen produceert en deze interne celverzuring kunnen veroorzaken; dit effect is groter onder zure omstandigheden in de wortelzone;
- b geremde kationenopname door de wortels bij een overmaat van ammonium rond de wortels; bij bovengrondse opname van gereduceerd stikstof worden veelal kationen (calcium, kalium of magnesium) uitgescheiden ter handhaving van de electroneutraliteit;
- c ophoping van stikstofrijke aminozuren (arginine, asparagine) in de plantendelen; dit is waargenomen voor hogere planten, inclusief bomen en verschillende mossoorten en kan beschouwd worden als een mechanisme om gereduceerd N bij een overmaat op te slaan in minder toxische vorm;

- d op orgaanniveau treedt er een sterk verminderde wortelontwikkeling en -groei op en vorming van zogenaamde 'stunted roots' (figuur 1);
- e tenslotte kan dit alles tezamen leiden tot een remming van de spruitgroei van gevoelige soorten (figuur 1).

Juist genoemde negatieve effecten van verhoogde ammoniumconcentraties en/of ammonium:nitraat ratio's op de groei en overleving zijn onder laboratoriumcondities aangetoond voor kenmerkende vaatplanten of mossen uit verschillende natuurtypen. Het betrof vooral Rode-lijstsoorten zoals die voorkomen in heischrale graslanden, soortenrijke heiden, zeer zwak tot zwak gebufferde vennen, blauwgraslanden, trilvenen en veenmosrietlanden. Opmerkelijk bij al dit onderzoek is dat

ook de reactie van algemene of dominante plantensoorten is gekwantificeerd. Daarbij is overduidelijk gebleken dat deze planten juist niet negatief beïnvloed werden door verhoogd ammonium of ammonium:nitraat ratio's en er vaak juist door gestimuleerd werden.

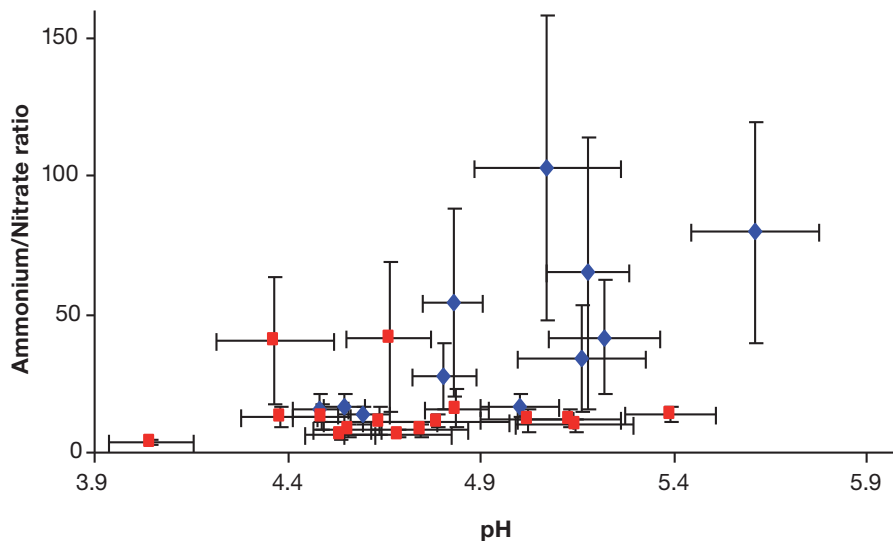
Evidentie uit het veld

De vraag is nu of deze in laboratorium of kas gevonden effecten op fysiologie en groei ook in de natuur zelf optreden. Hiervoor zijn zowel via correlatief veldonderzoek als stikstofadditie experimenten in het veld duidelijke aanwijzingen gevonden. Zo is gebleken dat in zeer zwak tot zwak gebufferde vennen de kenmerkende waterplanten, nu veelal onderdeel van de Rode lijst, alleen voorkomen bij lage ammonium:nitraat ratio's (Bloemendaal & Roelofs, 1988; Roelofs et al., 1996). Ook is gevonden dat, op basis van ca. 300 vegetatieopnames met bodemchemische metingen in het Pleistocene zandlandschap van Nederland, de aanwezigheid van kenmerkende Rode-lijstsoorten sterk gecorreleerd is met lage ammonium:nitraat ratio's en/of lage ammoniumconcentraties in de bodem. Dit was juist voor de algemene of dominante planten niet het geval (figuur 2) (Kleijn et al., 2008; De Graaf et al., 2009)!

