

*rivm*

Rapport 680150002/2008  
W.A.J. van Pul et al.

## Het ammoniakgat: onderzoek en duiding



Planbureau voor de Leefomgeving

RIVM rapport 680150002/2008

## **Het ammoniakgat: onderzoek en duiding**

W.A.J. van Pul (projectleider), RIVM  
M.M.P. van den Broek, RIVM  
H. Volten, RIVM  
A. van der Meulen, RIVM  
A.J.C. Berkhout, RIVM  
K.W. van der Hoek, RIVM  
R.J. Wichink Kruit, Wageningen Universiteit  
J.F.M. Huijsmans, WUR-PRI  
J.A. van Jaarsveld, PBL  
B.J. de Haan, PBL  
R.B.A. Koelemeijer, PBL

**Contact:**

W.A.J. van Pul  
Laboratorium voor Milieumetingen, RIVM  
addo.van.pul@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Directoraat-Generaal Milieubeheer (VROM/DGM), in het kader van Project M/680150 Ammoniak.

© RIVM 2008

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'.

## Rapport in het kort

### Het ammoniakgat: onderzoek en duiding

De berekende concentratie van ammoniak in de buitenlucht was de afgelopen jaren ongeveer 25% lager dan de gemeten concentraties uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit van het RIVM. Dit verschil werd het ammoniakgat genoemd. Op basis van recent onderzoek door het RIVM in samenwerking met het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL), Wageningen Universiteit (WUR) en het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) is het rekenmodel aangepast en kon worden vastgesteld dat er geen significant verschil meer is tussen de gemeten en de berekende concentraties van ammoniak. Dit betekent dat een grote onzekerheid die er was rond de hoogte van de ammoniakemissies en het bereiken van de ammoniakemissiedoelstelling in de National Emission Ceiling Directive (NECD) van de EU in 2010 voor Nederland is afgenomen.

In dit onderzoek zijn de drie gebieden waar de mogelijke oorzaken van het ammoniakgat zaten verder uitgewerkt: a) in de metingen van ammoniak in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit, b) in de berekeningswijze van het verspreidingsmodel OPS van PBL/RIVM en c) in de ammoniakemissies.

De metingen van ammoniak in de buitenlucht blijken een onzekerheid van circa 7% te hebben. Op basis van recente literatuur en nieuwe metingen door RIVM/WUR kon de conclusie getrokken worden dat de snelheid waarmee ammoniak uit de atmosfeer verwijderd wordt, tengevolge van opname door vegetatie en bodem, aanzienlijk lager is dan werd aangenomen in het OPS-model. Hierdoor werd de ammoniakconcentratie in de buitenlucht ongeveer 15% te laag berekend. Hiermee werd het ammoniakgat verkleind naar 10%.

Daarnaast blijken er nog emissies van ammoniak te zijn vanaf gewassen, met name tijdens afrijping, die niet in de nationale emissies meegenomen worden. Dit zou circa 4% van de nationale emissies kunnen bedragen. Als deze emissies meegenomen worden, verkleint het ammoniakgat verder naar circa 5%.

Aangezien zowel de metingen als de berekeningen van de ammoniakconcentratie nog onzekerheden bevatten, kan gesteld worden dat het huidige verschil tussen de gemeten en de berekende ammoniakconcentratie niet significant meer is.

Trefwoorden:

Ammoniak, ammoniakgat, landbouw, emissies, metingen, depositie, model, OPS



## Abstract

### **The ammonia gap: research and interpretation**

The modelled concentration of ammonia in the atmosphere over the past years was found to be about 25% lower than the measured concentrations in the Dutch Monitoring Network. This is known as the ammonia gap. Based on recent research carried out by RIVM in cooperation with PBL, WUR and ECN, it is concluded that a significant gap between modelled and measured ammonia concentrations no longer exists. With this finding a large uncertainty about the ammonia emissions and the compliance with the ammonia emission of the National Emission Ceiling Directive of the EU for 2010 has been taken away.

The three reasons for the ammonia gap were studied, i.e. the uncertainties in a) the measurements of ammonia, b) the modelling of the ammonia concentrations with the PBL/RIVM OPS model and c) in the emissions of ammonia.

The uncertainty in the ammonia concentration measurements was estimated to be approximately 7%. From recent literature and novel measurements it was concluded that the velocity with which ammonia is removed from the atmosphere, by vegetation and soil, was much smaller than was assumed in the OPS model. With this lower velocity the ammonia concentrations were calculated to be 15% higher. With this finding the ammonia gap was diminished to 10%.

Emissions from crops especially during senescence are present which are not incorporated in the national emissions. This would account for about 4% of the national emissions. With these emissions the ammonia gap further reduces to about 5%.

Given the uncertainties in the measurements and the modelling of the ammonia concentrations this gap cannot be considered as significant.

Key words: ammonia, ammonia gap, agriculture, emissions, measurements, deposition, modelling.



# Inhoud

<b>Samenvatting</b>		<b>11</b>
<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Metingen van ammoniak</b>	<b>19</b>
2.1	Meetmethoden in het LML	19
2.1.1	Standaardmeetmethode ammoniak in lucht	19
2.1.2	Standaardmeetmethode ammoniumaerosol	19
2.1.3	Standaardmeetmethode ammonium in neerslag	20
2.2	Meetlocaties	20
2.3	Verloop in de tijd van ammoniakconcentraties	21
2.4	Representativiteit metingen voor Nederland	23
2.5	Vergelijking met andere ammoniakmeetmethoden	24
2.5.1	Veldvergelijkingscampagne in Zegveld	24
2.5.2	Vergelijkingscampagne in Vredepeel	26
2.6	Samenvattend	27
<b>3</b>	<b>Modelberekeningen met OPS</b>	<b>29</b>
3.1	Processen in de atmosfeer	29
3.2	Modelbeschrijving OPS	30
3.3	Modelonzekerheden buiten emissie en droge depositie om	31
3.4	Vergelijking modelberekeningen met metingen	32
3.4.1	Gemodelleerde en gemeten ammoniak	32
3.4.2	Vergelijkingen met andere metingen	34
3.5	Samenvattend	34
<b>4</b>	<b>Emissies</b>	<b>37</b>
4.1	Het VELD-project	37
4.1.1	Emissies	37
4.1.2	Vershil model/metingen	37
4.1.3	Samenvattend	39
4.2	Emissies uit aanwending van dierlijke mest	39
4.2.1	Materiaal en methoden	39
4.2.2	De meetcampagnes	41
4.2.3	Emissiefactor bij uitrijden van dierlijke mest	45
4.2.4	Samenvattend	46
4.3	Ammoniakemissie uit vegetatie	46
4.3.1	Samenvattend	50
4.4	Meettechnische aspecten van oppervlaktebronnen	50
<b>5</b>	<b>Droge depositie</b>	<b>53</b>
5.1	Depositiemetingen boven agrarisch gebied	54
5.1.1	Depositiemetingen op grasland, de Haarweg, Wageningen	54
5.1.2	Aanvullende depositiemetingen boven bemest grasland	61
5.1.3	Metingen van externe weerstand Rext	62
5.2	Onzekerheden in berekende droge depositie	64
5.2.1	DEPAC-weerstandsmodule in OPS	64
5.2.2	Gevoeligheid voor de oppervlakteweerstand	66



5.2.3	Vergelijking van de oppervlakteweerstanden in DEPAC en EMEP met gemeten depositie boven grasland	70
5.2.4	Nieuwe berekeningen gebaseerd op een aangepaste DEPAC	71
5.2.5	Het effect van een verhoogde oppervlakte weerstand in het operationele OPS-model	74
5.3	Samenvattend	75
5.3.1	Concentratie en depositie berekeningen met OPS	75
5.3.2	Vooruitblik naar een realistische beschrijving van de depositie	77
<b>6</b>	<b>Situatie in het buitenland</b>	<b>79</b>
6.1	België	79
6.2	Groot-Brittannië	79
6.3	Denemarken	79
6.4	Duitsland	80
6.5	Samenvattend	80
<b>7</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>81</b>
7.1	Conclusies	81
7.2	Metingen	81
7.3	Modelberekeningen	81
7.4	Emissies	82
7.5	Ammoniakgat	83
7.6	Buitenland	83
7.7	Aanbevelingen	83
	<b>Literatuur</b>	<b>85</b>
	<b>Afkortingen</b>	<b>93</b>
	<b>Bijlage Rapporten en publicaties ten behoeve van het ammoniakgatonderzoek door RIVM in samenwerking met andere instituten</b>	<b>95</b>

## Voorwoord

Het ammoniakgat, het verschil tussen de berekende en de gemeten ammoniakconcentraties in Nederland, is ongeveer tien jaar geleden geconstateerd. Sindsdien is er door meerdere instituten onderzoek uitgevoerd om meer duidelijkheid te krijgen over de reden van het ammoniakgat. RIVM heeft in opdracht van het directoraat/generaal Milieubeheer (DGM) op dit vlak onderzoek uitgevoerd. Voor een groot deel heeft dat plaatsgevonden in samenwerking met andere instituten zoals PBL, ECN en WUR. Delen van deze, gezamenlijke, onderzoeken zijn al eerder gerapporteerd of gepubliceerd en staan vermeld in een bijlage bij het rapport. In dit rapport geven we een overzicht van het gerapporteerde onderzoek en het recentere onderzoek dat is uitgevoerd door het RIVM in samenwerking met PBL, ECN en WUR, en de betekenis daarvan op de duiding van het ammoniakgat. De heren J.W. Erisman en A. Bleeker (ECN) en J. Duyzer (TNO) hebben het concept van het rapport becommentarieerd. Wij willen ze graag hiervoor bedanken.



## Samenvatting

Het ammoniakgat is het verschil tussen de gemeten en berekende concentratie van ammoniak in de atmosfeer. De concentratie wordt gemeten in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en berekend met het atmosferische verspreidingsmodel OPS (Operationele Prioritaire Stoffen) van RIVM/PBL op basis van emissies zoals die door de EmissieRegistratie (ER) worden gerapporteerd. De grootte van het verschil varieert van jaar tot jaar zonder dat er een duidelijke trend is. Gemiddeld over de jaren 1995 tot heden is de gemiddeld berekende concentratie ruim 25% lager dan de gemiddeld gemeten concentratie. De oorzaken van het gat kunnen in drie gebieden gezocht worden:

- a) de metingen;
- b) het verspreidingsmodel OPS; en
- c) de emissies.

RIVM, PBL (Planbureau voor de Leefomgeving, voorheen Milieu en Natuurplanbureau), ECN en WUR hebben onderzoek uitgevoerd op alle drie gebieden. Het onderzoek heeft ertoe geleid dat uitspraken gedaan kunnen worden over de nauwkeurigheid van de metingen en de OPS-berekeningen. Op het gebied van emissies is in de samenwerking tussen de instituten beperkter onderzoek uitgevoerd: er is gekeken naar de ammoniakemissies bij aanwending van dierlijke mest en naar emissiebronnen die mogelijk niet in de berekening van het Mest en Ammoniak Model (MAM) worden meegenomen.

De EmissieRegistratie gebruikt het MAM-model (inmiddels na een herziening overgegaan in het MAMBO model) om de ammoniakemissies uit landbouw te berekenen. Wat betreft het MAM-model hebben de ministeries van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) en Volkshuisvesting, Ruimtelijke ordening en Milieubeheer (VROM) de Commissie van Deskundigen Meststoffenwet (CDM) gevraagd om een nieuw protocol voor de monitoring van ammoniakemissies uit de landbouw in Nederland op te stellen. Dit onderzoek wordt in de tweede helft van het jaar 2008 afgerond. Het protocol zal zeer waarschijnlijk ook tot een nieuwe schatting van de emissie leiden.

Het ammoniakgat is geconstateerd door de ammoniakconcentraties in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) te vergelijken met de berekende concentraties. Er wordt echter ook een vergelijkbaar gat aangetroffen bij de concentraties van ammonium in aerosol en regenwater. Omdat de ammoniakconcentratie in de buitenlucht de indicator is die het meest direct gekoppeld is aan de ammoniakemissies, concentreren we ons hier op de metingen van de ammoniakconcentratie in de lucht. Bij de interpretatie van de resultaten is echter ook rekening gehouden met de gevolgen voor het verschil tussen metingen en berekeningen voor ammonium in aerosol en regenwater.

We geven hier een samenvatting van de resultaten van het onderzoek naar onzekerheden in het meten van de ammoniak- en ammoniumconcentratie en het berekenen van ammoniakconcentratie met het OPS model. Voor de emissies, zal dat slechts voor enkele specifieke emissiebronnen gebeuren. Uitgaande van de onzekerheden wordt een analyse van de grootte van het ammoniakgat gegeven. Ten slotte zullen de implicaties richting de emissies en depositie op natuur uiteengezet worden.

### ***a) Metingen***

Sinds 1993 worden er in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit ammoniakmetingen verricht. Ondanks de grote ruimtelijke variaties in de ammoniakconcentraties wordt op slechts acht locaties gemeten. Het aantal meetpunten is beperkt vanwege de hoge kosten voor het inrichten en beheren van ammoniakmeetpunten. In 2003 is nagegaan of de metingen in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

representatief zijn voor Nederland. De uurlijkse meetresultaten van de acht permanente LML-stations werden vergeleken met maandelijkse meetresultaten van 159 tijdelijke meetpunten. Uit dit onderzoek werd geconcludeerd dat het ammoniakgat niet wordt veroorzaakt door een inadequate verdeling van de acht meetstations over Nederland.

