

Calibratie van de reductiefuncties in een eenvoudig denitrificatiemodel

In opdracht van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV, DWK), in het kader van het Mest- en Mineralenprogramma 398-II *“Onderzoek naar emissieroutes en effecten van maatregelen bij bepaalde bedrijfssystemen”*

Calibratie van de reductiefuncties in een eenvoudig denitrificatiemodel

M. Heinen

K.B. Zwart

E.W.J. Hummelink

Alterra-rapport 1216

Alterra, Wageningen, 2005

REFERAAT

Heinen, M, K.B. Zwart & E.W.J. Hummelink, 2005. *Calibratie van de reductiefuncties in een eenvoudig denitrificatiemodel*. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1216. 3 blz., 5 fig.; 9 tab.; 9 ref.

In veel stikstofmodellen wordt denitrificatie vaak gemodelleerd met behulp van eenvoudige rekenregels. Actuele denitrificatie is gelijk aan de potentiële denitrificatie gereduceerd door het actuele nitraatgehalte, de actuele water verzadigingsgraad en de actuele bodemtemperatuur. Deze reductie vindt plaats aan de hand van een drietal reductiefuncties, welke gezamenlijk vier onbekende parameters bevatten. In dit rapport wordt beschreven hoe deze vier parameters zijn bepaald voor een zestal locaties in Nederland door denitrificatie te meten aan grondmonsters die onderling verschillen in nitraatgehalte, verzadigingsgraad en temperatuur. Uit deze studie wordt geconcludeerd dat de parameters locatiespecifiek zijn, en dat er geen relatie duidelijk wordt tussen de waarden van deze parameters en de hoofdgrondsoorten zand, veen en klei.

Trefwoorden: actuele denitrificatie, denitrificatiemodel, calibratie, nitraatgehalte, verzadigingsgraad, temperatuur, potentiële denitrificatie

ISSN 1566-7197

Dit rapport kunt u bestellen door € 15,- over te maken op banknummer 36 70 54 612 ten name van Alterra, Wageningen, onder vermelding van Alterra-rapport 1216. Dit bedrag is inclusief BTW en verzendkosten.

© 2005 Alterra

Postbus 47; 6700 AA Wageningen; Nederland

Tel.: (0317) 474700; fax: (0317) 419000; e-mail: info@alterra.nl

Niets uit deze uitgave mag worden veeleenvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Alterra.

Alterra aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

[Alterra-rapport 1216/augustus/2005]

Inhoud

Woord vooraf	7
Samenvatting	9
1 Inleiding	11
2 Materiaal en Methoden	13
2.1 Grondsoorten en bemonstering	13
2.2 Denitrificatiemeting	13
2.3 Potentiële denitrificatie	14
2.4 Reductiefunctie f_N	14
2.5 Reductiefunctie f_S	14
2.6 Reductiefunctie f_T	15
2.7 Parameteroptimalisatie	15
3 Resultaten en Discussie	17
3.1 Potentiële denitrificatie	17
3.2 Reductiefunctie f_N	18
3.3 Reductiefunctie f_S	20
3.3.1 Resultaten op basis van gemiddelde D_p	20
3.3.2 Resultaten op basis van D_p uit bepaling f_N	22
3.4 Reductiefunctie f_T	24
4 Conclusies	27
Literatuurlijst	29
 Bijlagen	
1 $f_N(N)$ bij eerdere bepaling	31
2 $f_S(S)$ bij eerdere bepaling	33

Woord vooraf

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV, DWK), in het kader van het Mest- en Mineralenprogramma 398-II “*Onderzoek naar emissieroutes en effecten van maatregelen bij bepaalde bedrijfsystemen*”.

Gerard Velthof en Arie van Kekem hebben waardevol commentaar en suggesties geleverd.

Samenvatting

Een in de literatuur veel gebruikte modelbeschrijving voor denitrificatie stelt dat de actuele denitrificatie gelijk is aan potentiële denitrificatie gereduceerd door de bodemomstandigheden nitraatgehalte, verzadigingsgraad (als complementaire maat voor zuurstofgehalte) en temperatuur middels drie reductiefuncties. Deze reductiefuncties kennen in totaal vier parameters. Deze parameters zijn voor een zestal locaties in Nederland vastgesteld aan de hand van gecreëerde omstandigheden in het laboratorium. De locaties waren: duinzand uit Lisse, zware zavel van proefbedrijf Lovinkhoeve (Marknesse), bruine enkeerdgrond van proefbedrijf Meterik (Horst), veen met toemaakdek uit de Vlietpolder, leemarme veldpodzol van proefbedrijf Vredepeel en zware klei uit Waardenburg.

Voor de zes locaties is het verschil in de reductiefunctie voor temperatuur, f_T , niet erg groot, zodat voor Nederlandse omstandigheden een f_T met de gemiddelde Q_{10} (toenamefactor per 10 graden temperatuurverhoging) waarde van 3.42 gebruikt kan worden. De reductiefunctie voor verzadigingsgraad, f_s , voor de zes locaties zijn wel verschillend. Dit duidt er op dat de parameters in f_s locatiespecifiek zijn. De data geven geen aanleiding om een relatie tussen parameters en grondsoort aan te geven. De grootste moeilijkheden zijn geconstateerd bij het vaststellen van de reductiefunctie voor nitraatgehalte, f_N . Ook hier geldt dat f_N verschilt per locatie, en dat er geen relatie lijkt te bestaan tussen de parameter in de f_N reductiefunctie en grondsoort. Voor twee locaties kon f_N niet worden vastgesteld.

Omdat het denitrificatiemodel bestaat uit het product van de drie genoemde reductiefuncties en deze, behoudens eventueel die voor temperatuur, dus per locatie verschillend zijn, is het zo dat er geen unieke parameterisatie van het model mogelijk is voor alle grondsoorten in Nederland, ook niet uitgesplitst naar de hoofdgrondsoorten zand, zavel, klei, of veen. Deze conclusie verandert niet indien meerdere beschikbare schattingen voor de parameters uit een andere studie worden betrokken.

Zelfs onder gecontroleerde omstandigheden in het laboratorium is het zeer moeilijk gebleken denitrificatie te sturen. Dit geeft nogmaals aan dat denitrificatie een complex proces is. Daarmee is het dus ook moeilijk denitrificatie in modellen te beschrijven.

1 Inleiding

Één van de doelstellingen uit het LNV onderzoeksprogramma “*Onderzoek naar emissieroutes en effecten van maatregelen bij bepaalde bedrijfsystemen*” (Mest en Mineralenprogramma 398-II) luidt: kwantitatieve inzicht verkrijgen door experimentele metingen naar verliezen via denitrificatie en uitspoeling. In programma 398-II wordt deze onderzoeksvraag ondersteunt in de projecten “*Denitrificatie in de boven- en ondergrond en relatie met nitraatuitspoeling: modelverkenningen*” en “*Denitrificatie in de boven- en ondergrond en relatie met nitraatuitspoeling: metingen*”. Omdat metingen niet continu en niet overal kunnen plaatsvinden, is in het deelproject “*modelverkenningen*” nagegaan of denitrificatie via een eenvoudige rekenregel berekend kan worden. Heinen (2003, 2005a) heeft een literatuurstudie uitgevoerd naar het vóórkomen van eenvoudige rekenregels. Hieruit bleek dat één type rekenregel veelvuldig wordt toegepast in de literatuur, maar dat deze wel een specifieke parameterisatie vereist voor verschillende locaties. In dit rapport wordt beschreven op welke wijze voor een zestal locaties in Nederland de rekenregel is gecalibreerd.