Experimentele toediening van stikstofverbindingen in het veld is bij uitstek geschikt om ook de causaliteit tussen toediening en effect aan te tonen. Hierbij zijn vooral studies in gebieden waar de stikstofdepositie tot nu toe laag is, het meest optimaal. Helaas zijn in Nederland geen stikstofadditie experimenten uitgevoerd waarbij de invloed van gereduceerd ten opzichte van geoxideerd stikstof over meerdere jaren in het veld onafhankelijk van elkaar is onderzocht. Wel is een driejarige studie in mini-ecosystemen met soorten en



Figuur 1: Beeld van het effect van hoge ammoniumconcentratie of verhoogde ammonium:nitraat ratio op de groei van valkruid (*Arnica montana*) 2 bovenste foto's; foto: Maaïke de Graaf, rood schorpioenmos (*Scorpidium scorpioides*) bij de volgende (foto links onder, foto: Maurice Paulissen) en blauwe knoop (*Succisa pratensis*) en de laatste (foto rechts onder, foto Edu Dorland). Voor de uitkomsten van deze doorstroomproeven, zie de Graaf et al., 1998, Paulissen et al., 2004 en Van den Berg et al., 2005.



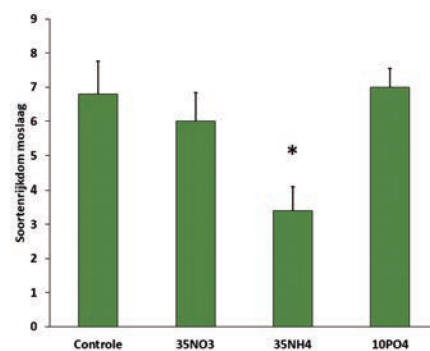
Figuur 2: Verband tussen de ammonium:nitraat ratio in de bodem en de pH-H₂O ($\bar{x} \pm$ standaard fout) van de bodem voor algemene plantensoorten (blauwe symbolen) of Rode-lijstsoorten (rode symbolen) uit het Nederlandse zandlandschap (uit: Kleijn et al., 2008).

bodem uit het heischrale milieu met zeer lage achtergronddepositie uitgevoerd. Hieruit bleek dat de groei en overleving van bedreigde soorten als valkruid, blauwe knoop en rozenkransje (sterk) negatief beïnvloed werd door verhoogde ammonium:nitraat ratio's in het regenwater, terwijl dit voor bijvoorbeeld bochtige smele, een bekende vergasser, in het geheel niet het geval was (Van den Berg et al., 2008).

De gevolgen van ammonium of nitraat zijn verder in Nederland in het veld experimenteel niet onderzocht, maar wel in een gebufferd trilveen in Ierland, in een gebied met lage achtergronddepositie van stikstof (ca. 8 kg N per ha per jaar). In het vijfde groeiseizoen bleek de biomassa van de rijke moslaag sterk verminderd door ammoniumtoevoer, terwijl dit nauwelijks het geval was voor nitraat (of fosfaat). Verder bleek de soortenrijkdom van de moslaag met zijn vele kenmerkende Rode-lijstsoorten bijna gehalveerd door ammoniumtoevoer (35 kg N/ha/jaar) vergeleken met de controlebehandeling, terwijl nitraat (of fosfaat-toevoer) geen effect had (figuur 3) (Verhoeven et al., 2011; Paulissen et al., 2016). Dit onderzoek bevestigt de in doorstroomproeven¹ waargenomen ammoniumtoxiciteit van kenmerkende trilveenmossen, zoals rood schorpioenmos (figuur 1), en maakt waarschijnlijk

dat de sterk toegenomen depositie van gereduceerd stikstof in Nederland een rol speelde in de waargenomen achteruitgang van de soortenrijkdom in deze trilvenen.