De onzekerheid van de LML-metingen van jaargemiddelde concentraties wordt geschat op ongeveer 7%. Het teken van de onzekerheid is onbekend en kan leiden tot een systematische afwijking. De toevallige fouten in de metingen worden over de stations en over de jaren uitgemiddeld en zullen niet leiden tot een systematische fout. In vergelijkingsstudies tussen de in het LML gebruikte (AMOR-) monitor en het denudermeetsysteem van het UK National Ammonia Monitoring Network laat de AMOR iets – enkele procenten – hogere waarden zien. Uit deze vergelijking is echter niet op te maken wat de correcte waarde is. Uit de ruime ervaringen met de eenvoudiger te meten componenten NO<sub>2</sub> en SO<sub>2</sub> blijkt dat de onderlinge systematische verschillen tussen monitoren van verschillende typen gewoonlijk 10% bedragen. De concentratie van NO<sub>2</sub> en SO<sub>2</sub> is dus niet nauwkeuriger vast te stellen dan met een onzekerheid van 10%. De bovengenoemde 7% ligt dus in de buurt van de onzekerheden die voor andere stoffen gevonden is.

#### ***b) OPS-model***

Modellen hebben altijd onzekerheden. Het OPS-model is daar geen uitzondering op. De onzekerheden in de modelberekening kunnen leiden tot toevallige en systematische fouten. Net zoals bij de metingen zullen de toevallige fouten over de jaren tegen elkaar wegvallen en spelen dus geen rol in het ammoniakgat. Om een verklaring te vinden voor het ammoniakgat gaat het dus om systematische afwijkingen in de berekeningen. De processen die van grote invloed zijn op de ammoniakconcentratie zijn:

- de verspreiding door de lucht;
- de verwijdering door regen;
- de omzetting naar ammoniumaerosol; en
- de opname van ammoniak aan het aardoppervlak of wel droge depositie.

Uit de analyse van de modelberekeningen volgt dat het drogedepositieproces het enige proces is dat tegelijk de geconstateerde systematische afwijkingen in ammoniak, ammonium in regenwater en ammonium in aerosol kan veroorzaken. Daar komt bij dat over het drogedepositieproces relatief weinig bekend is en de onzekerheden groot zijn.

Op basis van recente literatuur en nieuwe metingen door RIVM/WUR kan de conclusie getrokken worden dat de droge depositie in het OPS-model tot nu toe voor Nederland is overschat. Een van de redenen daarvoor is, dat de parameterwaarden die in het model gebruikt worden, voornamelijk gebaseerd zijn op metingen waarbij sprake was van depositie op natuurlijke vegetatie. De landbedekking van Nederland is echter voor meer dan de helft landbouwgebied. Indien de parameters boven landbouwgrond sterk afwijken van die boven natuurlijke vegetatie, heeft dit voor Nederland grote gevolgen voor de berekeningen. Over de depositie van ammoniak op landbouwgebied is aanzienlijk minder bekend dan op natuurlijke vegetatie. Uit metingen blijkt duidelijk dat de depositie op landbouwgrond aanzienlijk lager is dan op natuurlijke vegetaties. Een belangrijke reden is dat bij landbouwgrond door de bemesting met dierlijke mest en kunstmest de stikstofniveaus van zowel gewas als bodem hoog zijn. Hierdoor neemt het gewas minder ammoniak op. Het gewas kan bij hogere temperaturen zelfs ammoniak emitteren. De effectieve droge depositie van ammoniak op bemeste landbouwgrond is dus lager dan tot nu toe werd verondersteld.

Er zijn berekeningen uitgevoerd in een testversie van OPS waarbij parameters op basis van bovenstaande inzichten zijn aangepast. Uit deze berekeningen blijkt dat de landelijk gemiddelde ammoniakconcentratie na deze correctie ongeveer 15% hoger is dan voorheen door het model werd berekend. Doordat de berekeningen een hogere concentratie te zien geven, komen deze dichterbij de metingen te liggen. Het resterende verschil tussen metingen en berekeningen is ongeveer 10% groot.

Door het aanpassen van het depositieproces in het OPS-model kan dus een deel van het ammoniakgat verklaard worden. Het blijft zo dat de onzekerheden in het depositieproces relatief groot zijn. Daarnaast kent het model nog vele andere processen waarin een systematische onzekerheid aanwezig kan zijn. Echter, het teken van een dergelijke systematische onzekerheid is niet bekend. Een schatting van deze onzekerheid is minimaal 10%.

### *c) Emissies*

De emissies van ammoniak worden jaarlijks berekend voor de EmissieRegistratie van het PBL. Deze emissies bestaan voor circa 90% uit bronnen in de landbouw en voor circa 10% uit overige bronnen zoals verkeer en industrie. De emissies uit de landbouw worden berekend met het mest- en ammoniakmodel (MAM) van het LEI, het landbouweconomisch onderzoekscentrum van de Universiteit Wageningen. De invoer voor de berekeningen bestaat uit inventarisaties van de Dienst Regelingen zoals de landbouwtellingen en de mestgiften op gras en bouwland. De emissies worden uitgesplitst naar:

- a) emissies uit stal- en mestopslagsystemen;
- b) emissies bij aanwending van dierlijke mest en kunstmest; en
- c) emissies tijdens beweiding.

De stalemissie wordt verder onderverdeeld naar diersoort en bij aanwendingsemissies naar gras- en bouwland. Al deze emissies bevatten onzekerheden. De onzekerheid in de totale jaarlijkse emissies wordt geschat op 17% (van Gijlswijk et al., 2004).

Op basis van de vergelijkingen van de berekende met de gemeten ammoniakconcentraties op jaarbasis is niet eenduidig vast te stellen of en zo ja welke soort ammoniakemissies onderschat of overschat zouden zijn. Voornaamste reden daarvoor is dat een dergelijke uitspraak slechts op acht meetpunten (van het LML) gebaseerd zou zijn en dus niet zeer robuust is.

Om het inzicht in emissies te vergroten, is in 2002-2003 het VELD-project uitgevoerd. Daar zijn in een beperkt gebied zeer gedetailleerd de emissies en de ammoniakconcentraties in beeld gebracht. Op basis van het VELD-project zijn uitspraken over de emissies gedaan, namelijk:

- er is geen aanleiding om aan te nemen dat de emissies uit varkensstallen onderschat worden; en
- gedurende de voorjaarsperiode worden de aanwendingsemissies met een factor twee tot drie onderschat.

Op Nederlandse schaal zou het tweede resultaat betekenen dat de emissie met circa 3 tot 23 kton ammoniak onderschat zou zijn. De range 3 tot 23 geeft de variatie aan in de modelonzekerheid met betrekking tot een lage respectievelijk hoge schatting van de droge depositie aan.

Omdat de range zo groot is, hebben RIVM, ECN en WUR aanvullende emissiemetingen uitgevoerd. Op drie verschillende manieren is de emissie na mestaanwending op grasland bemonsterd. Uit deze metingen komt naar voren dat de emissies bij aanwending van dierlijke mest op grasland relatief hoog zijn vergeleken met emissiemetingen die in het verleden zijn uitgevoerd en waarop de nationale emissiecijfers uit de EmissieRegistratie zijn gebaseerd. De zeggenschap van deze experimenten is

echter beperkt. Het betreft immers maar een beperkt aantal metingen onder specifieke weersomstandigheden. Sterk punt bij de metingen is wel dat de verschillende technieken goed met elkaar overeenkomen. Mede op grond van deze metingen zal de emissiecoëfficiënt van het uitrijden van mest voor sommige uitrijdtechnieken in het MAM-model worden verhoogd. Het nieuwe protocol om de emissies te berekenen van de CDM-werkgroep geeft een 10 kton hogere emissie bij het uitrijden van mest dan het oude protocol (Velthof et al., in voorbereiding).

Zoals al bij de modelberekeningen aangegeven is, kunnen landbouwgewassen ammoniak gaan emitteren. Dit vindt voornamelijk plaats bij hogere temperaturen en tijdens het afrijpen (afsterven) van landbouwgewassen. De Deense emissieregistratie geeft een schatting van afrijpingsemissies, die overigens niet als officiële emissies worden meegeteld. Als deze schattingen naar rato ook voor de Nederlandse situatie gelden, zou het gaan om circa 5 kton of wel 4% van de huidige ammoniakemissies. In de context van de analyse van het ammoniakgat kan het niet meenemen van de emissies bij hoge temperaturen (re-emissie) en de emissies bij afrijpen als een systematische afwijking beschouwd worden.

#### ***Het algemene beeld van het ammoniakgat***

Uit de analyses van het onderzoek naar het ammoniakgat is gebleken dat er een systematische afwijking is in de OPS-berekeningen ten gevolge van het hanteren van een te hoge effectiviteit van het droge depositieproces op agrarisch gebied van ongeveer 15%. Dat wil zeggen, het model onderschatte de gemeten concentratie met 15%. Uit berekeningen op basis van nieuwe inzichten over de depositie blijkt, dat er een verschil tussen de berekende en gemeten concentratie van circa 10% resteert.

Uit de experimenten en het literatuuronderzoek die in dit rapport gerapporteerd zijn, volgen sterke aanwijzingen dat de emissies hoger moeten zijn dan ze nu officieel gerapporteerd worden: a) de aanwendingsemissies zijn zeer waarschijnlijk onderschat. De bijtelling die hier verwacht wordt door de CDM-werkgroep is 10 kton en b) tijdens het afrijpen van gewassen komt ammoniak vrij. Een eerste voorlopige schatting bedraagt 5 kton.

Een voorlopig totaal overzicht van de emissies door de CDM-werkgroep is dat de emissies, exclusief afrijpingsemissies, met 1-2 kton toenemen. Dat dit een kleinere toename is dan de 10 kton van de aanwendingsemissies, komt doordat andere emissieposten weer lager worden.

Als we de emissietoename van 1-2 kton en 5 kton door afrijpingsemissies (totaal 6-7 kton) meenemen, dan is het ammoniakgat verder gedicht met 5% en komt het verschil tussen metingen en modelberekeningen uit op circa 5%. Omdat zowel de concentratiemetingen als de modelberekeningen nog systematische fouten van zo'n 10% kunnen bevatten, kan gesteld worden dat een verschil van circa 5% tussen de gemeten en de berekende ammoniakconcentratie niet significant is.

Dat er geen significant ammoniakgat meer is wil niet zeggen dat de emissies perfect zijn. Er kan op basis van de vergelijking tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties geen nauwkeuriger uitspraak gedaan worden dan op circa 10%, gezien de onzekerheden die er zijn in de metingen en modelberekeningen. Dit betekent dat een uitspraak over de emissies nooit nauwkeuriger dan circa 15 kton zal kunnen zijn (bij het huidige emissieniveau).

#### ***Implicaties voor de depositie op natuur***

De systematische afwijking ten gevolge van onzekerheden in de emissies worden direct doorvertaald in de depositievelden. Dat betekent dat de totale depositie over heel Nederland met ongeveer 5% zou toenemen als de bijgestelde emissies inclusief afrijping meegenomen zouden worden.

Wat de gevolgen zijn voor de depositie op de Nederlandse natuur ten gevolge van de overschatte depositiesnelheid op landbouwgebied, is nog niet geheel duidelijk. Voorlopige berekeningen laten zien dat de depositie op Nederlandse schaal beperkt is; een toename van de depositie met enkele procenten.

Dit is beperkt omdat de modelberekeningen zoals gebruikt in Milieubalansen en –Compendium, lineair gecorrigeerd worden voor het ammoniakgat. Een kleine toename in de depositie is te verklaren omdat, in de modelberekeningen, door de lagere depositie van ammoniak op landbouwgebied er meer ammoniak beschikbaar is om te deponeren op natuur. Dit is echter een gemiddelde voor alle natuur in Nederland. Het ruimtelijk patroon van de depositie op de natuur in Nederland kan wel veranderen. Dit zal met een vernieuwde versie van het OPS model verder onderzocht moeten worden.

### ***Buitenland***

De belasting van het milieu door ammoniak is niet alleen een Nederlands probleem. Over grote delen van Europa worden de kritische waarden voor stikstofdepositie van natuur overschreden. Voor het beeld dat Nederland in het buitenland heeft ten gevolge van het ammoniakgat, is het belangrijk om te weten of ook andere landen ook een ammoniakgat hebben.

Een tweetal Europese landen brengt de ammoniakproblematiek met gedetailleerdere metingen in beeld op continue basis en voert ook modelberekeningen uit. Dat zijn naast Nederland Groot-Brittannië en Denemarken. In Groot-Brittannië en Denemarken wordt geen ammoniakgat gevonden. In beide landen worden de emissies vanaf landbouwgewassen meegenomen. In Vlaanderen heeft op incidentele basis gedurende een jaar een intensivering van metingen en modelberekeningen plaatsgevonden waar wel een ammoniakgat gevonden werd. De oorzaak werd in Vlaanderen gelegd bij een onderschatting van de stalemissies.