Op basis van een literatuurstudie (Heinen, 2003, 2005a) naar eenvoudige procesmodellen voor de beschrijving van denitrificatie is gebleken dat denitrificatie vaak door de volgende vergelijking wordt weergegeven

$$D_a = D_p f_N f_S f_T \quad (1)$$

waarin

D_a	actuele denitrificatie	mg N kg ⁻¹ d ⁻¹ of kg N ha ⁻¹ d ⁻¹
D_p	potentiële denitrificatie	mg N kg ⁻¹ d ⁻¹ of kg N ha ⁻¹ d ⁻¹
f_N	reductiefunctie voor nitraatgehalte	dimensieloos
f_S	reductiefunctie voor verzadigingsgraad	dimensieloos
f_T	reductiefunctie voor temperatuur	dimensieloos

De actuele denitrificatie is dus gelijk aan de potentiële denitrificatie gereduceerd door de bodemomstandigheden nitraatgehalte, verzadigingsgraad (als complementaire maat voor zuurstofgehalte), en bodemtemperatuur. De meest gebruikte uitdrukkingen voor de reductiefuncties zijn als volgt (zie Heinen, 2003, 2005a). f_N wordt gegeven als een Michaelis-Menten (of Monod) functie

$$f_N = \frac{N}{K + N} \quad (2)$$

waarin

N	nitraatgehalte	mg N kg ⁻¹
K	nitraatgehalte waarbij $f_N = 0.5$	mg N kg ⁻¹

f_s wordt gegeven als een machtsfunctie

$$f_s = \begin{cases} 0 & S < S_t \\ \left(\frac{S - S_t}{S_m - S_t} \right)^w & S_t \leq S \leq S_m \\ 1 & S_m < S \end{cases} \quad (3)$$

waarin

S	verzadigingsgraad of watergevuuld poriënvolume (volumetrisch watergehalte gedeeld door porositeit)	dimensieloos
S_m	S waarboven $f_s = 1$	dimensieloos
S_t	de ondergrens voor S waarboven denitrificatie voorkomt	dimensieloos
w	vormparameter	dimensieloos

In vrijwel alle studies wordt $S_m = 1$ gebruikt, zo ook in deze studie.

f_T wordt gegeven als een Q_{10} functie

$$f_T = Q_{10}^{(T - T_{ref})/10} \quad (4)$$

waarin

T	bodemtemperatuur	$^{\circ}\text{C}$
T_{ref}	referentietemperatuur, namelijk T waarbij D_p is vastgesteld	$^{\circ}\text{C}$
Q_{10}	toenamefactor per 10 graden T verandering	dimensieloos

De potentiële denitrificatie D_p is de denitrificatie die wordt gemeten indien de omstandigheden in de bodem ideaal zijn voor het proces. Dat is wanneer er een overmaat aan N is, wanneer het systeem anaëroob is (wat overeenkomt met volledige waterverzadiging $S = 1$), en bij een referentietemperatuur T_{ref} . In die situatie zijn alle drie de reductiefuncties gelijk aan 1. In alle andere gevallen zullen de reductiefuncties kleiner dan 1¹ zijn. De gemeten denitrificatie in dat geval is een actuele denitrificatie: $D_a < D_p$. In deze studie stellen we $T_{ref} = 20$ $^{\circ}\text{C}$.

De drie reductiefuncties bevatten vier onbekende parameters, namelijk, K , S , w en Q_{10} (NB: $S_m = 1$, $T_{ref} = 20$ $^{\circ}\text{C}$). Uit de studie van Heinen (2003, 2005a) is gebleken dat in de literatuur een grote range aan waarden voor deze parameters worden toegepast. Daarom is besloten om voor een aantal typische Nederlandse gronden deze parameters vast te stellen. Onder laboratoriumomstandigheden kunnen aan grondmonsters bodemcondities worden aangebracht zodanig dat twee van de drie reductiefuncties de waarde 1 hebben, en dat de overige bodemconditie variabel is. In dat geval worden meetpunten verkregen welke het verloop van de betreffende reductiefunctie weergeven. Vervolgens kan (kunnen) dan de onbekende parameter(s) van deze reductiefunctie worden vastgesteld.

¹ behalve f_T welke ook groter dan 1 kan worden indien $T > T_{ref}$

2 Materiaal en Methoden

2.1 Grondsoorten en bemonstering

Tabel 1 geeft een globale omschrijving van de gekozen locaties en de bijbehorende grondsoort. Een breed scala aan grondsoorten is gekozen, variërend van duinzand tot zware klei en veen.

Tabel 1. Aanduiding locatie met bijbehorende grondsoort waarvoor de calibratie van de reductiefuncties is uitgevoerd (bemonstering augustus 2003).

Locatie	Perceel	Gewas	Grondsoort
Lisse	ruitentuin	braak; daarvoor irissen	duinzand
Lovinkhoeve, Marknesse	perceel 1	suikerbieten	zware zavel
Meterik, proefbedrijf	perceel 35	prei	leemarm tot zwaklemige bruine enkeerd
Vlietpolder	DOVE veen perceel	gras	veen met toemaakdek
Vredepeel, proefbedrijf	middenkavel	suikerbieten	leemarme veldpodzol
Waardenburg	DOVE klei perceel	gras	zware klei

Per locatie zijn ringmonsters (100 cm^3 ; hoogte 5 cm) genomen uit de bovenlaag (2-7 cm) in veelvoud. De monsters zijn dicht bij elkaar genomen om de variatie in grondcondities (textuur, structuur, organisch stofgehalte, nitraatgehalte) minimaal te laten zijn. De eerste bemonstering heeft plaatsgevonden in oktober 2002. Hiervan worden alleen de resultaten betreffende de calibratie van f_T beschreven. De calibratie van de overige twee reductiefuncties (behorende bij de bemonstering van oktober 2002) vertoonden enkele problemen (resultaten apart vermeld in bijlagen zonder discussie). Derhalve heeft een tweede bemonstering plaatsgevonden in augustus 2003.

De grondmonsters in 2003 zijn genomen onder droge omstandigheden. Dit was bewust gedaan om een groot bereik aan verzadigingsgraad te kunnen creëren. Extra grondmonsters zijn genomen om het initiële vochtgehalte en droge bulkdichtheid vast te stellen. Aan de hand van deze gegevens kon worden berekend hoeveel vocht aan het grondmonster moest worden toegediend om de gewenste vochtgehaltes of nitraatgehaltes te creëren.

2.2 Denitrificatiemeting

De denitrificatie is gemeten aan de hand van de acetyleen inhibitie methode (Tiedje, 1982; zie ook Van Beek *et al.*, 2004) in afgesloten potten (volume ca. 900 mL), waarbij 50 mL C_2H_2 is ingespoten. Behalve bij de metingen aan grondmonsters met verschillend watergehalte, zijn de potten vacuüm gezogen en minimaal 5 minuten gespoeld met N_2 . De N_2O productie is gedurende drie à vier dagen om de 24 h geregistreerd met behulp van een gasmonitor (Brüel and Kjær 1312 multi-gas monitor met behulp van foto-akoestische spectroscopische infra-rood gasanalyse;

Van Beek *et al.*, 2004). Het maximum tussen twee verschilmetingen is gebruikt als de waarde voor de denitrificatiesnelheid (Van Beek *et al.*, 2004).

2.3 Potentiële denitrificatie

Om de reductiefunctie te kunnen evalueren moet D_p bekend zijn, immers er zal gelden dat $f = D_a/D_p$. Voor de bepaling van de reductiefuncties f_N en f_T geldt dat één van de behandelingen zal leiden tot potentiële denitrificatie (zie onder). Deze zullen apart gegeven worden. Voor de bepaling van f_s is geen behandeling aanwezig waarbij volledige anaërobie (of volledige verzadiging) is toegepast (zie onder). Hier ontbreekt dus een waarde voor D_p . Bij de analyse zal daarbij een waarde worden vastgesteld op basis van de andere gemeten waarden en gegevens beschikbaar uit de literatuur.

2.4 Reductiefunctie f_N

Er zijn vier verschillende nitraattoevoegingen toegepast: 0, 25, 75, en 200 mg N kg⁻¹. Deze hoeveelheid nitraat was opgelost in water waarin de ringmonsters werden geplaatst. De hoeveelheid water was zodanig gekozen dat de grondmonsters deze in z'n geheel zouden opnemen. Metingen zijn uitgevoerd bij $T = 20$ °C en onder anaërobe omstandigheden door de potten initieel door te spoelen met N₂ gas zodat alle zuurstof is verdwenen. Metingen zijn uitgevoerd in 3-voud. De grondmonsters zijn aan het eind van de meetsessie geanalyseerd op N.