De effecten van het verschil in stikstofvorm zijn ook onderzocht in een uitgebreid veldexperiment in een licht verdroogd hoogveen in Schotland. Naast een verschil in ammonium of nitraat in het beregeningswater, werd daar als enige locatie in de wereld, ook 'real-



Figuur 3: Soortenrijkdom ($\bar{x} \pm$ standaard fout) van de moslaag (per 20 bij 20 cm) in een soortenrijk trilveen in Ierland na 4 ½ jaar toediening van nitraat of ammonium (allebei 35 kg N/ha/jaar) of fosfaat (10 kg P/ha/jaar). Een * geeft aan of de betreffende behandeling significant ($p < 0,05$) afwijkt van de controle (schoon regenwater). De achtergronddepositie was ca. 8 kg N/ha/jaar (naar Verhoeven et al., 2011).

time' begassing met ammoniak toegepast. De resultaten laten zien dat ammoniakgas zeer negatief uitpakt voor de aanwezige groundbewonende korstmossen en, bij hoge belasting, ook voor struikheide. Er werden verder weinig verschillen gevonden tussen vegetaties die langjarig beregend werden met verschillende ammonium- of nitraathoeveelheden (Sheppard et al., 2011). Dit is overigens niet vreemd, aangezien hoogvenen van huis uit zure en zeer natte systemen zijn, waar ammonium altijd al de overheersende vorm van stikstof voor planten is.

De rol van nitrificatie

In veel Nederlandse natuurgebieden in het zandlandschap is gereduceerd stikstof al decennialang de hoofdcomponent van de totale stikstofdepositie. Toch betekent dit niet automatisch dat ook de vegetatie aan dezelfde verhouding van gereduceerd en geoxideerd stikstof wordt blootgesteld als de ratio die aanwezig is in de stikstofdepositie ter plekke. Alleen bij directe opname van stikstofverbindingen uit de atmosfeer door bovengrondse plantendelen, of door het gehele organisme bij mossen en korstmossen, is de ratio van gereduceerd versus geoxideerd stikstof die in de plant komt min of meer gelijk aan de ratio die aanwezig is in de lucht en depositie. Wel is bekend dat gereduceerd stikstof veelal wat makkelijker bovengronds wordt opgenomen dan geoxideerd stikstof. Het is hierbij overigens relevant om te vermelden dat in voedselarme omstandigheden een aanzienlijk deel van de stikstofdepositie door bovengrondse delen van de vegetatie kan worden opgenomen (Bobbink et al., 1992).

In bodem (of water) met een pH boven de 4,5-5 wordt ammonium snel door micro-organismen omgezet in nitraat, dit proces heet nitrificatie. Tijdens dit proces komen ook twee protonen (H⁺)

vrij per stikstofmolecuul, zodat deze omzetting meer bijdraagt aan bodem- of waterverzuring dan geoxideerd stikstof. De nitrificatiesnelheid wordt sterk beïnvloed door de pH en zuurstofgehalte van bodem of water, naast de beschikbaarheid van ammonium. Zo wordt de nitrificatiesnelheid bij dalende pH-waarden van 5 naar 4 steeds lager en staat dit proces vrijwel stil onder zure omstandigheden ($\text{pH} < 4,2$). Echter, voor een deel van Nederlandse bossen is aangetoond dat zelfs tot zeer lage pH-waarden (3-3,5) nog een aanzienlijke nitrificatie kan optreden (Roelofs et al., 1985). Dit alles betekent dat onder (nog) gebufferde omstandigheden nitraat toch de dominante stikstofvorm is voor de opname van stikstof door de vegetatie, ook in gebieden met een hoog aandeel van gereduceerd stikstof in de toevoer uit de lucht.