# 1 Inleiding

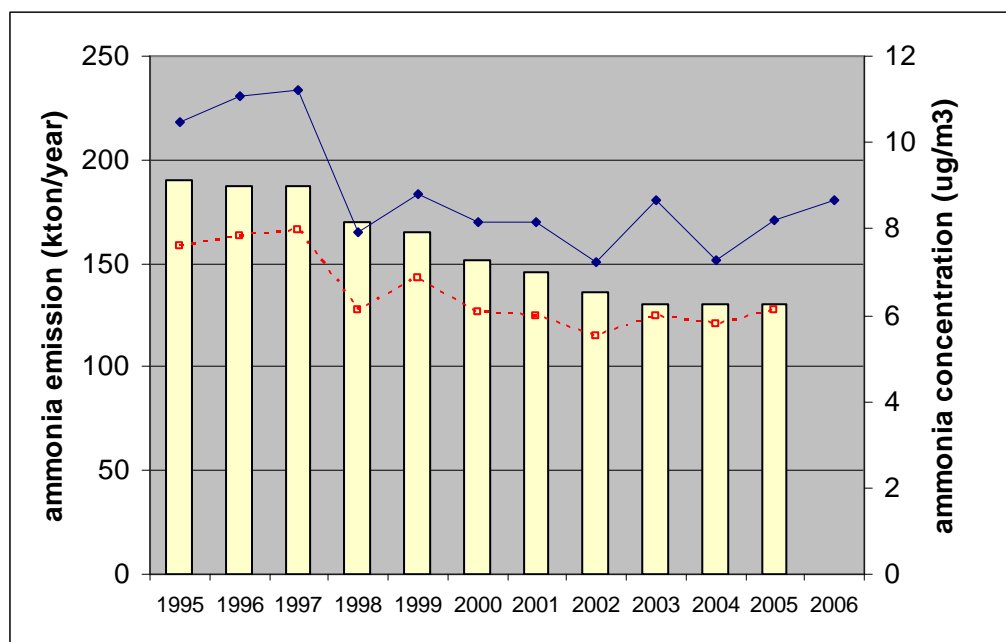
De verontreiniging van het milieu door ammoniak is een probleem dat al enkele decennia bestaat. Ammoniak kan leiden tot eutrofiering van ecosystemen en kan doordat bij de omzetting van ammoniak in de bodem zuur gevormd wordt, leiden tot verzuring van de bodem. Daarnaast wordt ammoniak door de in de lucht aanwezige zuren omgezet in ammoniumzouten zoals ammoniumsulfaat en -nitraat en draagt daardoor bij aan de fijnstofproblematiek. Ammoniak wordt voornamelijk, ongeveer 90%, door de landbouw in het milieu gebracht (de Haan et al, 2008). Sinds 1986 is er nationaal beleid dat als doel heeft de emissies en de depositie op natuurgebieden te verminderen. Ook internationaal zijn doelstellingen voor het verminderen van emissies afgesproken in de EU (NEC-richtlijn, EU 2001) en in de Conventie voor lange afstands- en grensoverschrijdend transport van luchtverontreiniging van de UN-Economische Commissie voor Europa (UN-ECE); het Gotenborg-protocol (1999). Voor Nederland houdt dat in dat in het jaar 2010 de nationale emissie van ammoniak niet meer mag zijn dan 128 kton (miljoen kilo of Gg). De ontwikkelingen in de emissies van jaar tot jaar worden door de EmissieRegistratie in kaart gebracht. Deze registraties zijn voornamelijk gebaseerd op de metingen van de veestapel van het Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS) en de registratie van de aanwending van dierlijke mest en kunstmest op gras en landbouwgrond (Van der Hoek, 2002). Deze emissiecijfers worden jaarlijks gerapporteerd in EU- en UN-ECE-verband (EEA, 2007).

De emissies van ammoniak kunnen praktisch gezien niet landelijk gemeten worden. Om de emissies van ammoniak en belasting van het milieu door ammoniak te kunnen volgen, wordt in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) de concentratie van ammoniak en ammoniumaerosol in lucht en ammonium in regenwater gemeten. De concentratie van ammoniak in de lucht is de meest geschikte indicator om de trend in de emissies te kunnen volgen. In 1998 bleek dat de daling die toen in de emissies gerapporteerd werd, niet overeen kwam met de trend in de ammoniakconcentraties in de atmosfeer (Erisman et al., 1998). Sterker nog, de ammoniakconcentraties stegen, terwijl de emissies een daling te zien gaven. Het beleidsmatige belang van deze constatering was dat de effectiviteit van de ingezette maatregelen om de ammoniakemissies te reduceren minder groot zou zijn dan gedacht. Dit uit elkaar lopen van trends is toen het ammoniakgat gaan heten. Naar aanleiding van deze constatering is het protocol voor de emissieberekening geëvalueerd (van Steenvoorden et al., 1999). Hierop is de berekening van de emissie aangepast. De trends in emissies en metingen spreken elkaar sindsdien niet meer tegen en is er van een ammoniakgat 'in de trend' geen sprake meer (MilieuBalans, 2001).

Er is echter nog wel een verschil tussen de metingen en de modelberekeningen van de ammoniakconcentratie. Naast deze rechttoe rechtaan vergelijking van emissies met metingen, worden namelijk berekeningen van de ammoniakconcentraties uitgevoerd met het OPS-model op basis van de emissies van de EmissieRegistratie. In OPS worden alle relevante processen die de concentratie van ammoniak in de buitenlucht bepalen, meegenomen. Zo wordt een goede schatting van de ammoniakconcentratie verkregen die vergeleken kan worden met de gemeten concentraties. Uit de vergelijking tussen gemeten en berekende concentraties kan dan weer een uitspraak gedaan worden over de betrouwbaarheid van de berekening van de ammoniakemissie. Het blijkt dat de berekende concentraties ruim 25% onder de gemeten waarden liggen (Figuur 1.1). Dit verschil is betrekkelijk constant over de jaren. Dit gat tussen metingen en modelberekeningen is wederom ammoniakgat gaan heten. Ook de ammoniumconcentratie in aerosol en neerslag vertonen eenzelfde gat tussen gemeten en berekende waarden.

De onderschatting van de ammoniakconcentratie door het OPS-model is uitgebreid onderzocht (van Jaarsveld et al., 2000b; Smits et al., 2005). Twee mogelijke hoofdredenen zijn daarbij naar boven gekomen: a) een mogelijke onderschatting van de ammoniakemissies bij aanwending van dierlijke mest en b) een overschatting van de depositie van ammoniak: een overschatting van de depositie van

ammoniak in het OPS-model leidt tot een te lage concentratie van ammoniak in de lucht. Afhankelijk van de oorzaak van het ammoniakgat zijn de beleidsimplicaties verschillend: als het gehele ammoniakgat te wijten is aan emissies dan ontbreekt er circa 40 kton aan emissies en zou Nederland ineens 40 kton extra moeten rapporteren en in het kader van de NEC-doelstelling moeten reduceren. Als het gat te wijten is aan de depositiebeschrijving in het OPS-model dan hoeven de emissies niet bijgesteld te worden en zal slechts het depositiepatroon over Nederland enigszins veranderen.



**Figuur 1.1** Emissies van ammoniak (histogrammen) en gemeten en berekende ammoniakconcentraties gemiddeld over de LML-meetstations (blauw respectievelijk rood).

In dit rapport zullen we een overzicht geven van het onderzoek dat door het RIVM in samenwerking met PBL, ECN en WUR is uitgevoerd om het ammoniakgat te verklaren en conclusies te formuleren ten aanzien van de huidige status van het ammoniakgat.

In Hoofdstuk 2 wordt een overzicht gepresenteerd van de metingen in het LML, de nauwkeurigheid van de metingen en typische niveaus in ruimte en tijd die in Nederland voorkomen. Vervolgens zal een korte uiteenzetting van het OPS-model en de belangrijkste atmosferische processen die een rol spelen in de beschrijving van de ammoniakconcentratie gegeven worden (Hoofdstuk 3). In Hoofdstuk 4 wordt een overzicht gegeven van het onderzoek dat in het kader van het ammoniakgat is uitgevoerd op het gebied van emissies. Hoofdstuk 5 laat zien wat de bijdrage is van onzekerheden in berekende droge depositie aan het ammoniakgat. In Hoofdstuk 6 wordt een beknopte beschrijving gegeven van de buitenlandse situatie met betrekking tot het bestaan van een ammoniakgat. De uiteindelijke synthese van dit onderzoek uitmondend in een nieuwe status van het ammoniakgat staat beschreven in de Conclusies in Hoofdstuk 7 en in de samenvatting vooraan in dit rapport.

## 2 Metingen van ammoniak

In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de ammoniakmetingen. Er wordt een overzicht gegeven van de gehanteerde meetmethoden in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit van het RIVM voor de verschillende ammoniakcomponenten (ammoniak in lucht, ammoniumaerosol en ammonium in neerslag) en van de meetlocaties. Met een overzicht van de resultaten van ammoniakmetingen over langere periode wordt het gemiddelde dagverloop, het maandverloop en het verloop van jaar tot jaar gedemonstreerd. Verder wordt op de representativiteit van de meetlocaties voor heel Nederland ingegaan en worden (voorlopige) resultaten van twee vergelijkingscampagnes voor ammoniakmeetmethoden in lucht besproken. Ten slotte wordt de conclusie over de overall onzekerheid in de jaargemiddelde metingen van het LML gegeven.

### 2.1 Meetmethoden in het LML

#### 2.1.1 Standaardmeetmethode ammoniak in lucht

De standaardapparaten waarmee door het meetnet van het RIVM de ammoniakconcentraties in de lucht worden gemeten zijn de zogenaamde AMOR-monitoren, dit zijn natte denudersystemen. De buitenlucht wordt met een bekend debiet langs een absorptievloeistof in een roterende denuderbuis geleid waarin de ammoniak wordt afgevangen. Via doorstroming in een detectieblok wordt de geleidbaarheid gemeten als maat voor de concentratie. De AMOR meet met een tijdsresolutie van twee minuten wat het apparaat geschikt maakt voor het bepalen van uurwaarden of langere gemiddelden.

De monitoren zijn door ECN ontwikkeld (Wyers et al., 1993). De berekende onzekerheid van de uurwaarde en het jaargemiddelde zijn circa 10% en 7% (Blank, 2001). Deze onzekerheid kan leiden tot een systematische afwijking van de gemeten concentratie waarvan het teken onbekend is. Deze onzekerheden zijn vergelijkbaar in grootte met onzekerheden in het uur- en jaargemiddelde van componenten zoals SO<sub>2</sub> en NO<sub>2</sub> (de EU-eis voor deze componenten is een maximale onzekerheid van 15%; Blank, 2001). Met deze SO<sub>2</sub>- en NO<sub>2</sub>-componenten is een ruime ervaring opgedaan. Ze zijn in principe eenvoudiger te meten dan ammoniak. De huidige onzekerheden in de ammoniakmeetwaarden zijn dus zeker niet onacceptabel.

#### 2.1.2 Standaardmeetmethode ammoniumaerosol

De concentratie van ammoniak in de lucht is weliswaar de meest geschikte indicator om de trend in de emissies te kunnen volgen, het is ook van belang om de concentratie van het ammoniumaerosol te volgen, omdat deze aerosolen een component zijn van fijnstof, en omdat deze aerosolen potentiële interferenten zijn bij de metingen van ammoniakconcentraties in lucht. De concentratie van het ammoniumaerosol wordt gemeten met behulp van *low volume sampling* (LVS). Bemonsterde lucht wordt aangezogen over een filter met een betrekkelijk klein debiet (2,5 m<sup>3</sup>/dag). Het filter wordt geanalyseerd op de verzurende componenten ammonium, chloride, nitraat en sulfaat. De toegepaste methode is semi-automatisch: de monsterneming geschiedt automatisch maar de logistiek, verwisseling en transport van filters, gaat met de hand. De monsterneming vindt om de 24 uur plaats zodat voor elk etmaal een monster beschikbaar is voor analyse. De onzekerheid in de metingen wordt op 6% geschat (Blank, 2001).

### 2.1.3 Standaardmeetmethode ammonium in neerslag

De hoeveelheid ammonium in neerslag wordt bepaald met behulp van monsternamen-opstellingen voor natte depositie. Met deze opstellingen werd de chemische samenstelling van neerslag tot 2006 op vierwekelijkse basis gemeten en daarna op tweewekelijkse basis. De neerslag wordt gedurende deze weken opgevangen door een trechter die in verbinding staat met een verzamelfles. De trechter is tijdens droge perioden afgesloten door een deksel. Het deksel gaat automatisch open wanneer neerslag op een bijbehorende detector valt. Op deze manier wordt voorkomen dat buiten regenperiodes onrechtmatigheden en droge depositie in de trechter terecht komen. Het water in de verzamelfles wordt vervolgens in het laboratorium geanalyseerd op diverse verzurende componenten, waaronder ammonium, en verder op metalen (cadmium, koper, ijzer, lood, zink, arseen, chroom, nikkel, kwik) en op persistente organische componenten. De nauwkeurigheid in de bepalingen van het jaargemiddelde wat betreft ammonium in neerslag is circa 6% (Blank, 2001).

## 2.2 Meetlocaties

De ammoniakcomponenten en de locaties waar deze gemeten worden staan in Figuur 2.1. Op acht locaties worden luchtconcentraties van ammoniak gemeten, op zeven locaties ammoniumaerosol, en op vijftien (vanaf 2006 op elf) locaties wordt de ammoniakconcentratie in regenwater gemeten.



**Figuur 2.1 Meetlocaties van het LML waar ammoniakcomponenten worden gemeten.**

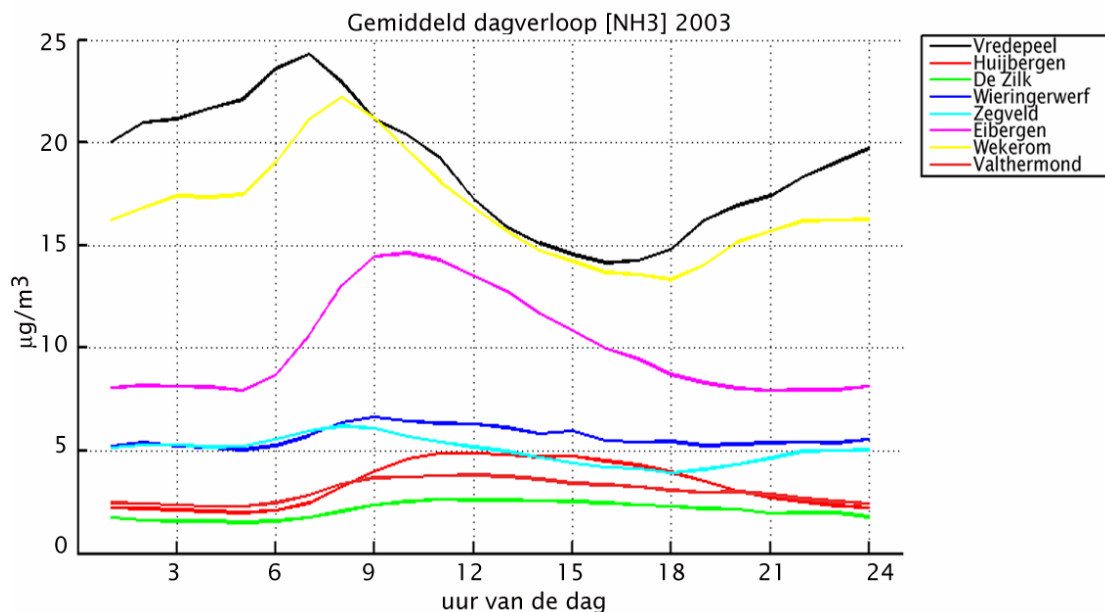
De acht locaties in Nederland waar elk uur ammoniakconcentraties worden bepaald, zijn zo uitgekozen dat er drie staan in gebieden met hoge ammoniakemissies, twee in gebieden met gemiddelde

ammoniakemissies en drie in achtergrondgebieden, dat wil zeggen gebieden met lage ammoniakemissies (Buijsman et al., 1998). De meethoogte is 3,5 m. De representativiteit van de acht meetpunten voor de lokale omgeving is gecontroleerd door metingen uit te voeren van ammoniakconcentraties op vier tot acht punten binnen 3 km rond de meetlocaties (Mennen et al., 1996).