2.5 Reductiefunctie f_s

Er zijn vier verschillende vochtgehalten aangebracht. Per grondsoort was initieel vastgesteld hoeveel water nog in de grond geborgen kon worden. Hieruit kon worden vastgesteld hoeveel water per monster nodig was om een gewenst vochtgehalte te bereiken. Allereerst werden de ringmonster in 5 mL nitraatoplossing geplaatst met een hoog nitraatgehalte. Op deze wijze werd gegarandeerd dat het initieel N ca. 200 mg N kg⁻¹ was. Per grondsoort is bekend wat de maximale waterberging was na toediening van N-oplossing. Het traject tot 90% van volledige verzadiging is vervolgens in vier stappen verdeeld: 0, 0.33, 0.67 en 1 keer dat traject. Deze hoeveelheden zijn, bij benadering, aan de monsters toegediend. Metingen zijn uitgevoerd in 3-voud bij $T = 20$ °C.

Bij deze werkwijze is bewust gekozen om geen 100% waterverzadiging te creëren, omdat dit praktisch niet te garanderen valt. Gegeven de beperking aan het aantal door te meten monsters is er de voorkeur gegeven om bij onverzadigde monsters te meten en niet één van de behandelingen volledig anaëroob te maken door alle zuurstof te verwijderen. Dit betekent wel dat bij deze bepaling geen meting beschikbaar is die overeenkomt met een waarde voor D_p (zie ook sectie 2.3)

2.6 Reductiefunctie f

Er zijn vijf verschillende temperaturen aangebracht: 0, 5, 10, 16 en 20 °C. Aan de grondmonsters werd een nitraathoudende oplossing toegediend zodanig dat per monster ongeveer 200 mg N kg⁻¹ werd toegediend. Metingen zijn uitgevoerd in 4-voud en onder anaërobe omstandigheden door de potten initieel door te spoelen met N₂ gas zodat alle zuurstof is verdwenen.

2.7 Parameteroptimalisatie

De parameteroptimalisatie is uitgevoerd met de solver-tool van Excel, waarbij de som van de kwadraatverschillen tussen gemeten en gefitte waarde geminimaliseerd is, volgens

$$SSQ = \sum_{i=1}^n (M_i - F_i)^2 \quad (4)$$

SSQ	de som van de kwadraatverschillen	dimensieloos
n	aantal waarnemingen	dimensieloos
M	gemeten waarde van de reductiefunctie ofwel de verhouding gemeten actuele denitrificatie gedeeld door de potentiële denitrificatie	dimensieloos
F	gefite waarde van de reductiefunctie	dimensieloos

Zeker bij een gering aantal waarnemingen zal de optimalisatie beïnvloed worden door de initiële schatting van de waarde voor de te fitten parameter. In principe was het idee om voor alle locaties dezelfde initiële parameterwaarde te hanteren, maar dat leidde niet altijd tot realistische schattingen voor de parameters. Tabel 2 geeft de initiële schattingen per parameter voor de zes locaties. Deze waarden zijn gelijk aan of liggen dicht bij de waarden zoals gebruikt door Hénault & Germon (2000): $K = 22$ mg N kg⁻¹, $S_t = 0.62$, $w = 1.74$. Omdat Hénault & Germon (2000) voor f_T een gecompliceerde beschrijving gebruikten is hier een vrij arbitraire keuze gemaakt van $Q_{10} = 3$.

Tabel 2. Initiële waarden voor de parameters in de reductiefuncties voor de zes locaties.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
K	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
S_t	0.5	0.75	0.75	0.5	0.5	0.5
w	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Q_{10}	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

3 Resultaten en Discussie

3.1 Potentiële denitrificatie

Tabel 3 geeft de waarden voor D_p zoals verkregen bij de bepalingen voor f_N en f_T . Hierin zijn tevens gegevens opgenomen zoals beschikbaar in de literatuur. De gemeten waarden voor D_p en die beschikbaar in de literatuur voor dezelfde locaties vertonen grote verschillen. Dit wordt deels veroorzaakt door meetfouten, deels door het feit dat de betreffende monsters niet op hetzelfde tijdstip zijn genomen, en deels door verschillen in monster(voor)bewerking, zoals wel of niet drogen, wel of niet verstoren. Ondanks deze onzekerheid, moet toch een keuze voor D_p gemaakt worden om de parameters in f_s te kunnen bepalen. Omdat de keuze voor D_p bepalend zal zijn in de parameteroptimalisatie van f_s , zullen per locatie twee waarden voor D_p gekozen worden: a) de gemiddelde van de gemeten maxima en beschikbare maxima uit de literatuurgegevens (laatste kolom in Tabel 3), en b) de waarde van D_p zoals bepaald bij de metingen voor f_N , immers dat betrof grondmonsters die gelijktijdig zijn genomen. Bijvoorbeeld, voor locatie Lovinkhoeve wordt bij methode a) de waarde $1685 \text{ g N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ gebruikt (gemiddelde van 1359, 1517 en 2179), en bij methode b) de waarde $729 \text{ g N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Tabel 3. Enkele statistieken (gemiddelde, gem., standaardafwijking, std., en maximum, max.) van de potentiële denitrificatie ($\text{g N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ per 5 cm bodemlaag) zoals verkregen uit de metingen ter bepaling van f_N en f_T en uit de literatuur. Zie tekst voor uitleg welke waarde voor D_p is gebruikt bij bepaling van f_s .

Grond	D_p bij f_N gem. (\pm std.) max.	D_p bij f_T gem. (\pm std.) max.	D_p literatuur
Lisse	729 (\pm 295) 1060	379 (\pm 37) 428	niet beschikbaar
Lovinkhoeve	1021 (\pm 546) 1359	1226 (\pm 341) 1517	2179 ^a
Meterik	488 (\pm 75) 572	2643 (\pm 1762) 4346	1100 ^b 500 ^c
Vlietpolder	6592 (\pm 836) 7427	4496 (\pm 1847) 6420	9834 ^d
Vredepeel	483 (\pm 393) 860	440 (\pm 224) 717	1400 ^b 333 ^c
Waardenburg	9159 (\pm 1421) 10475	1774 (\pm 689) 2683	5000 ^e

^a Gorissen *et al.* (2001)

^b Zwart (2003); gemiddelde voor laag 0-20 cm, hier gegeven voor laag 0-5 cm

^c Zwart *et al.* (2002); gemiddelde voor laag 0-30 cm, hier gegeven voor laag 0-5 cm

^d Van Beek *et al.* (2004); gemiddelde voor laag 0-10 cm, hier gegeven voor laag 0-5 cm

^e Dolfing, persoonlijke mededeling (gemiddelde van metingen uit DOVE-veen project); gemiddelde voor laag 0-20 cm, hier gegeven voor laag 0-5 cm