Gereduceerd stikstof versnelt verzuring

In een heischraal grasland in Noorwegen met een zeer lage achtergronddepositie van stikstof werden verschillende vormen van stikstof langjarig toegediend om te zien of de snelheid van bodemverzuring inderdaad door de vorm van stikstof beïnvloed wordt. De

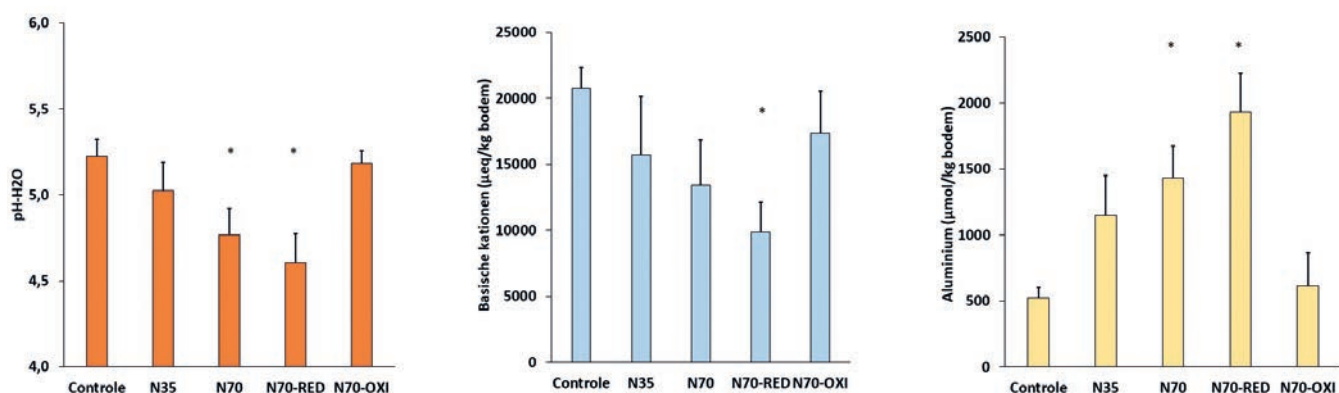
verhoogde toevoer van stikstof zorgde in het zevende groeiseizoen voor een significante daling van de bodem-pH en van de concentratie uitwisselbare kationen, en juist voor een stijging van de beschikbare concentratie aluminium. Deze significante daling werd alleen gevonden als er ook gereduceerd stikstof was toegediend, en niet bij toediening van alleen geoxideerd stikstof (figuur 4). Kortom, de toevoer van gereduceerde stikstof versnelt in situaties waar nitrificatie optreedt, de bodemverzuring flink met al zijn negatieve gevolgen voor plant en dier. Hierbij kan door langdurige atmosferische depositie van stikstof de bodem-pH op den duur zo laag worden dat er vrijwel geen ammonium meer genitrificeerd wordt. Als dat gebeurt dan is gereduceerd tenslotte wel degelijk de meest dominante vorm van stikstof voor de plantengroei geworden (Bobbink et al., 2017).

Slotopmerkingen

Dit alles betekent dat de vorm van stikstof soms wel en soms niet een belangrijke *extra* rol speelt bij de aantasting van natuurgebieden door verhoogde stikstoftoevoer. De meest ernstige gevolgen van gereduceerd stikstof zijn aangetoond in voorheen (zeer) zwak tot

matig gebufferde omstandigheden met een intermediaire pH van 4,5 tot 6,5, zoals oorspronkelijk aanwezig in veel vennen, heischrale graslanden, soortenrijke heide, blauwgraslanden en bepaalde bostypen. Kortom, die situaties waar de vegetatie was aangepast aan geoxideerd stikstof (nitraat) als overheersende stikstofbron, en de bodem wel relatief gevoelig is voor versnelde bodemverzuring door niet te hoge buffering. Deze bodemverzuring leidt tenslotte zelfs tot volledige stillegging van de nitrificatie en dus tot ammoniumaccumulatie in het systeem.