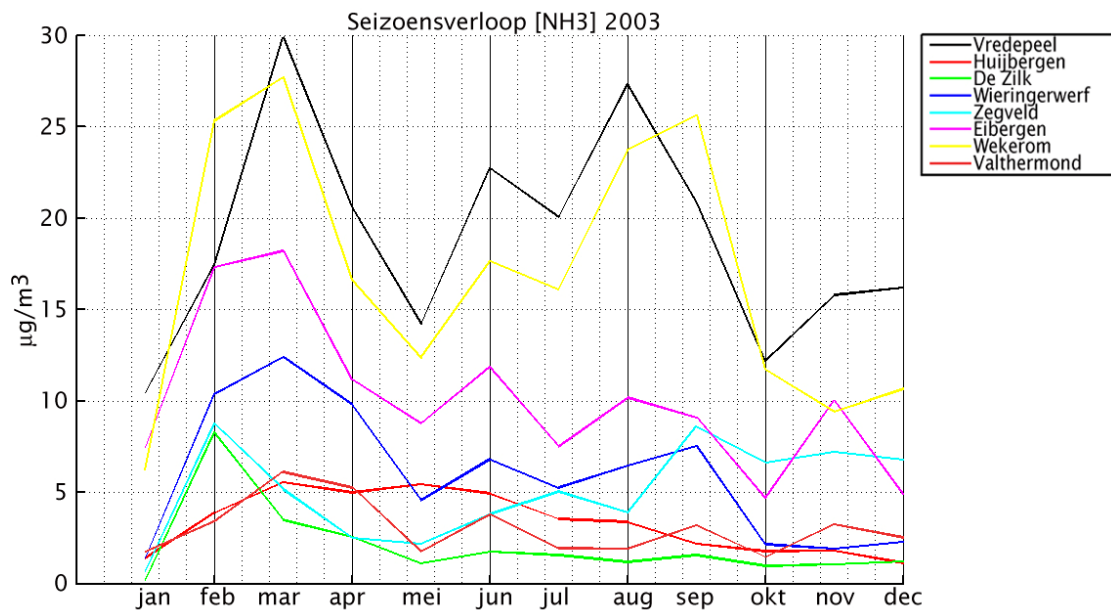
### 2.3 Verloop in de tijd van ammoniakconcentraties

Het totale niveau en het verloop van de gemeten ammoniakconcentraties over dag en seizoen zijn een functie van de variatie in bron, bronhoogte, de atmosferische condities en het oppervlak waarop de ammoniak deponereert. In paragraaf 3.1 wordt nader beschreven hoe de ammoniakconcentratie tot stand komt.

Het dagverloop van ammoniak vertoont bijvoorbeeld een verschillend patroon afhankelijk van de belangrijkste bron in de buurt (zie Figuur 2.2). Wanneer een stal, een continue bron dus, in de buurt aanwezig is zoals bij station Vredepeel, zijn de concentraties 's nachts het hoogst. Wanneer de bronnen verder weg liggen en ammoniak vanaf een zekere afstand aangevoerd wordt, zoals bij station De Zilk, liggen de concentraties niet alleen veel lager, maar vertonen ze ook een omgekeerd verloop. De concentraties zijn nu overdag relatief hoger. Dit verschil in concentratieverloop is een gevolg van verschil in emissies, verspreiding (en daarmee verdunning) en droge depositie. In de nabijheid van stallen, die een meer continu emissieverloop kennen, speelt het feit dat de verspreiding overdag het grootst is de belangrijkste rol. Verder van bronnen verwijderd hangt de verhoging overdag meer samen met de aanwendingsemisies (Van Jaarsveld et al., 2000b).

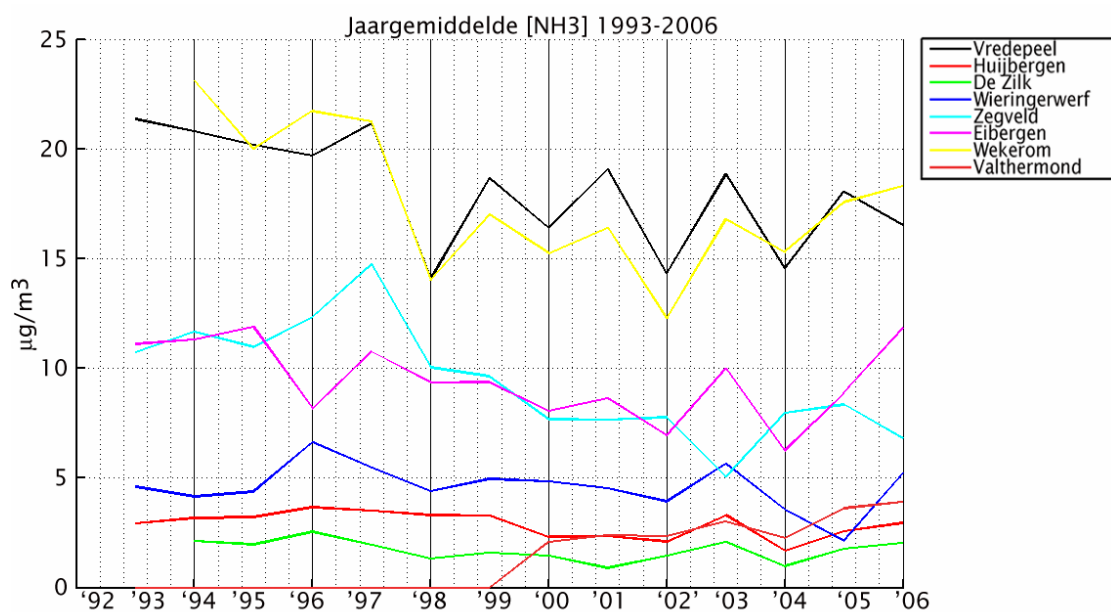


Figuur 2.2 Het verloop van de uurgemiddelde concentraties over 2003 voor de 8 LML-maatstations.



Figuur 2.3 Het verloop van de maandgemiddelde concentraties in 2003 van de 8 LML-metstations.

Het concentratieverloop over het seizoen hangt voornamelijk samen met het verloop in mesttoediening. Met name in het voor- en najaar wordt veel mest uitgereden, wat relatief hoge concentraties veroorzaakt. Figuur 2.3 laat een voorbeeld zien van maandgemiddelde waarden voor de metingen uit de LML-stations voor het jaar 2003. Een kleiner seizoenseffect wordt veroorzaakt door stalemissies, die door de hogere temperaturen in de zomer toenemen. Een bijdrage aan deze verhoogde concentraties in de zomer wordt ook geleverd door emissies vanuit het gewas/bodem bij hoge oppervlaktetemperaturen (Farquhar et al., 1980; Wichink Kruit et al., 2007).



Figuur 2.4 Het verloop van de jaargemiddelde concentraties van ammoniak voor de 8 LML-metstations.

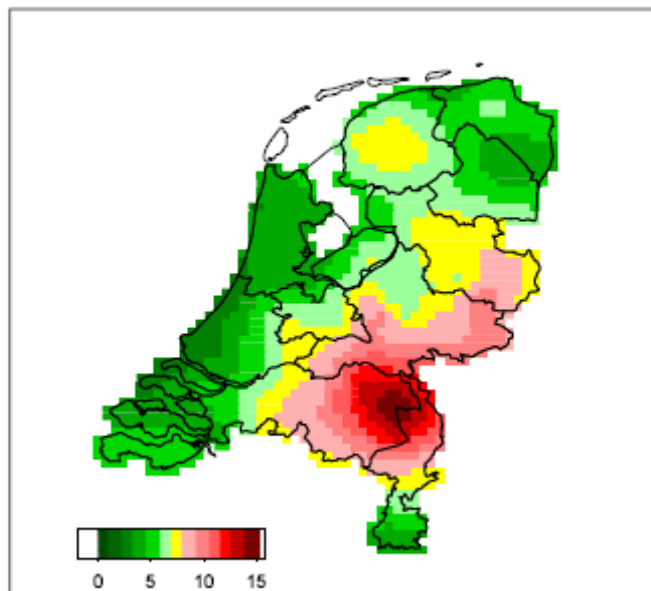
Het jaarverloop van de concentraties van ammoniak voor de acht LML-stations is weergegeven in Figuur 2.4. De verschillen in ammoniakconcentraties van jaar tot jaar hangen onder andere af van de meteorologische omstandigheden, bijvoorbeeld de hoeveelheid regenval in een jaar en de gemiddelde temperatuur in de zomer.

## 2.4 Representativiteit metingen voor Nederland

Gezien de grote variatie in ammoniakemissies over heel Nederland, en het sterk lokale karakter van de meeste emissiebronnen, is het moeilijk om met een relatief beperkt aantal LML-meetlocaties een gedetailleerde beschrijving te krijgen voor het concentratieverloop over heel Nederland. Voor dit doel worden emissiegegevens en OPS-modelberekeningen gebruikt (zie Hoofdstuk 3). Het is van belang om na te gaan of het ammoniakgehalte afhankelijk is van de beperkte meetconfiguratie. Gedurende een jaar, van september 2000 tot september 2001, heeft er daarom een onderzoek gelopen waarbij gebruik werd gemaakt van passieve samplers. Hiermee werd een beeld verkregen van de ammoniakconcentraties verdeeld over Nederland, en daardoor van de representativiteit van de acht LML-ammoniakmeetpunten. Op 159 locaties, in een 15 bij 15 km rooster verspreid over Nederland, is gedurende een jaar iedere maand de gemiddelde ammoniakconcentratie bepaald. De acht LML-meetpunten zelf waren ook onderdeel van de locaties voor passieve samplers. De passieve samplers zijn gekalibreerd met behulp van een vergelijking tussen de passieve-samplerresultaten op deze acht LML-meetpunten en de standaardresultaten van het meetnet. Vervolgens is gekeken of de jaargemiddelde concentratie van ammoniak, berekend op basis van de metingen op de 159 locaties (zie Figuur 2.5), overeenkomt met de jaargemiddelde concentratie van ammoniak gebaseerd op de acht LML-meetpunten. De bevinding was dat de acht LML-stations een ongeveer 18% hogere jaargemiddelde concentratie gaven dan de passieve samplers (Velders et al., 2002). De acht LML-meetlocaties staan dus gemiddeld in gebieden met relatief iets hogere ammoniakemissies dan de 159 passieve samplers.



Gemiddeld NH<sub>3</sub>: Sept. 2000 - Aug. 2001



**Figuur 2.5** Jaargemiddelde ammoniakconcentratie over Nederland (in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) van september 2000 tot september 2001 op basis van een interpolatie van 159 passievasamplermetingen (figuur 4.1 uit Velders et al., 2002). Met deze interpolatie is een beeld van de regionale verdeling van de ammoniakconcentratie verkregen.

Uit het onderzoek bleek verder dat de regionale verdeling van de jaargemiddelde ammoniakconcentraties gemeten met de passieve samplers (zie Figuur 2.5) goed overeenkomt met het verdelingspatroon berekend met het OPS-model. Bovendien is de onderschatting van ongeveer 30% door het OPS-model voor de concentraties gemeten op de 159 passievasamplerclocaties vrijwel hetzelfde als de onderschatting gevonden voor de acht LML-clocaties. Dat wil zeggen dat het ‘ammoniakgat’ ongeveer even groot is voor de 159 passievasamplerclocaties als voor de acht LML-clocaties. Dit betekent dat de LML-clocaties representatief zijn voor de variatie aan concentraties gevonden in Nederland (Van Pul et al., 2004), en dat de grootte van het ammoniakgat onafhankelijk is van de huidige keuze van LML-meetpunten.

## 2.5 Vergelijking met andere ammoniakmeetmethoden

De laatste jaren zijn alternatieve methoden om ammoniak in lucht te meten verder ontwikkeld en verbeterd. Hieronder bespreken we een aantal aspecten die met deze ontwikkelingen te maken hebben, met name hoe de AMOR-resultaten zich verhouden tot resultaten van alternatieve meetmethoden.

### 2.5.1 Veldvergelijkingscampagne in Zegveld

Van september 2003 tot juni 2006 vond er op de meetlocatie van het RIVM in Zegveld een vergelijkingscampagne plaats voor ammoniakmetingen door het RIVM AMOR-systeem en het DELTA (DENuder for Long-Term Atmospheric)-bemonsteringssysteem van de CEH (Centre for Ecology and Hydrology) Edinburg (Sutton et al., 2001). De resultaten van deze campagne zijn in detail beschreven

door Tang et al. (2006). Het doel van deze campagne was om de meetnauwkeurigheid vast te stellen van de twee verschillende meetmethodes.