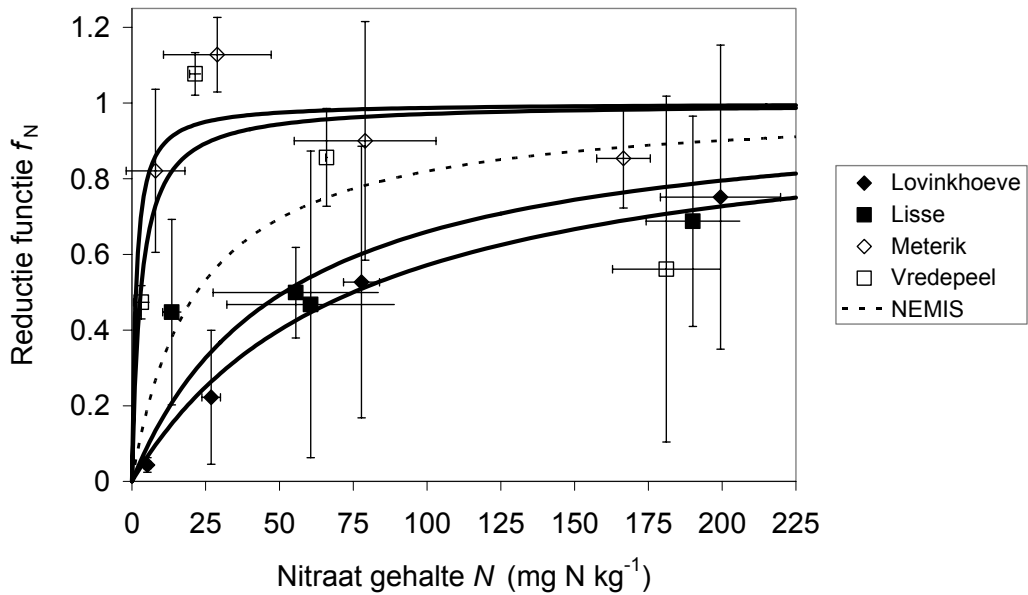
3.2 Reductiefunctie f_N

Behalve voor de locaties Vlietpolder en Waardenburg kwamen de achteraf gemeten N gehalten in de grondmonsters vrij goed overeen met de gewenste gehalten. De afname gedurende de vier meetdagen betrof slechts een paar mg N kg^{-1} . Voor de locaties Vlietpolder en Waardenburg waren de nitraatgehalten extreem laag (bijna nul), ook bij de hoogste toediening. De maximale afname – op basis van de gemeten denitrificatie – bij de hoogste N toediening voor beide locaties was, respectievelijk, 17.7 en 18.7 mg N kg^{-1} . Deze snelheid gedurende vier dagen kan niet verklaren dat er bijna 200 mg N kg^{-1} is verdwenen. Een mogelijke oorzaak kan gezocht worden in het niet goed mengen van de opgenomen nitraatoplossing met het reeds aanwezige bodemvocht. Wat opvallend was is dat de $\text{NH}_4\text{-N}$ gehalten in die monsters relatief hoog waren ten opzichte van de $\text{NH}_4\text{-N}$ gehalten in de monsters van de overige vier locaties. Echter, er was geen patroon herkenbaar in verloop $\text{NH}_4\text{-N}$ gehalten met verwachte ingestelde initiële N waarden. Terugrekenen wat de initiële N geweest moest zijn op basis van waargenomen maximale denitrificatie maal de vier meetdagen leverde voor de locaties Vlietpolder en Waardenburg waarden op van minder dan 50% van de streefwaarden. Gezien het feit dat deze benadering een overschatting oplevert van de N -afname is er dus meer aan de hand. Een andere mogelijkheid is dat de maximale denitrificatie per 24 h, zoals die is vastgesteld voor de betreffende 24 h, een gemiddelde is, en dat er gedurende die dag in werkelijkheid momentaan nog hogere denitrificatiesnelheden hebben plaatsgevonden. Gezien deze grote onzekerheden moet vastgesteld worden dat voor locaties Vlietpolder en Waardenburg de reductiefunctie f_N niet bepaald kan worden.

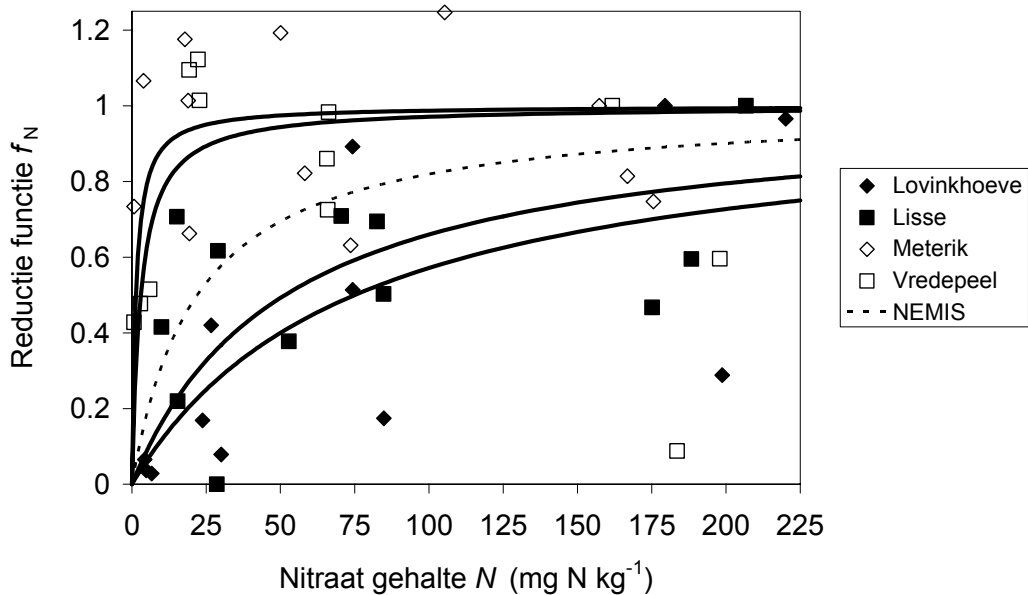
Figuur 1 geeft $f_N(N)$ voor de vier locaties Lisse, Lovinkhoeve, Meterik en Vredepeel. De meetwaarden voor Lisse en Lovinkhoeve laten zien dat bij toenemende N f_N ook toeneemt. De Michaelis-Menten K parameters zijn gegeven in Tabel 4. Voor de locaties Meterik en Vredepeel wordt waargenomen dat de hoogste denitrificatie wordt gemeten bij het aangebrachte N gehalte van 25 mg N kg^{-1} . De meetwaarden geven vervolgens een dalende trend van $f_N(N)$ weer. Dit patroon voldoet niet aan de Michaelis-Menten functie. Desalniettemin zijn in Tabel 4 de gefitte K waarden gegeven. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $K = 22 \text{ mg N kg}^{-1}$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen in Figuur 1.

Bij bovenstaande bepaling is uitgegaan van de gemeten N aan het eind van het experiment. Voor de vier genoemde locaties was de totale afname over de vier meetdagen slechts gering ten opzichte van het nitraatgehalte. Ter vergelijking zijn in Tabel 5 de geschatte parameterwaarden gegeven indien voor N de teruggerekende initiële waarden zijn gehanteerd of indien de streefwaarden zijn gehanteerd. De teruggerekende waarden zijn gebaseerd op de gemeten eindwaarde plus 4 keer de vastgestelde denitrificatiesnelheid (er is 4 dagen gemeten). De verschillen in K voor de vier locaties Lisse, Lovinkhoeve, Meterik en Vredepeel met de waarden uit Tabel 4 zijn zeer gering. De K waarden voor de Vlietpolder en Waardenburg uit Tabel 5 moeten niet zonder meer worden toegepast.

a



b



Figuur 1. De nitraatgehalte reductiefunctie f_N als functie van het nitraatgehalte N voor vier grondsoorten. In a) zijn de gemiddelden van de meetpunten gegeven waarbij de lengte van de foutenbalken twee keer de standaardafwijking voorstelt. In b) zijn alle afzonderlijke metingen getoond. De doorgetrokken lijnen in a) en b) behoren bij de parameterwaarden K zoals gegeven in Tabel 4. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $K = 22 \text{ mg N kg}^{-1}$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen.

Tabel 4. De parameter K (mg N kg^{-1}) voor de zes locaties.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
K	51.6	75.0	1.3	niet bepaald	3.0	niet bepaald

Tabel 5. De parameter K (mg N kg^{-1}) voor de zes locaties a) indien teruggerekende initiële N is gebruikt of b) indien de streefwaarde voor N is gebruikt.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
a	58.1	79.2	1.7	(34.8)	4.9	(33.5)
b	56.5	71.7	0.1	(47.6)	0.7	(67.7)

De parameter optimalisaties zijn uitgevoerd op basis van de gemiddelde N-gehalten en gemiddelde denitrificatiemetingen (meetpunten in Figuur 1). Indien alle afzonderlijke meetpunten werden beschouwd, dan werd een vergelijkbare waarde voor K berekend.