In van oorsprong al zure systemen, zoals hoogveen, zure heide en sommige bossen ($\text{pH} \leq 4,2$) was gereduceerd stikstof altijd al de enige bron van anorganisch stikstof, waardoor de kenmerken van de planten aangepast waren aan ammoniumvoeding. Dit heeft als consequentie dat het effect van de vorm van stikstof in deze systemen veel minder relevant is. Ook in zeer sterk gebufferde systemen als kalkgraslanden of kalkrijke bossen met een hoge buffercapaciteit is de nitrificatiesnelheid zo hoog dat er voor de vegetatie ook bij hoge depositie van gereduceerd stikstof toch nauwelijks een verschil in stikstofvorm is: vrijwel alles wordt in de vorm van



Figuur 4: De pH-H₂O van de toplaag van de bodem, de som van uitwisselbare basische kationen (Ca, K & Mg in µeq/kg droge bodem) en uitwisselbaar aluminium (µmol/kg droge bodem) in het zevende groeiseizoen met beregening met ammoniumnitraat (35 of 70 kg N/ha/jaar), ammonium (70 kg N/ha/jaar), nitraat (70 kg N/ha/jaar) of met schoon regenwater (controle) in een droog heischraal grasland bij Bergen in Noorwegen. De achtergrond depositie was 4-6 kg N/ha/jaar. Alle waarden: $\bar{x} \pm$ standaard fout.

nitraat opgenomen. Overigens zijn laatst genoemde systemen zeker niet ongevoelig voor stikstofdepositie, maar zijn de 'gewone' effecten van verhoogde stikstofdepositie zoals vermesting en doorwerking in de voedselketen doorslaggevend. In deze systemen zijn korstmossen en gevoelige mossen overigens wel de pineut, met name die soorten die niet aangepast zijn aan hoge opname van gereduceerd stikstof (Sutton et al., 2009). Het is tenslotte verontrustend te moeten constateren dat in Nederland in de laatste jaren de ratio tussen gereduceerd en geoxideerd stikstof weer aan het stijgen is. Ook is het waarschijnlijk dat de depositie van die stikstofvorm met de meest negatieve effecten in de komende decennia het minst zal dalen. Kortom, nog werk aan de winkel!

1. Doorstroomproeven zijn watercultuurexperimenten waarin via doorstroming de concentratie en daarmee blootstelling aan een bepaalde stof constant wordt gehouden.