Het DELTA-systeem is een langetermijnmonitor, die data levert geïntegreerd over een langere periode, in dit geval maandgemiddelden. Het DELTA-systeem wordt in het UK National Ammonia Monitoring Network gebruikt om maandconcentraties te bepalen van ammoniak en ammoniumaerosol ([www.cara.ceh.ac.uk](http://www.cara.ceh.ac.uk)).

Twee DELTA-systemen, gebouwd door CEH Edinburg, werden naast de AMOR-monitor van het RIVM geïnstalleerd. De twee DELTA-systemen waren bevestigd aan de reling op het dak van de meethut, vlak naast de aanzuigpijp van de AMOR (zie Figuur 2.6). Een sterk punt van de DELTA-apparaten is dat ze, in tegenstelling tot de AMOR, zeer korte aanvoerleidingen hebben. Lange aanvoerleidingen kunnen mogelijk voor problemen zorgen omdat er adsorptie van ammoniak kan plaatsvinden op de wanden van de leidingen. Er werden twee DELTA-systemen parallel gebruikt om de nauwkeurigheid van de methode te kunnen testen.

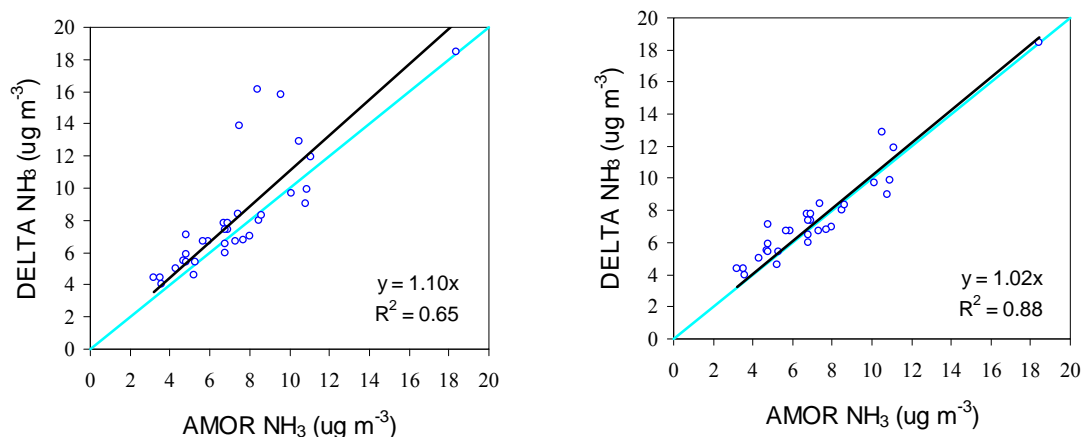


**Figuur 2.6** Foto van de meetlocatie in Zegveld. De twee DELTA-systemen (blauwe kastjes) zijn vastgemaakt aan de reling vlak naast de aanzuigpijp van de AMOR.

Het DELTA-systeem maakt gebruik van glazen denuders. Een laminaire luchtstroom wordt door een glazen buis gestuurd die is gecoat met citroenzuur. De ammoniak wordt opgeslagen op de wanden van de buis, om later in het laboratorium geanalyseerd te worden, terwijl ammoniumaerosol wordt doorgelaten. De scheiding tussen ammoniumaerosol en ammoniakgas wordt bewerkstelligd door de veel snellere diffusie van gassen naar de buiswanden ten opzichte van dat van deeltjes.

Om de resultaten van de twee meetmethodes te kunnen vergelijken zijn de uurwaardes van de AMOR omgerekend naar maandgemiddelden. Allereerst zijn de resultaten van de twee DELTA-systemen vergeleken om te zien wat de reproduceerbaarheid van de data is. Dit is binnen 10% voor de maandwaarden; het verschil in jaargemiddelden is ongeveer 1%. In de linker grafiek in Figuur 2.7 laten we een vergelijking zien tussen de maandwaarden van de twee DELTA-systemen gemiddeld en de AMOR-maandwaarden over de periode van september 2003 tot juni 2006. De vergelijking laat een goede overeenstemming zien tussen de twee methoden, met een  $R^2 = 0.65$ . Er zijn drie datapunten waar de DELTA-methode een veel hoger maandgemiddelde gaf dan de AMOR. Als we deze uitbijters verwijderen, zie rechter grafiek in Figuur 2.7, is de overeenkomst nog beter, met een  $R^2 = 0.88$ . Een mogelijke factor die bijdragen kan hebben aan het grote verschil tussen de twee meetmethoden voor deze drie maanden is dat de AMOR voor deze maanden tussen de 11% en 20% uitval had en een aantal

pieken in de ammoniakconcentraties gemist kan hebben, zodat het uiteindelijke maandgemiddelde te laag is.



**Figuur 2.7** Vergelijking van de ammoniakmaandwaarden bepaald met de DELTA-methode met de corresponderende AMOR-maandwaarden over de periode van september 2003 tot juni 2006. Links met uitbijters, rechts met drie uitbijters verwijderd. De blauwe lijnen zijn 1:1-lijnen.

Op grond van deze metingen kunnen we concluderen dat beide denudermethoden waarden opleveren die over langere termijnen gemiddeld goed met elkaar overeenkomen. Op enkele uitbijters na ligt het verschil binnen de meetfout in aanmerking genomen dat de nauwkeurigheid van beide instrumenten ongeveer 10% is voor maandwaarden.

## 2.5.2 Vergelijkingscampagne in Vredepeel

Op het RIVM-meetstation in Vredepeel is eind 2007 een vergelijkingscampagne gestart die op dit moment nog gaande is, en waarbij vijf verschillende meetmethoden om ammoniakconcentraties in lucht te bepalen met elkaar worden vergeleken. Onder deze apparaten bevinden zich het standaardapparaat van het RIVM (AMOR), een fotoakoestisch apparaat, een *cavity-ringdown*-instrument, en een NO<sub>x</sub>-monitor met NH<sub>3</sub>-converter. De meetprincipes van met name het fotoakoestische apparaat en het *cavity-ringdown*apparaat sluiten interferentie van niet-ammoniakcomponenten vrijwel uit. Daarnaast is er een op het RIVM ontwikkeld DOAS (Differentiële Optische Absorptie Spectroscopie)-apparaat aanwezig. Niet alleen heeft dit apparaat vrijwel geen last van interferentie, ook heeft het, in tegenstelling tot de andere apparaten, geen aanvoerleidingen met potentieel adsorptieprobleem; het zuigt geen lucht aan, maar meet in-situ. Het DOAS-apparaat zendt UV-licht uit dat op een afstand van 50 m wordt teruggekaatst naar een detector. Het apparaat meet hoeveel licht er over die afstand wordt geabsorbeerd door ammoniak. De hoeveelheid geabsorbeerd licht is een maat voor de ammoniakconcentratie over het pad. Aansluitend aan de veldcampagne in Vredepeel zijn er in april 2008 laboratoriumtesten uitgevoerd, waarna een definitieve kalibratie van de apparaten plaatsvindt. De voorlopige resultaten gemiddeld over meer dan 1.000 uur gemeenschappelijke data tot nu toe verzameld in deze vergelijkingscampagne laten geen aanwijzingen zien die duiden op een significante overschatting (of onderschatting) van de ammoniakconcentraties gemeten door de AMOR. Weliswaar lijkt de AMOR minder snel te reageren op ammoniakpieken en dalen dan de meeste andere apparaten die een veel snellere responstijd blijken te hebben, maar voor

maand- of langere gemiddelden lijkt dit effect uit te middelen. De gemiddelde resultaten van de AMOR liggen tussen de gemiddelde (voorlopige) resultaten van de andere instrumenten in.

## 2.6 Samenvattend

Voor de ammoniakgatproblematiek zijn de metingen van ammoniak in lucht door het LML het meest relevant (zie Inleiding). Deze metingen geschieden met AMOR-apparaten op acht LML-meetlocaties. Onderzoek met een groot aantal passieve samplers laat zien dat deze meetlocaties een goede representativiteit hebben voor Nederland als geheel. De onzekerheden van de AMOR-uurwaarde en het jaargemiddelde zijn respectievelijk circa 10% en 7% (Blank, 2001). Aangezien bij de evaluatie van het ammoniakgat gebruik wordt gemaakt van jaargemiddelde concentraties is de laatstgenoemde onzekerheid van 7% het meest relevant. Deze onzekerheid kan leiden tot een systematische afwijking van de gemeten concentratie waarvan het teken onbekend is. De ammoniakonzekerheden zijn vergelijkbaar in grootte met onzekerheden in het uur- en jaargemiddelde van componenten zoals SO<sub>2</sub> en NO<sub>2</sub> (EU-eis voor deze componenten is een maximale onzekerheid van 15%; Blank, 2001). De SO<sub>2</sub>- en NO<sub>2</sub>-componenten, waarmee een ruime ervaring is opgedaan, zijn in principe eenvoudiger te meten dan ammoniak. De huidige onzekerheden in de ammoniakmeetwaarden zijn dus zeker niet onacceptabel en de verwachting is dat alternatieve ammoniakapparatuur soortgelijke onzekerheden ten toon zal spreiden.

De vergelijking tussen de resultaten van de AMOR en een ander denudersysteem, DELTA, laat zien dat de concentraties over langere tijdsgemiddelden goed overeenkomen. Natte denuderinstrumenten kunnen in principe last hebben van chemische interferenten, en van een geheugeneffect doordat er adsorptie plaatsvindt op de wanden van de leidingen. Beiden zouden tot een systematische overschatting van de ammoniakwaarden kunnen leiden, die ook afhangt van de meetlocatie en het seizoen. In Vredepeel wordt de resultaten van de AMOR vergeleken met die van andere apparaten, die geen of weinig last van interferenten hebben. De voorlopige resultaten van deze campagne wijzen er echter vooralsnog niet op dat dit een significante rol speelt voor de resultaten van de AMOR.



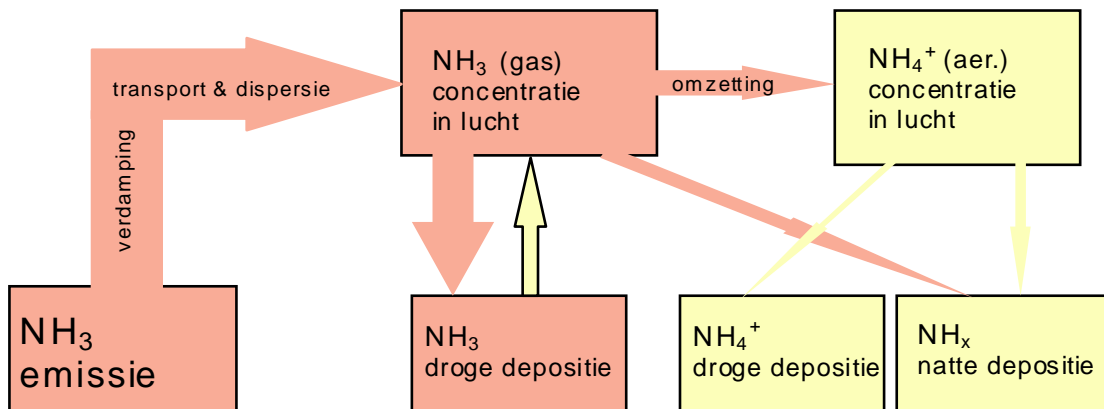
### 3 Modelberekeningen met OPS

Het model dat gebruikt wordt voor de berekening van landelijk gemiddelde concentraties van ammoniak, ammoniumaerosol en depositie, is het OPS-model. In dit hoofdstuk wordt dit model beschreven en de onzekerheid van het model geschat. Allereerst wordt besproken hoe atmosferische processen de concentratie van ammoniak en aanverwante parameters bepalen en hoe deze processen in het model vervat zijn. Vervolgens worden potentiële onzekerheden van de modelresultaten besproken. In dit hoofdstuk richten we ons op de inherente modelonzekerheid buiten emissie en droge depositie om. Van deze laatste twee processen in het model was al bekend dat ze zeer waarschijnlijk van invloed zijn op de grootte van het ammoniakgat. Om die reden worden ze apart behandeld in respectievelijk Hoofdstuk 4 en 5.

Ten slotte wordt de vergelijking gepresenteerd van de berekende ammoniakresultaten met de in Hoofdstuk 2 besproken meetresultaten.

#### 3.1 Processen in de atmosfeer

Ammoniak wordt voornamelijk door landbouwactiviteiten in de atmosfeer gebracht. De belangrijkste processen die uiteindelijk de concentraties en deposities van ammoniak en ammonium bepalen zijn weergegeven in Figuur 3.1.



**Figuur 3.1 Processen die de concentratie en depositie van ammoniak en ammonium bepalen.**

Ammoniak verdampst uit de mest voornamelijk uit stallen of bij aanwending. Het verdampingsproces is sterk afhankelijk van de ventilatie in stallen, de windsnelheid en de temperatuur van het verdampende oppervlak.

Eenmaal in de atmosfeer wordt ammoniak verspreid en getransporteerd door de wind. Ammoniak is een reactieve stof en wordt als het in contact komt met het oppervlak relatief snel opgenomen (droge

depositie). In de lucht wordt ammoniak in reactie met de aanwezige zuren omgezet naar ammoniumsulfaat en -nitraatdeeltjes (aerosolen). Deze aerosolen worden aanzienlijk minder snel opgenomen aan een oppervlak en deponeren dus langzaam. Dit maakt dat de atmosferische verblijftijd van ammonium veel langer is dan voor ammoniak, dat een verblijftijd kent van enkele uren. Zowel ammoniak als ammonium worden beide door neerslag (natte depositie) effectief uit de atmosfeer verwijderd maar aangezien het maar circa 5-10% van de tijd regent heeft dat maar een beperkte invloed op de verblijftijd in de atmosfeer.