Bij de eerdere poging om $f_N(N)$ vast te stellen werd bij meerdere locaties en in extremere mate waargenomen dat de denitrificatie bij de hoogste N lager was dan bij lagere N . Deze resultaten worden hier niet verder besproken; Bijlage A geeft de resultaten van die metingen weer zonder enige verdere discussie.

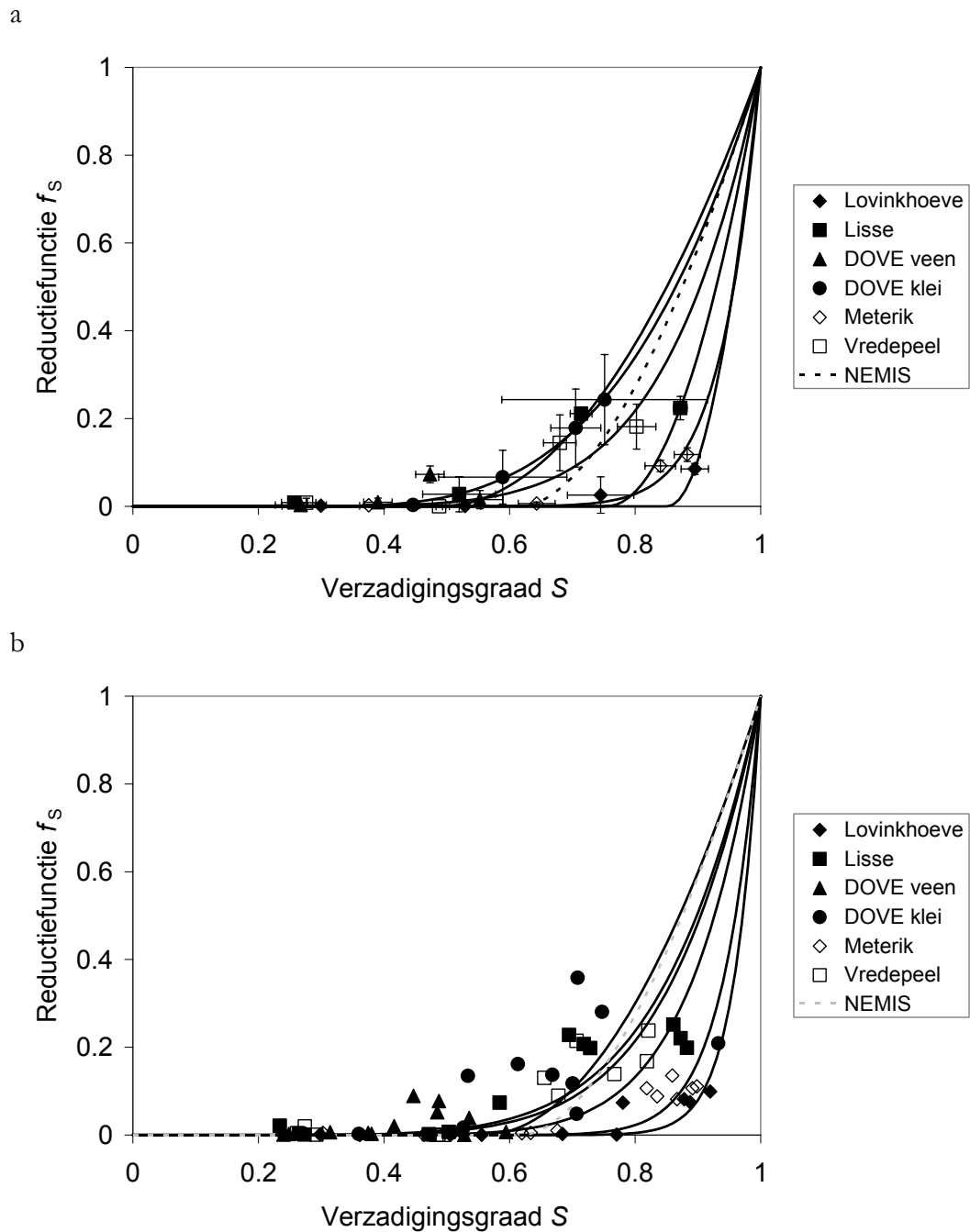
3.3 Reductiefunctie f_S

3.3.1 Resultaten op basis van gemiddelde D_p

Figuur 2 geeft $f_S(S)$ voor de zes locaties. De spreiding in f_S is groot. Een deel van deze spreiding valt te wijten aan de onzekerheid in de gebruikte waarde voor D_p : de hoogste gemeten denitrificatie was kleiner dan $0.25D_p$. Verder valt op dat niet het hele bereik aan verzadiging tot stand is gebracht bij de gekozen procedure van natmaken. Met name bij de initieel droge veenmonsters bleek het waterabsorberend vermogen zeer gering te zijn. Ondanks het feit dat de gemeten waarden voor f_S in alle gevallen < 0.25 was, is het toch mogelijk gebleken om de parameters S_t en w voor de zes locaties vast te stellen (Tabel 6). De spreiding in de parameterwaarden is groot, en er is geen duidelijk relatie aan te geven tussen parameterwaarde en grondsoort. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $S_t = 0.62$ en $w = 1.74$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen in Figuur 2.

In een eerdere poging op vergelijkbare wijze $f_S(S)$ vast te stellen werden verzadigde monsters op verschillende onderdruk gebracht om op die wijze verschillende watergehalten te creëren. Deze methode levert voor een aantal gronden (bijv. kleigronden) slechts een minimale spreiding in watergehalten op. Dat is de reden geweest om de meting opnieuw uit te voeren uitgaande van zeer droge monsters. Volledigheidshalve zijn de destijds verkregen resultaten in Bijlage B opgenomen, maar worden verder niet bediscussieerd.

In tegenstelling tot de bepaling van K , geldt hier wel (behoudens locaties Meterik en Vredepeel) dat de gefitte waarden voor S_t en w afhangen van de situatie of wordt uitgegaan van de gemiddelde meetpunten of van alle afzonderlijke meetpunten (Figuur 2, Tabel 6)



Figuur 2. De verzadigingsgraad reductiefunctie f_s als functie van de verzadigingsgraad S voor de zes grondsoorten voor situatie waarbij de gemiddelde D_p uit Tabel 3 is gebruikt. In a) zijn de gemiddelden van de meetpunten gegeven waarbij de lengte van de foutenbalken twee keer de standaardafwijking voorstelt. In b) zijn alle afzonderlijke metingen getoond. De doorgetrokken lijnen in a) en b) behoren bij de respectievelijke parameterwaarden zoals gegeven in Tabel 6. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $S_t = 0.62$ en $w = 1.74$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen.

Tabel 6. De parameters S_t en w voor de zes locaties, waarbij een gemiddelde D_p is gebruikt.