Referenties

- Bloemendaal, F.H.J.L. & Roelofs, J.G.M. (1988). *Waterplanten en waterkwaliteit*. KNNV-uitgeverij, De Bilt.
- Bobbink, R., Heil, G.W. & Raessen, M.B.A.G. (1992). 'Atmospheric deposition and canopy exchange processes in heathland ecosystems'. *Environmental Pollution* 75: 29-37.
- Bobbink, R., Hornung, M. & Roelofs, J.G.M. (1998). 'The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural vegetation: a review'. *Journal of Ecology* 86: 717-738.
- Bobbink, R., Bergsma, H.L.T., Den Ouden, J., & Weijters, M.L. (2017). 'Bodemverzuring in droog zandlandschap: na het zuur geen zoet?'. *Landschap* 34(2): 61-69.
- Britto, D.T. & Kronzucker, H.J. (2002). 'NH₄⁺ toxicity in higher plants: a critical review'. *Journal of Plant Physiology* 159: 567-584.
- De Graaf, M.C.C., Bobbink, R., Smits, N.A.C., Van Diggelen, R. & Roelofs, J.G.M. (2009). 'Biodiversity, vegetation gradients and key biogeochemical processes in the heathland landscape'. *Biological Conservation* 142: 2191-2201.
- De Graaf, M.C.C., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M. & Verbeek, P.J.M. (1998). 'Differential effects of ammonium and nitrate on three heathland species'. *Plant Ecology* 135: 185-196.
- De Haan, B.J., Kros, J., Bobbink, R., Van Jaarsveld, J.A., De Vries, W. & Noordijk, H. (2008). *Ammoniak in Nederland*. Rapport Planbureau voor de leefomgeving, 500125003, Bilthoven.
- Gigon, A. & Rorison, I.H. (1972). 'The response of some ecologically distinct plant species to nitrate- and to ammonium-nitrogen'. *Journal of Ecology* 60: 93-102.
- Kinzel, S. (1982). *Pflanzenökologie und Mineralstoffwechsel*. Stuttgart: Ulmer.
- Kleijn, D., Bekker, R.M., Bobbink, R., De Graaf, M.C.C. & Roelofs, J.G.M. (2008). 'In search for key biogeochemical factors affecting plant species persistence in heathland and acidic grasslands: a comparison of common and rare species'. *Journal of Applied Ecology* 45: 680-687.
- Paulissen, M.P.C.P., Van der Ven, P.J.M., Dees, A.J. & Bobbink, R. (2004). 'Differential effects of nitrate and ammonium on three fen bryophyte species in relation to pollutant nitrogen input'. *The New Phytologist* 164: 451-458.
- Paulissen, M.P.C.P., Bobbink, R., Robat, S.A. & Verhoeven, J.T.A. (2016). 'Effects of reduced and oxidised nitrogen on rich-fen mosses: a 4-year field experiment'. *Water Air Soil Pollution* 227(1): article number 18.
- Roelofs, J.G.M., Kempers, A.J., Houdijk, L.F.M. & Jansen, J. (1985). 'The effect of air-borne ammonium sulphate on *Pinus nigra* var. *maritima* in the Netherlands'. *Plant and Soil* 84: 45-56.
- Roelofs, J.G.M., Bobbink, R., Brouwer, E. & De Graaf, M.C.C. (1996). 'Restoration ecology of aquatic and terrestrial vegetation of non-calcareous sandy soils in the Netherlands'. *Acta Botanica Neerlandica* 45: 517-541.
- Sheppard, L.J., Leith, I.D., Mizunuma, T., Cape, J.N., Crossley, A., Leeson, S., Sutton, M.A., van Dijk, N. & Fowler, D. (2011). 'Dry deposition of ammonia gas drives species change faster than wet deposition of ammonium ions: evidence from a long-term field manipulation'. *Global Change Biology* 17: 3589-3607.
- Stevens, C.T., Manning, P., Van den Berg, L.J.L. et al. (2011). 'Ecosystem responses to reduced and oxidised nitrogen inputs in European terrestrial habitats'. *Environmental Pollution* 159: 665-676.
- Sutton, M.A., Reis, S. & Baker, S.M.H. (eds.) (2009). *Atmospheric ammonia- Detecting emission changes and environmental impacts*. Springer.
- Van den Berg, L.J.L., Dorland, E., Vergeer, P., Hart, M.A.C., Bobbink, R. & Roelofs, J.G.M. (2005). 'Decline of acid-sensitive plant species in heathland can be attributed to ammonium toxicity in combination with low pH'. *New Phytologist* 166: 551-564.
- Van den Berg, L.J., Peters, C.J., Ashmore, M.R. & Roelofs, J.G.M. (2008). 'Reduced nitrogen has a greater effect than oxidised nitrogen on dry heathland vegetation'. *Environmental Pollution* 154: 359-369.
- Verhoeven, J.T.A., Beltman, B., Dorland, E., Robat, S.A. & Bobbink, R. (2011). 'Differential effects of ammonium and nitrate deposition on fen phanerogams and bryophytes'. *Applied Vegetation Science* 14: 149-157.

* Roland Bobbink en Maaïke Weijters zijn medewerkers van Onderzoekcentrum B-WARE.