## 3.2 Modelbeschrijving OPS

De processen zoals weergegeven in Figuur 3.1 zijn geparametriseerd en gemodelleerd in het OPS-model. Dit model legt een relatie tussen ammoniakbron en de concentratie bij de receptor. Voor elke bron van ammoniak wordt de concentratie doorberekend voor een op te geven set van receptorlocaties. De bronnen zijn gegeven als oppervlaktebronnen met een resolutie van 500x500 m. Informatie over jaargemiddelde agrarische emissies zijn afkomstig van het LEI. De stalhoogte in het model is standaard op 5 m hoogte gesteld en van de mesttoedieningsemissies op 0,5 m hoogte. In de berekeningen wordt rekening gehouden met de variatie van de ammoniakemissie over dag en seizoen door middel van een opgelegd verloop.

De verspreiding van de geëmitteerde ammoniak wordt vervolgens in het model berekend door een combinatie van een Gausisch pluimmodel en een trajectorie-model. Onderweg verandert de concentratie door verdunning, chemische omzetting en natte en droge depositie. Deze laatste wordt geparametriseerd met behulp van de module DEPAC (Erisman et al., 1994). Meteorologische input wordt geconstrueerd door uurgemiddelde meteorologische parameters in te delen in zes stabiliteitsklassen, twaalf windrichtingen en vier source-receptorafstanden, en vervolgens te middelen. Meer detail met betrekking tot de parametrisatie van deze processen in OPS is te vinden in Van Jaarsveld (2004).

Ten behoeve van de vergelijking met metingen van het LML-meetnetwerk, zoals uitgevoerd wordt voor de analyse van het ammoniakgat, worden voor deze modelruns de LML-meetlocaties opgevoerd als receptorlocaties.

Van het OPS-model bestaat ook een experimentele kortetermijnversie, het OPS-KT (Van Jaarsveld et al., 2000a). Het voornaamste verschil met het OPS-model is dat OPS-KT geen meteoklassen gebruikt, maar de uurgemiddelde meteorologische parameters die ten grondslag liggen aan de meteoklassen uit het langetermijnmodel. Hierdoor is het model met name geschikt om concentraties te berekenen op lokale schaal en met hoge tijdsresolutie. Het OPS-KT-model is in diverse projecten gebruikt voor berekening van ammoniak (Van Jaarsveld et al., 2000a; Smits et al., 2005; Van den Broek et al., 2007). In dit rapport is het gebruikt voor een gevoeligheidsstudie van droge depositieparameters (Hoofdstuk 5).

Beide versies van het OPS-model zijn uitgebreid gevalideerd met metingen. Het OPS-LT-model is voornamelijk gevalideerd aan de hand van SO<sub>2</sub>- en NO<sub>2</sub>-metingen uit het LML-meetnet. Zowel de ruimtelijke verdeling van concentraties als het verloop in de tijd (maand, seizoen, jaar) wordt goed beschreven (Van Jaarsveld, 1990). Het OPS-KT-model is gevalideerd voor de verspreiding van stoffen vanuit lage bronnen, hetgeen relevant is voor ammoniak, met behulp van de Prairiegrasdata (bemeting van lage SO<sub>2</sub>-bronnen) (Van Jaarsveld et al., 2000a).

### 3.3 Modelonzekerheden buiten emissie en droge depositie om

De modelonzekerheden in OPS kunnen worden gesplitst in onzekerheden in het generieke modelconcept, onzekerheden in stofspecifieke parameters en onzekerheden in stofspecifieke emissies. Processen als pluimstijging, dispersie en atmosferisch transport behoren bij het modelconcept. Onzekerheden hierin zijn vooral van meteorologische aard maar voor alle stoffen ongeveer gelijk. Tot de stofspecifieke parameters behoren snelheid van chemische omzetting en snelheid van natte en droge depositie. Uit diverse eerdere studies is gebleken dat naast emissies de onzekerheid in droge depositie potentieel een belangrijke rol speelt in de verklaring van het ammoniakgat. Om die reden is zowel met behulp van depositiemetingen als met gevoeligheidsstudies van het model extra informatie verkregen over dit proces. Omdat dit uitgebreid wordt behandeld in Hoofdstuk 5 van dit rapport, wordt er hier niet nader op ingegaan. In dit hoofdstuk wordt de onzekerheid behandeld die samenhangt met het modelconcept zelf, maar wel toegespitst op ammoniakverspreiding.

Wanneer modelresultaten worden gevalideerd aan de hand van vergelijkingen met metingen dan zijn in het resultaat in principe alle onzekerheden aanwezig, inclusief die in de metingen zelf. Het ligt voor de hand om uitspraken over onzekerheden in het modelconcept te baseren op situaties waarbij de kwaliteit van de metingen en die van de emissies zo goed mogelijk bekend zijn. In dit geval is gekozen voor zwaveldioxide (SO<sub>2</sub>) en stikstofoxiden (NO<sub>x</sub>). Voor deze stoffen zijn in het LML langjarige reeksen beschikbaar terwijl er ook een zeer goede ruimtelijke dekking van meetstations is. In de zin van depositie-eigenschappen lijkt NH<sub>3</sub> het meest op SO<sub>2</sub>, terwijl in de zin van verspreiding uit lage bronnen NO<sub>x</sub> veel overeenkomsten met NH<sub>3</sub> vertoont. Uit deze vergelijkingen volgt een systematische fout van 1-2% voor SO<sub>2</sub> en 5-11% voor NO<sub>x</sub>, waarbij het OPS-model concentraties vaker overschat dan onderschat (Van Jaarsveld, 2004). In deze vergelijkingen spelen de onzekerheden in metingen en emissies van SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> ook nog een rol. De onzekerheden in metingen en emissies zijn voor SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> kleiner dan voor ammoniak.

Specifiek voor verspreiding op korte afstand vanuit lage bronnen is de kortetermijnversie van het model eerder vergeleken met metingen van SO<sub>2</sub> uit lage bronnen in de Prairiegrasstudie (Van Jaarsveld et al., 2000a). Hieruit bleek gemiddeld genomen een goede overeenkomst tussen model en metingen. Ook in vergelijking tot andere verspreidingsmodellen worden de Prairiegrasdata goed gereproduceerd. In een vergelijking met een recente revisie van deze metingen (zomer 2007) verbeterde deze correlatie zelfs nog.

De gevoeligheid van de berekende ammoniakconcentratie voor diverse modelparameters is ook onderzocht in het kader van het VELD-project. In dit project in de Achterhoek zijn op gedetailleerde ruimtelijke schaal modelruns op basis van uurgemiddelde emissies vergeleken met uurgemiddelde metingen. De gevoeligheid van het model in drie verschillende seizoenen is onderzocht voor stofonafhankelijke parameters als de ruwheid van het oppervlak, globale straling, windsnelheid en -richting, albedo, atmosferische stabiliteit en horizontale en verticale dispersie (verspreiding). Variaties werden aangebracht in deze parameters. Hieruit werd geen systematisch effect op de ammoniakconcentratie gevonden, behalve voor de restricties die opgelegd worden aan windsnelheid en de atmosferische stabiliteit bij het wegvallen van de wind in (vaak) nachtelijke condities. Als deze aanname volledig losgelaten wordt, wordt een toename van 11% in de ammoniakconcentratie berekend (Smits et al., 2005). Dit komt doordat de toename in lage windsnelheden een vermindering van de verspreiding veroorzaakt. Hoewel de aanname van een minimumwindsnelheid noodzakelijk is, en in veel modellen te vinden, is het niet duidelijk wat de precieze waarde van dit minimum zou moeten zijn.



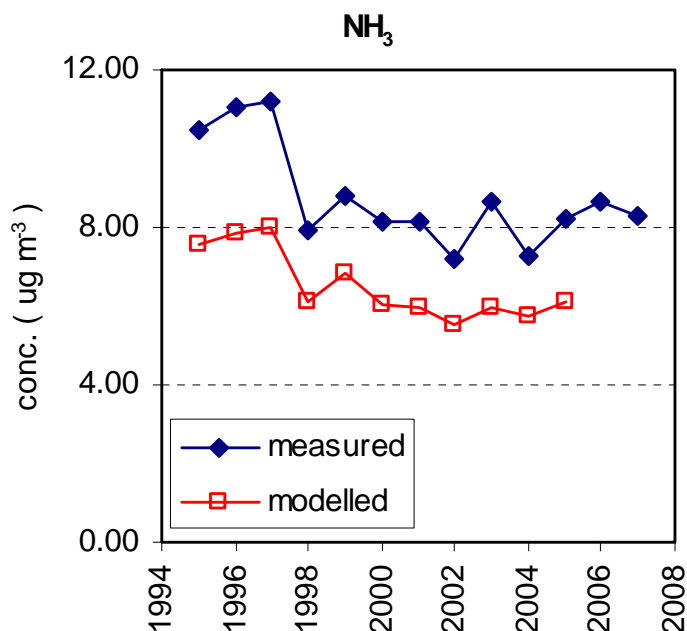
Het loslaten van de restrictie is zeer waarschijnlijk geen goede optie omdat dit zorgt voor een irrealistische verhoging van de concentratie van andere componenten, bijvoorbeeld  $\text{NO}_x$ , die niet in overeenstemming is met metingen.

Hoewel de totale onzekerheid in het model moeilijk te kwantificeren is, kan gesteld worden dat er systematische verschillen kunnen optreden die niet gekoppeld zijn aan emissie of droge depositie. Vanwege deze modelonzekerheden is een zeker verschil tussen model en metingen te verwachten, al is hieruit niet direct een cijfer voor de inherente modelonzekerheid te destilleren. Uit de modelvalidatie (Van Jaarsveld, 2004) werd een systematische fout geconcludeerd welke in de orde van grootte van 10% lag. Het model overschatte bij  $\text{SO}_2$  en  $\text{NO}_x$  de concentraties vaker dan het onderschatte. Lokale verspreidingsstudies en gevoeligheidstests, zoals bijvoorbeeld in de VELD-studie (Smits et al., 2005), laten zien dat ook de onzekerheid in parameters zoals verticale dispersie, bronhoogte en ruwheid van het oppervlak een systematische afwijking in de berekende concentratie kunnen geven. Het lijkt er echter op dat deze onzekerheden binnen de eerder genoemde foutmarges van het generieke model blijven.

## 3.4 Vergelijking modelberekeningen met metingen

### 3.4.1 Gemodelleerde en gemeten ammoniak

In Figuur 3.2 staan de metingen en modelberekeningen van de concentratie van ammoniak in de lucht weergegeven.

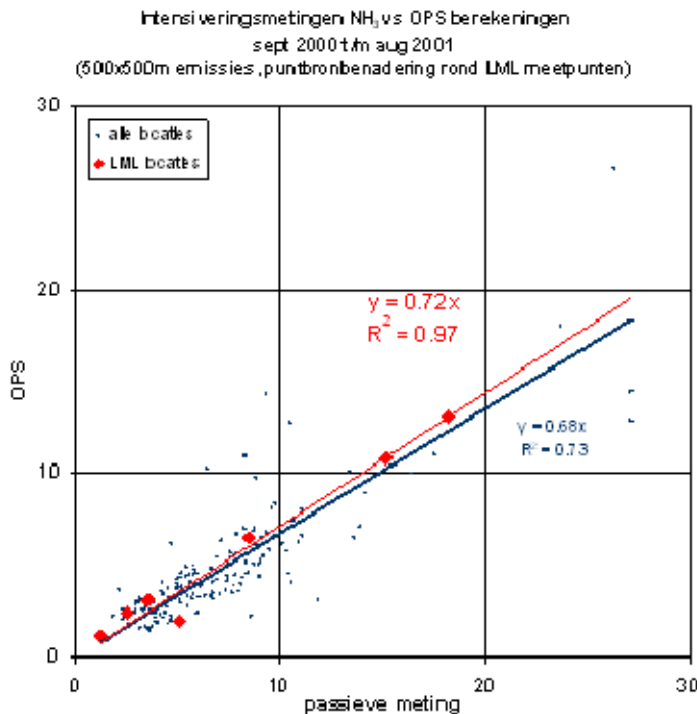


Figuur 3.2 Gemeten (blauwe lijn) en berekende (rode lijn) ammoniakconcentraties gemiddeld voor de LML-meetstations (zie ook Figuur 1.1.).

Er zijn twee aspecten die uit deze vergelijking naar voren komen:

1) Trends: de gemeten waarden volgen ruwweg de berekende concentraties en daarmee indirect de ontwikkelingen die er zijn in de emissies, met een sterke daling eind jaren negentig (zie Figuur 1.1).  
 2) Absoluut verschil: er is een systematisch verschil tussen de gemeten en berekende concentratie. Het gat is vrij constant over de tijd: het model onderschat de concentraties met circa 25%. Het is gebleken dat de grootte van het ammoniakgat samenhangt met de mate van detail van de emissiegegevens. Modelberekeningen met emissies op een resolutie van 500x500 m laten een betere overeenstemming zien met de metingen dan die met emissies op een resolutie van 5000x5000 m (Van Jaarsveld en Van Pul, 2002; Van Pul et al., 2004). Dit betrof een verbetering van de correlatie tussen berekening en meting, maar ook de systematische afwijking werd kleiner oftewel de richtingscoëfficiënt van de regressielijn schoof op richting de 1 op 1-lijn. De berekeningen voor de concentraties van ammoniak op de LML meetpunten worden daarom standaard uitgevoerd met de emissies op 500x 500 m. Dit is de hoogste resolutie die beschikbaar is op landelijke niveau. Er heeft een analyse plaatsgevonden om de specifieke invloed van lokale bronnen vast te stellen (van Jaarsveld en van Pul, 2002). Bij de berekeningen van de concentratie op LML stations wordt rekening gehouden met de lokale positie van bronnen in de buurt van de stations.