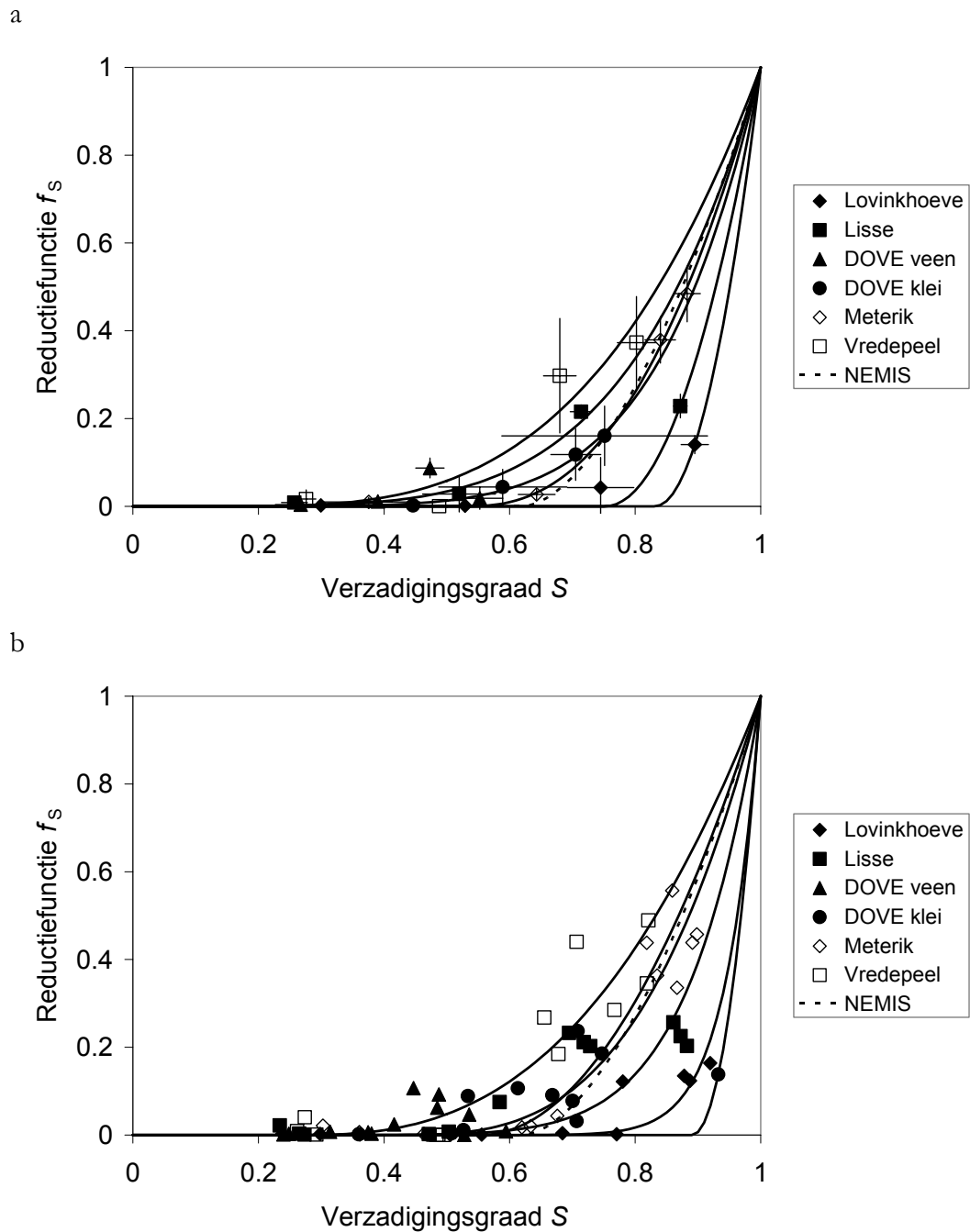
	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
Op basis van gemiddelde meetpunten						
S_t	0.753	0.851	0.0	0.489	0.0	0.249
w	2.049	2.009	15.96	2.000	6.829	3.485
Op basis van afzonderlijke meetpunten						
S_t	0.0	0.0	0.0	0.556	0.0	0.0
w	9.061	24.00	16.98	2.008	6.895	6.455

3.3.2 Resultaten op basis van D_p uit bepaling f_N

Figuur 3 geeft $f_S(S)$ voor de zes locaties. De spreiding in f_S is groot. Een deel van deze spreiding valt te wijten aan de onzekerheid in de gebruikte waarde voor D_p : de hoogste gemeten denitrificatie was kleiner dan $0.4D_p$. Verder valt op dat niet het hele bereik aan verzadiging tot stand is gebracht bij de gekozen procedure van natmaken. Met name bij de initieel droge veenmonsters bleek het waterabsorberend vermogen zeer gering te zijn. Ondanks het feit dat de gemeten waarden voor f_S in alle gevallen < 0.25 was, is het toch mogelijk gebleken om de parameters S_t en w voor de zes locaties vast te stellen (Tabel 7). De spreiding in de parameterwaarden is groot, en er is geen duidelijk relatie aan te geven tussen parameterwaarde en grondsoort. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $S_t = 0.62$ en $w = 1.74$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen in Figuur 3.

Tabel 7. De parameters S_t en w voor de zes locaties, waarbij D_p uit bepaling f_N is gebruikt.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
Op basis van gemiddelde meetpunten						
S_t	0.751	0.831	0.531	0.0	0.131	0.0
w	2.049	2.015	2.420	4.882	3.318	6.253
Op basis van afzonderlijke meetpunten						
S_t	0.0	0.0	0.395	0.552	0.258	0.890
w	8.862	18.29	3.321	2.009	2.717	2.088



Figuur 3. De verzadigingsgraad reductiefunctie f_s als functie van de verzadigingsgraad S voor de zes grondsoorten voor situatie waarbij D_p uit bepaling f_N is gebruikt. In a) zijn de gemiddelden van de meetpunten gegeven waarbij de lengte van de foutenbalken twee keer de standaardafwijking voorstelt. In b) zijn alle afzonderlijke metingen getoond. De doorgetrokken lijnen in a) en b) behoren bij de respectievelijke parameterwaarden zoals gegeven in Tabel 7. Ter illustratie is de reductiefunctie van het NEMIS model met $S_t = 0.62$ en $w = 1.74$ (Hénault & Germon, 2000) ook opgenomen.

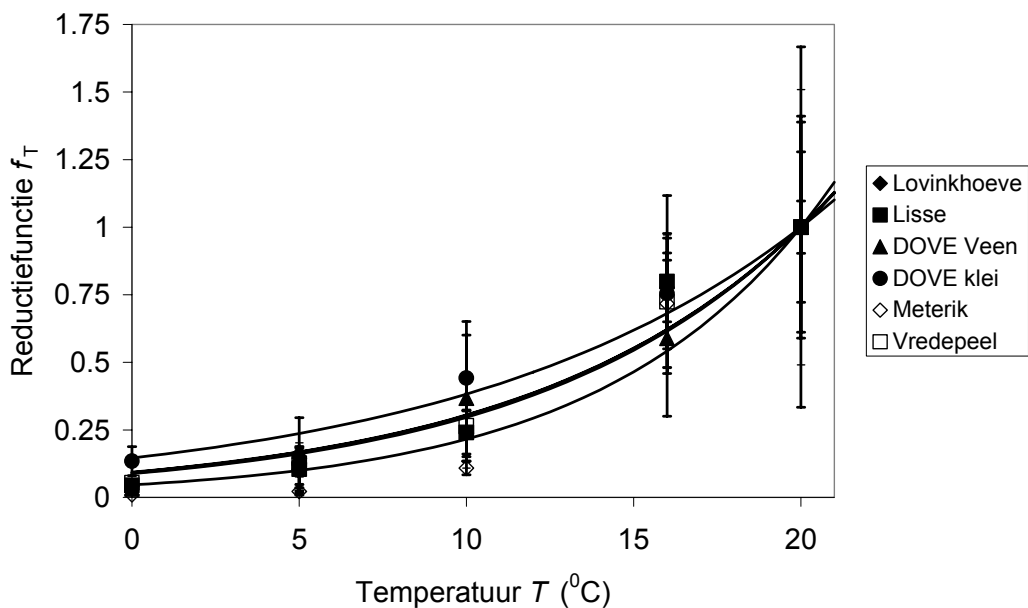
3.4 Reductiefunctie f_T

Figuur 4 geeft $f_T(T)$ voor de zes locaties. Er is een redelijke overeenkomst tussen de locaties. De gefitte waarden voor Q_{10} staan in Tabel 8; de fit op basis van gemiddelden of op basis van afzonderlijke meetpunten leverde identieke schattingen voor Q_{10} op. De gemiddelde Q_{10} waarde voor de zes locaties is 3.42 (± 0.66). Opvallend is dat de spreiding in de meetwaarden van Figuur 4 sterk toeneemt met toenemende T .