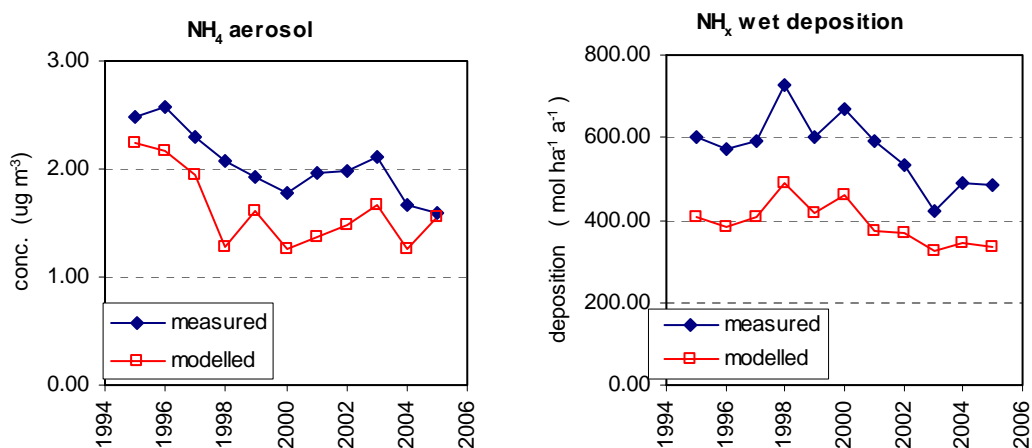
Figuur 3.3 geeft een vergelijking weer tussen OPS-modelresultaten, gebaseerd op emissies op een 500x500 m resolutie, en resultaten van LML-meetstations en 159 over Nederland verdeelde passieve samplers (Van Jaarsveld en Van Pul, 2002). De hoge correlaties laten zien dat de ruimtelijke verdeling van ammoniak boven Nederland goed gemodelleerd wordt, zoals ook blijkt uit de vergelijking met jaargemiddelde LML-metingen (zie ook Hoofdstuk 2). Bovendien blijkt uit deze figuur dat de vergelijking tussen model en metingen en de bijbehorende analyse van het ammoniakgat representatief zijn voor heel Nederland.



**Figuur 3.3** Vergelijking van metingen uit het LML-meetnetwerk en passieve samplers (159 verdeeld over Nederland) met modelresultaten van OPS (Van Jaarsveld en Van Pul, 2002).

### 3.4.2 Vergelijkingen met andere metingen

Ook in andere componenten, die sterk gerelateerd zijn aan ammoniak, wordt de discrepantie tussen modelresultaten en metingen teruggevonden. Figuur 3.4 laat metingen en modelresultaten zien van  $\text{NH}_4^+$  aerosol en  $\text{NH}_x$  natte depositie vanaf 1995 tot en met 2005.



Figuur 3.4 Gemeten en berekende ammoniumaerosol en natte depositie van  $\text{NH}_x$  van 1995 tot 2005.

Voor deze beide componenten betreft het eveneens een onderschatting van ongeveer 25%. Zowel een onderschatting van de emissie als een overschatting van de droge depositie van ammoniak zou deze verschillen kunnen verklaren. Dit geldt echter niet voor onzekerheden in de chemische omzetting c.q. de natte depositie: die zouden de verhouding tussen  $\text{NH}_4^+$  en natte depositie aan de ene kant en ammoniak aan de andere kant wijzigen. Ook eventuele onzekerheden in meteorologische parameters zouden niet noodzakelijkerwijs een gelijk effect op alle ammoniakcomponenten bewerkstelligen. Dat alle drie de ammoniakcomponenten eenzelfde afwijking tussen berekening en meting laten zien, geeft daarom met zeer grote waarschijnlijkheid aan dat de reden van de afwijking in emissie en droge depositie gezocht moet worden.

## 3.5 Samenvattend

Onzekerheden in modelparameters kunnen leiden tot een (systematisch) verschil tussen gemeten en berekende concentraties. Gezien de inherente modelonzekerheden in OPS is een afwijking van circa 10% tussen berekende en gemeten concentraties acceptabel. Voor wat betreft ammoniakconcentraties in lucht wijkt het model echter gemiddeld circa 25% af van de metingen. Voor de andere ammoniakcomponenten, ammoniumaerosol en ammonium in regenwater, wordt eenzelfde afwijking gevonden. De verschillen zijn systematisch: de variatie in de grootte van het ammoniakgas is gering gedurende de afgelopen vijftien jaar en de discrepantie wordt gemiddeld genomen over alle meetlocaties gevonden.

De voornaamste oorzaken voor het ammoniakgas moeten gezocht worden bij een onderschatting van de emissie en/of een overschatting van de droge depositie. Voor het ammoniakbeleid is het van belang om

hier een onderscheid in te kunnen maken. Als het verschil met de metingen voornamelijk veroorzaakt wordt door onderschatte emissies, moet er massa toegevoegd worden aan het model om de gemeten ammoniakconcentraties te kunnen verklaren. Wanneer echter de gemodelleerde droge depositie te hoog is, is het in principe niet nodig om massa toe te voegen in het model. Het ruimtelijk patroon van droge depositie boven Nederland verandert echter wel.



## 4 Emissies

In dit hoofdstuk is de focus op de omvang van de ammoniakemissies van oppervlaktebronnen als een van de mogelijke oorzaken van het ammoniakgat. Allereerst wordt in paragraaf 4.1 het VELD-project besproken waar gedurende een periode van circa twaalf maanden in 2002/2003 zeer gedetailleerd de ammoniakemissies in kaart werden gebracht. Deze emissies werden met behulp van het OPS-model vertaald in ammoniakconcentraties in de atmosfeer en vergeleken met gemeten ammoniakconcentraties in het betreffende gebied. Een van de conclusies was een nader onderzoek naar de aanwendingsemisies van dierlijke mest. In paragraaf 4.2 worden de meetcampagnes beschreven die in 2007 zijn uitgevoerd aan de aanwendingsemisies op bouwland en grasland. Paragraaf 4.3 gaat in op de ammoniakemissies uit landbouwkundige en natuurlijke vegetaties. Hier spelen twee processen een rol: ammoniakemissie uit de plant zelf en ammoniakemissie vanaf het bladoppervlak van de vegetatie. Ten slotte worden in paragraaf 4.4 enkele kanttekeningen geplaatst die bij het meten van oppervlaktebronnen een rol spelen.

### 4.1 Het VELD-project

Van juli 2002 tot augustus 2003 heeft het VELD-project plaatsgevonden in een gebied van 3x3 km rond het dorp Vragender in de Achterhoek. Het voornaamste doel van dit project was het gedetailleerd in kaart brengen van landbouwemissies van ammoniak. Het onderzoeksgebied betrof een agrarisch gebied met een grote concentratie varkensstallen. Verspreid over dit gebied zijn vijftig passieve samplers uitgezet voor de meting van tweeweeks gemiddelde ammoniakconcentraties. Daarnaast is de ammoniakconcentratie uurlijks gemeten door twee AMOR-meetinstrumenten, die ook in het LML gebruikt worden en met een experimentele DOAS-opstelling (zie ook Hoofdstuk 2 voor meer informatie over metingen). Voor dezelfde periode hebben boeren in het betreffende gebied uitgebreid en gedetailleerd informatie bijgehouden over hun veestapel, beweiding, uitrij-activiteiten, etc. Deze emissiegegevens zijn vervolgens, in combinatie met lokale uurlijkse meteorologische gegevens, gebruikt als input voor het OPS-kt-model.

De modelresultaten zijn vergeleken met de metingen. Dit onderzoek is beschreven in een tweetal rapporten (Smits et al., 2005; Van den Broek et al., 2007), waarvan de belangrijkste resultaten en conclusies hier samengevat zijn.

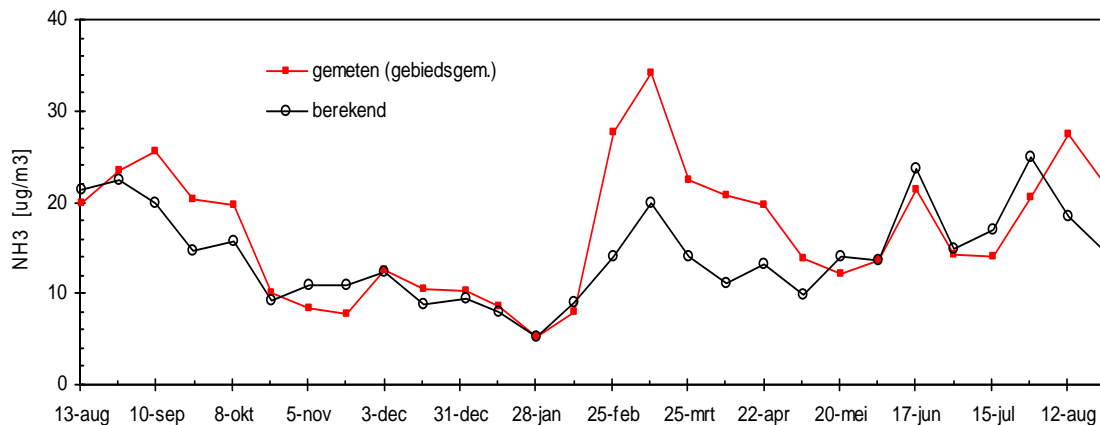
#### 4.1.1 Emissies

De uitgebreide en ruimtelijk gedetailleerde emissieregistratie die is toegepast tijdens het VELD-project geeft aanzienlijk lagere emissies dan de methode die gebruikt wordt in de Emissieregistratie. Dit verschil is grotendeels terug te voeren op een overschatting door de Emissieregistratiemethode van het aantal varkens in het studiegebied. Vaak blijken varkens niet daadwerkelijk in het gebied maar op een nevenvestiging gehuisvest te zijn.

#### 4.1.2 Verschil model/metingen

Op basis van de gedetailleerde emissieregistratie wordt voor de gehele periode een onderschatting van de metingen door het model berekend van gemiddeld 15%. Figuur 4.1 in laat de seizoensvariatie zien voor de vergelijking van model en passieve samplers. Hieruit blijkt dat de wintermaanden goed worden gemodelleerd (5% verschil met de metingen), terwijl ammoniak voornamelijk in het voorjaar en de maand augustus onderschat wordt. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de stalemissies, die in de

winter domineren, goed gemodelleerd worden. Deze conclusie is alleen valide voor varkens- en pluimveestallen, omdat die in het gebied overheersen.



**Figuur 4.1 Ammoniakconcentraties berekend met OPS (blauwe lijn) en gemeten met passieve samplers (rode lijn) tijdens het VELD-project.**

#### 4.1.2.1 Februari-april 2003

Tijdens de voorjaarsperiode was de onderschatting door het model beduidend hoger: zo'n 35%. In deze periode vindt toediening plaats en zijn de toedieningsemissies dus hoog. Het enige modelaspect dat mogelijk anders is dan in andere periodes, is de droge depositie. Doordat er op grote schaal uitgereden is in deze periode, zou gedurende deze maanden de depositie verminderd kunnen zijn doordat gras- en bouwland verzadigd zijn met ammoniakale stikstof. Het is niet te zeggen hoe groot dit effect kan zijn. Middels een gevoeligheidsstudie met verlaagde depositie is aan te tonen dat dit inderdaad een betere overeenkomst oplevert met het model, maar een discrepantie blijft bestaan. Dit wijst in de richting van een onderschatting van toedieningsemissies, mogelijk door de droge en zonnige omstandigheden, waardoor meer ammoniak verdampt dan in de emissieberekeningen is aangenomen. Deze verklaring is ook in overeenstemming met resultaten gedurende de relatief natte periode juni-juli. In deze maanden was de ammoniakemissie gelijk aan die in de periode februari-april, maar het model komt in die periode wel goed overeen met de metingen.

Wanneer het verschil tussen model en metingen in het voorjaar volledig toegeschreven zou worden aan aanwendingsemissies, zouden deze met ongeveer een factor 2,5 onderschat worden. Rekening houdend met mogelijke verminderde depositie zou de onderschatting van de aanwendingsemissies een factor 1,2 bedragen. Vertaald naar landelijke emissies betekent dit een extra bron van 3 tot 23 kton. Dat wil zeggen dat bij 23 kton het verschil tussen model en metingen volledig wordt toegeschreven aan aanwendingsemissies, terwijl bij 3 kton de maximale onzekerheid in droge depositie meegenomen wordt.

#### 4.1.2.2 Juli-augustus 2003

Voor de maand juli vertoont het model een goede overeenkomst met de metingen, bij een relatieve grote hoeveelheid mestaanwending. Anderzijds geeft de maand augustus een onderschatting door het model van bijna een factor 3, terwijl er nauwelijks mest is toegediend. Meteorologisch gezien verschillen de maanden weinig in temperatuur (die hoog was), maar wel in neerslaghoeveelheid: juli was een zeer natte maand, terwijl augustus extreem droog was. De goede overeenkomst in de maand juli is te verklaren uit een goede beschrijving van toedieningsemissies/droge depositie onder natte

omstandigheden. De grote onderschatting in augustus kan echter moeilijk toegeschreven worden aan onzekerheden in de toediening, aangezien er geen mest uitgereden is. De veronderstelling dat droge depositie minder is onder deze omstandigheden, verhoogt de gemodelleerde concentraties, maar zelfs bij volledig uitschakelen van de droge depositie in het OPS model, is de onderschatting nog steeds ongeveer 30%. Ook nadat rekening wordt gehouden met andere onzekerheden, bijvoorbeeld de relatief grote invloed van buitenlandse emissies en hittestress bij varkens (dit kan een toename van 40% in de lokale stalemissies opleveren), blijft er een onderschatting van de metingen over. Zeer waarschijnlijk is onder deze omstandigheden de reëmissie van ammoniak vanuit het gewas en de bodem aanzienlijk. Een schatting van deze emissies is circa 1 kton voor Nederland gedurende deze warme en droge periode (drie weken), als ervan uitgegaan wordt dat het resterende gat tussen berekening en model het gevolg is van deze emissies (Van Pul et al., 2008). De reëmissie van ammoniak vanuit het gewas en de bodem, dat plaats vindt bij hoge temperaturen en onder droge omstandigheden, is niet standaard opgenomen in het OPS-model.