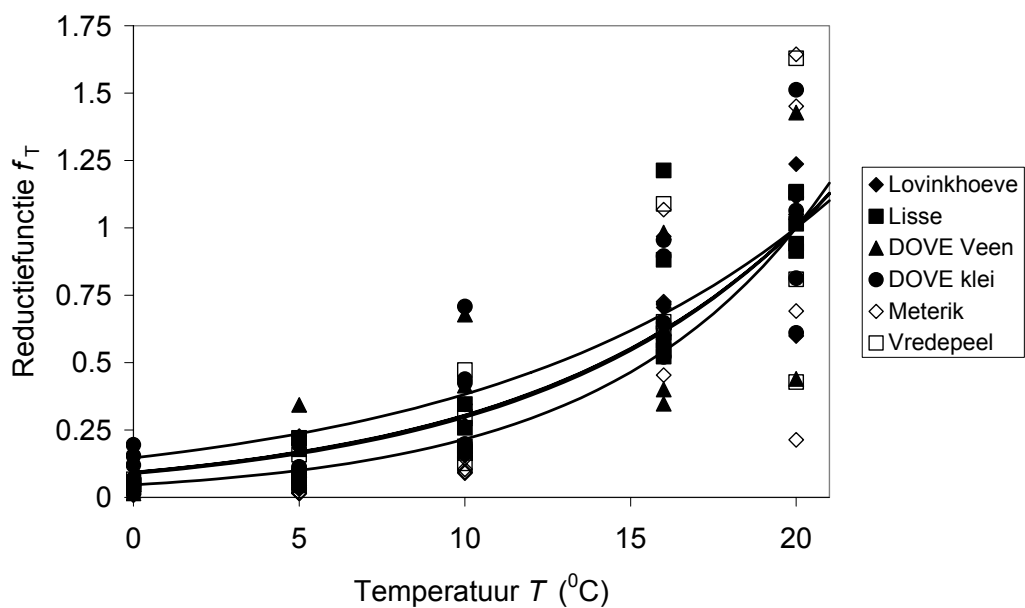
Tabel 8. De parameter Q_{10} voor de zes locaties.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
Q_{10}	3.29	3.37	4.63	3.27	3.33	2.61

a



b



Figuur 4. De temperatuur reductiefunctie f_T als functie van de bodemtemperatuur T voor de zes grondsoorten. In a) zijn de gemiddelden van de meetpunten gegeven waarbij de lengte van de foutenbalken twee keer de standaardafwijking voorstelt. In b) zijn alle afzonderlijke metingen getoond. De doorgetrokken lijnen in a) en b) behoren bij de parameterwaarden zoals gegeven in Tabel 8.

4 Conclusies

Het is redelijk goed mogelijk geweest om aan grondmonsters kunstmatige bodemomstandigheden, met name nitraatgehalte, verzadigingsgraad en temperatuur, te creëren. Op basis van gemeten denitrificatiesnelheden kon de reductiefunctie voor temperatuur, f_T , goed vastgesteld worden. Voor de zes locaties is het verschil in f_T niet erg groot, zodat voor Nederlandse omstandigheden een f_T met de gemiddelde Q_{10} waarde van 3.42 gebruikt kan worden. Ook de reductiefunctie voor verzadigingsgraad, f_S , kon vrij goed worden vastgesteld. Echter, de verkregen parameterwaarden zijn afhankelijk van de gebruikte waarde voor potentiële denitrificatie. De f_S voor de zes locaties zijn wel verschillend. Dit duidt er op dat deze functie locatiespecifiek is. De data geven geen aanleiding om een relatie tussen parameters en grondsoort aan te geven. De grootste moeilijkheden zijn geconstateerd bij het vaststellen van de reductiefunctie voor nitraatgehalte, f_N . Ook hier geldt dat f_N verschilt per locatie, en dat er geen relatie lijkt te bestaan tussen de K -parameter en grondsoort.

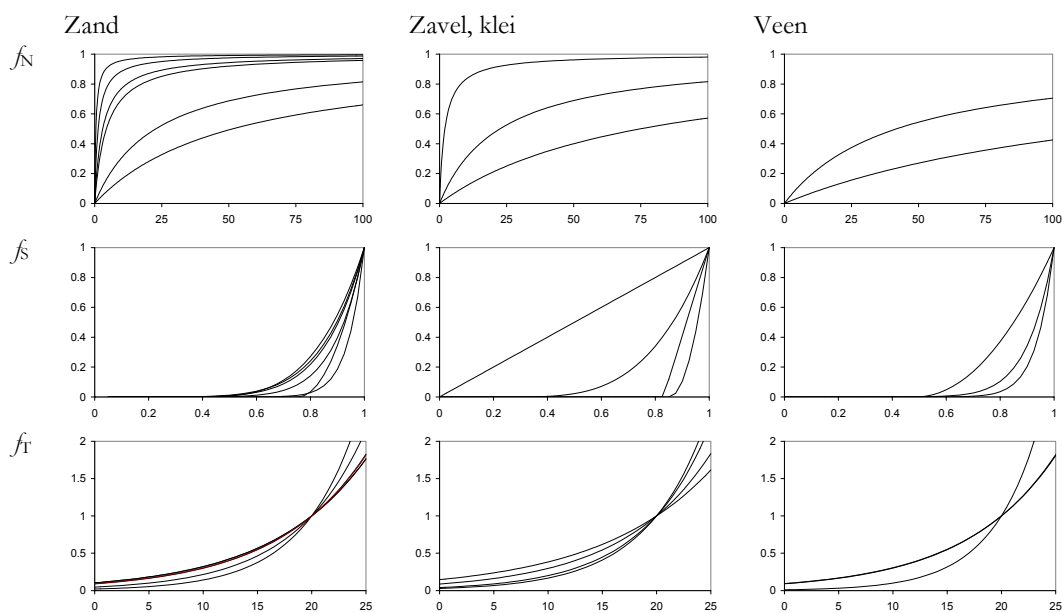
Omdat het denitrificatiemodel bestaat uit het product van de drie genoemde reductiefuncties en deze, behoudens eventueel die voor temperatuur, dus per locatie verschillend zijn, is het niet mogelijk een unieke parameterisatie van het model uit te voeren voor alle grondsoorten in Nederland, ook niet uitgesplitst naar de hoofdgrondsoorten zand, zavel, klei, of veen. Dat betekent dat voor elke locatie de parameterisatie volgens bovenbeschreven procedure moet worden vastgesteld. Een alternatieve wijze van parameterisatie is parameteroptimalisatie op basis van vele actuele denitrificatiemetingen met aanvullende gegevens betreffende nitraatgehalte, verzadigingsgraad en temperatuur (zie Heinen, 2003, 2005b). Als laatste zijn in Tabel 9 de parameterwaarden uit het huidige rapport vergeleken met waarden uit Heinen (2005b). Hieruit blijkt wederom dat per locatie een unieke set parameters wordt verkregen, en dat er ook geen verband bestaat met de hoofdgrondsoorten. Ter verduidelijking zijn de reductiefuncties uit Tabel 9 tevens grafisch weergegeven in Figuur 5.

Zelfs onder gecontroleerde omstandigheden in het laboratorium is het zeer moeilijk gebleken denitrificatie te sturen. Dit geeft nogmaals aan dat denitrificatie een complex proces is. Daarmee is het dus ook moeilijk denitrificatie in modellen te beschrijven.

Naast de in deze studie beschouwde eenvoudige rekenregel zijn er meerdere methoden om denitrificatie te schatten, variërend van een balansmethode tot een gedetailleerd procesmodel. Alle methoden zijn echter weer behept met onzekerheden. In een ander deel van het onderhavige project zullen enkele alternatieve methoden om denitrificatie nader beschouwd worden.

Tabel 9. Overzicht parameters van de reductiefuncties zoals verkregen in deze studie (Tabellen 5, 6, 7, 8 op basis van gemiddelde meetpunten) en door Heinen (2005b; gegevens in *italic gedrukt*).

	K (mg N kg ⁻¹)	S_t	w	Q₁₀
Zand				
<i>De Marke, droog</i>	<i>22.84</i>	<i>0</i>	<i>6.39</i>	<i>3.11</i>
<i>De Marke, nat</i>	<i>4.38</i>	<i>0.33</i>	<i>3.69</i>	<i>3.11</i>
<i>Achterberg</i>	<i>0.46</i>	<i>0</i>	<i>8.77</i>	<i>7.05</i>
Meterik	1.3	0; 0.531	15.96; 2.42	4.63
Vredepeel	3.0	0; 0.131	6.829; 3.318	3.33
Lisse, duinzand	51.6	0.753; 0.751	2.049; 2.049	3.29
Zavel				
<i>Lovinkhoeve, 1</i>	<i>1.99</i>	<i>0.83</i>	<i>1.0</i>	<i>5.98</i>
<i>Lovinkhoeve, 2</i>	<i>75.0</i>	<i>0.852; 0.831</i>	<i>2.0; 2.015</i>	<i>3.37</i>
<i>Rusthoeve</i>	<i>22.58</i>	<i>0</i>	<i>1.0</i>	<i>4.99</i>
Veen				
<i>Zegveld, 1</i>	<i>135.3</i>	<i>0</i>	<i>10.15</i>	<i>3.32</i>
<i>Zegveld, 2</i>	<i>41.87</i>	<i>0</i>	<i>15.09</i>	<i>10</i>
Vlietpolder	niet bepaald	0.489; 0.0	2.0; 4.882	3.27
Klei				
Waardenburg	niet bepaald	0.249; 0.0	3.485; 6.253	2.61



Figuur 5. Grafische weergave van de verschillende reductiefuncties zoals gegeven in Tabel 9 (voor f_S alleen de eerste set parameters).

Literatuurlijst

Beek, C.L. van, E.W.J. Hummelink, G.L. Velthof & O. Oenema, 2004. *Denitrification rates in relation to groundwater level in a peat soil under grassland*. *Biology and Fertility of Soils*, **39**, 329-336.

Gorissen, A., E.W.J. Hummelink & O. Oenema, 2001. *Kwantificering van stikstofverliezen door denitrificatie in de ondergrond*. Nota 140, Plant Research International, Wageningen, 20 p. + bijlagen.

Heinen, M., 2003. *A simple denitrification model? Literature review, sensitivity analysis, and application*. Alterra rapport 690, Alterra, Wageningen, 131 p.

Heinen, M., 2005a. *Simplified denitrification models: overview and properties*. Geoderma, submitted.

Heinen, M., 2005b. *Application of a widely used denitrification model to Dutch data sets*. Geoderma, submitted.

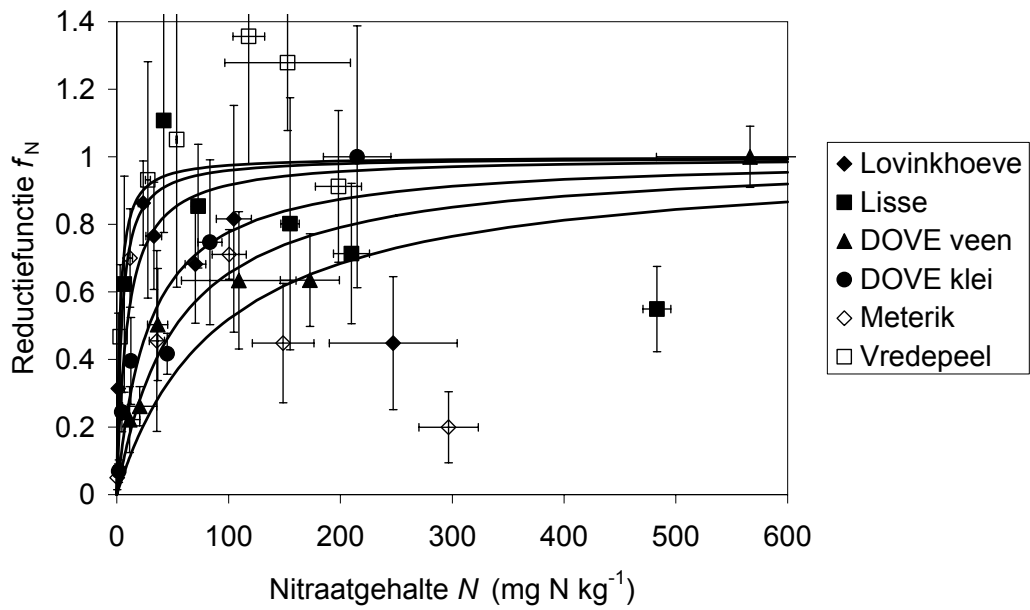
Hénault, C. & J.C. Germon, 2000. *NEMIS, a predictive model of denitrification on the field scale*. *European Journal of Soil Science*, **51**, 257-270.

Tiedje, J.M., 1982. *Denitrification*. In: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney, *Methods of soil analysis, part 2, chemical and microbiological properties*, 2nd edition, pp. 1011-1026. Agronomy series number 9, part 2, ASA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA.

Zwart, K., 2003. *Denitrificatie in de bouwvoor en de ondergrond. Resultaten van metingen in 13 profielen tot 2 m diep*. Alterra rapport 724, Alterra, Wageningen, 57 p.

Zwart, K., A. Smit & K. Rappoldt, 2002. *Stikstofverliezen door denitrificatie in akkerbouw en vollegrondsgroenteteelt. Onderzoek op de kernbedrijven Vredepeel en Meterik van het project 'Telen met toekomst'*. Rapport OV0202, Plant Research International, Wageningen, 16 p.

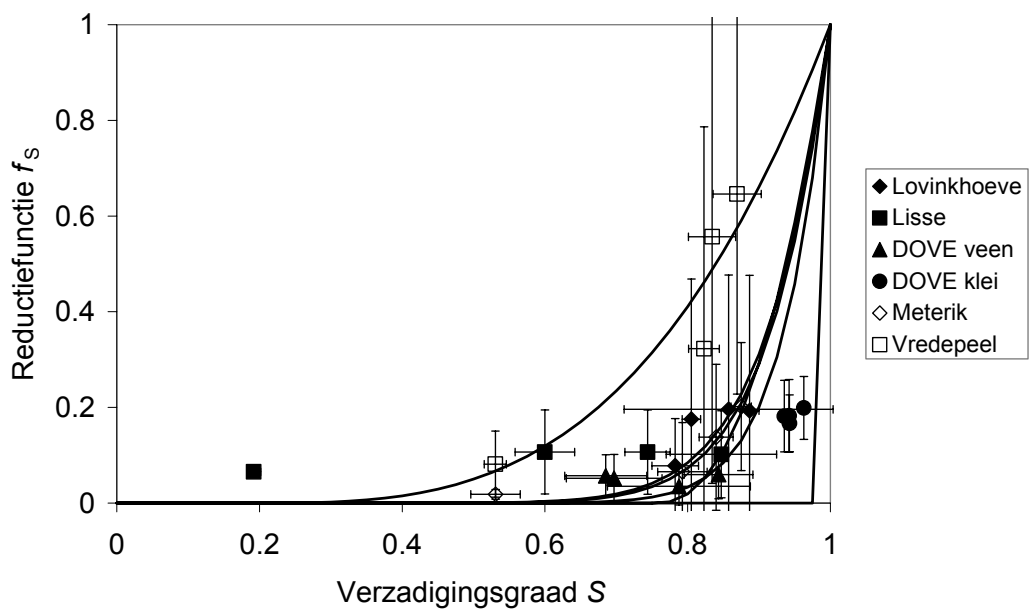
Bijlage 1 $f_N(N)$ bij eerdere bepaling



De parameter K (mg N kg^{-1}) voor de zes locaties.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
K	4.2	9.1	92.4	52.7	2.6	28.7

Bijlage 2 $f_s(S)$ bij eerdere bepaling



De parameters S_t en w voor de zes locaties.

	Lisse	Lovinkhoeve	Meterik	Vlietpolder	Vredepeel	Waardenburg
S_t	0.754	0.0	0.0	0.0	0.178	0.999
w	2.352	11.08	11.65	15.24	3.193	2.485