#### 4.1.3 Samenvattend

Uit de resultaten van het VELD-onderzoek kwam naar voren dat twee parameters een belangrijke rol spelen in de duiding van het ammoniakgat:

- onzekerheid in de toedieningsemissies, die met name bij droog en zonnig weer onderschat lijken te worden. Om dit te toetsen zijn metingen onder deze omstandigheden nodig. Een aantal metingen daarvan worden beschreven in paragraaf 4.2;
- onzekerheid in de droge depositiesnelheid, zoals dat gemodelleerd wordt in OPS met gebruikmaking van de DEPAC-module. Ook emissie vanuit de bodem en/of het gewas kan plaatsvinden. Onderzoek naar depositiesnelheden in agrarisch gebied is noodzakelijk, evenals verbetering van de modelparametrisatie van droge depositie in OPS. Hoofdstuk 5 gaat nader in op de droge depositiemetingen en de droge depositieparametrisatie in OPS.

## 4.2 Emissies uit aanwending van dierlijke mest

Om de mogelijke onderschatting van de ammoniakemissies bij mestaanwending te onderzoeken is nieuw onderzoek gedaan naar de emissies van bemeste velden. Hiertoe zijn door ECN en RIVM geavanceerde meetinstrumenten ingezet voor het meten van geëmitteerd ammoniak. Deze instrumenten werden in een paar korte veldcampagnes met elkaar vergeleken, eerst op bouwland op een proefboerderij, daarna op grasland bij een praktijkveehouderijbedrijf. Ter vergelijking werd de emissie door WUR geschat met een statistisch model, en in één geval ook gemeten met een standaardtechniek: de massabalansmethode.

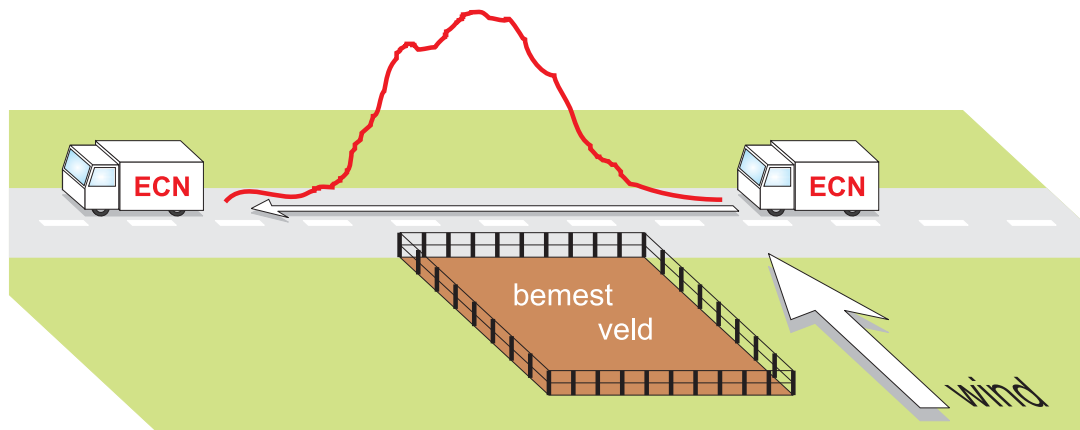
### 4.2.1 Materiaal en methoden

#### 4.2.1.1 ECN: snuffelbus met TDL

In deze meetcampagnes heeft ECN zijn snuffelbus ingezet. Dit is een voertuig dat benedenwinds van een bemest veld luchtmonsters neemt, waarin dan de concentratie van een gas bepaald wordt. Dat gebeurt met een *tunable diode laser* (TDL), een spectroscopisch instrument dat gebruikmaakt van een deel van het infraroodspectrum (Hensen et al., 2008). Voor deze metingen heeft ECN het instrument zodanig aangepast dat het ammoniak kan meten. De snuffelbus brengt de ammoniakpluim die van het bemeste veld afkomt in kaart (Figuur 4.2). Gelijktijdig wordt een kunstmatig gegenereerde lachgaspluim meegemeten, net als de windsnelheid en windrichting. Aan de hand van deze gegevens,



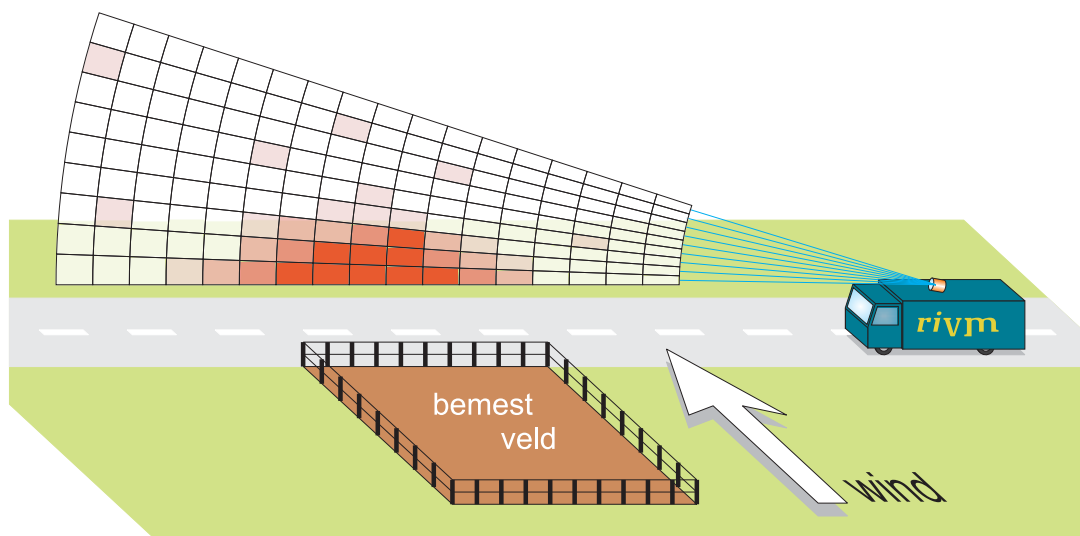
en gebruikmakend van een eenvoudig Gaussisch pluimmodel, wordt uiteindelijk de emissie van het veld bepaald.



**Figuur 4.2** Schematische weergave van de meting van de emissie van een bemest veld door de snuffelbus van ECN. De rode curve geeft het gemeten concentratieverloop aan als de meetwagen van rechts naar links rijdt.

#### 4.2.1.2 RIVM: mobiele lidar

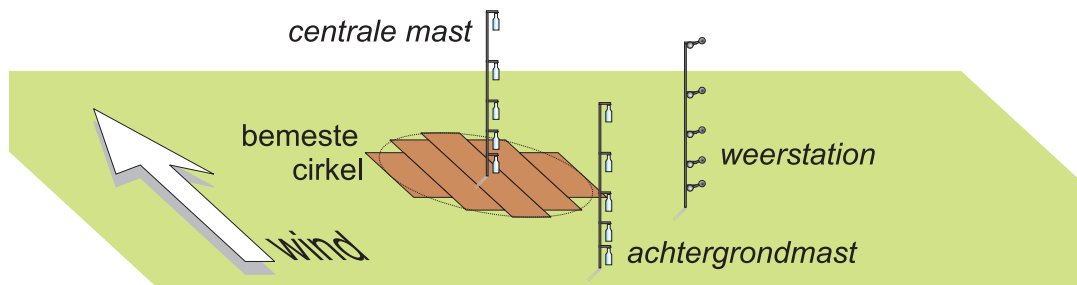
Het acroniem lidar staat voor *light detection and ranging* (detectie en afstandmeting met behulp van licht). De techniek is vergelijkbaar met radar, maar gebruikt licht in plaats van radiogolven. De mobiele lidar van het RIVM is een meetwagen met een ingebouwde lidar, die een twee- of driedimensionaal beeld van de concentratie van een sporengas in de atmosfeer kan meten (Berkhout et al., 2008). Daarbij staat de meetwagen op een vaste locatie. Voor deze metingen heeft het RIVM het instrument aangepast om ammoniak te kunnen meten. Daarvoor wordt ultraviolet licht gebruikt. Er kan dan elke 11 m een waarde bepaald worden, van ongeveer 35 m tot ongeveer 110 m afstand van het instrument. De meetwagen wordt zo opgesteld dat de ammoniakpluim, afkomstig van het bemeste veld, door de wind door het scanvlak van de lidar wordt gedreven. Dit is schematisch weergegeven in Figuur 4.3. Uit de waargenomen pluim wordt, gebruikmakend van de tegelijkertijd meegemeten windsnelheid en windrichting, de emissie bepaald.



**Figuur 4.3** Schematische weergave van het meten van de emissie van een bemest veld met de mobiele lidar.

#### 4.2.1.3 WUR: micrometeorologische massabalans

De micrometeorologische massabalans methode (Figuur 4.4), bij deze metingen toegepast door WUR, is een veel gebruikte methode om de emissie van een bemeste cirkel grond te meten (Denmead, 1983; Ryden en McNeill, 1984; Huijsmans et al., 2001). In het midden van het bemeste stuk grond wordt een mast geplaatst met op verschillende hoogten vijf flessen met een zure oplossing waar lucht doorheen gezogen wordt. Na een vastgesteld tijdsinterval worden de flessen vervangen door nieuwe, vervolgens wordt in het laboratorium vastgesteld hoeveel ammoniak er door de oplossing is vastgelegd. Gedurende 96 uur wordt dit verwisselen enige malen herhaald. Gecombineerd met de gegevens van een bovenwinds geplaatste mast en met gelijktijdig gemeten meteorologische gegevens levert dat de cumulatieve emissiecurve van het stuk grond op. Cirkelvormig bemeste velden worden toegepast om zo continue metingen over meerdere dagen mogelijk te maken onafhankelijk van veranderingen van de windrichting.



Figuur 4.4 Schematische weergave van het meten van de emissie van een bemeste cirkel met de micrometeorologische massabalansmethode.

#### 4.2.2 De meetcampagnes

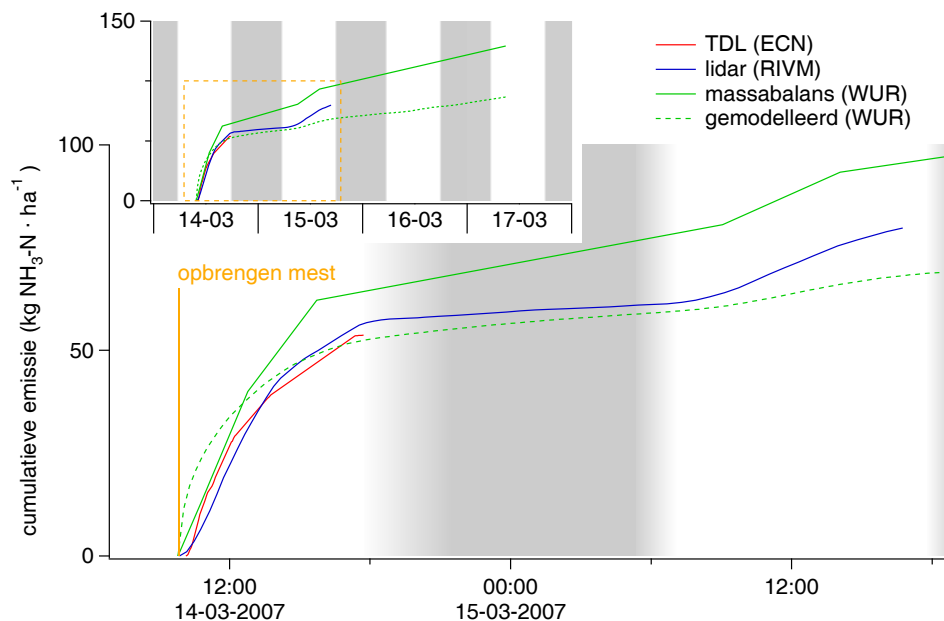
Met deze drie instrumenten werden meetcampagnes uitgevoerd. Op de Oostwaardhoeve, een proefboerderij in de Wieringermeer, werd op drie dagen op bouwland mest uitgereden. De eerste twee keer in cirkels, waarbij een keer gelijktijdig de TDL, de lidar en de micrometeorologische massabalansmethode werden toegepast. De laatste keer werd een groter veld bemest. Daarna werd er drie keer gemeten op grasland bij een praktijkveehouderijbedrijf in Woerden, waar steeds een deel van een groter veld bemest werd. Tijdens alle campagnedagen werden door WUR mestmonsters genomen, die later geanalyseerd werden op onder meer het stikstofgehalte. Op de Oostwaardhoeve werd de mest op bouwland bovengronds toegediend, op het veehouderijbedrijf werd de mest in strookjes op de grond toegediend.

#### 4.2.2.1 Oostwaardhoeve



Figuur 4.5 Experiment op de Oostwaardhoeve, op de achtergrond de mobiele lidar.

Ter illustratie worden in Figuur 4.6 de resultaten getoond voor het tweede experiment op de Oostwaardhoeve, dat liep van 14 tot en met 17 maart 2007. Dit was het enige experiment waarop alle drie de meetinstrumenten aanwezig waren. Ook is er een modelberekening uitgevoerd, het resultaat daarvan wordt ook in de figuur getoond.



Figuur 4.6 Resultaten voor de Oostwaardhoeve, 14-17 maart 2007. De inzet geeft de resultaten voor de gehele periode weer, de hoofdgrafiek is een uitvergroting van 14 en 15 maart. De grijze blokken geven de nacht aan. Tijden in UTC.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Alle tijden in deze paragraaf worden gegeven in UTC (*Universal Time Coordinated*). UTC loopt een uur achter op de Nederlandse wintertijd, en twee uur op de zomertijd. Op 14 maart is 12:00 uur UTC dus 13:00 uur lokale tijd; in augustus zou dat 14:00 uur lokale tijd zijn.

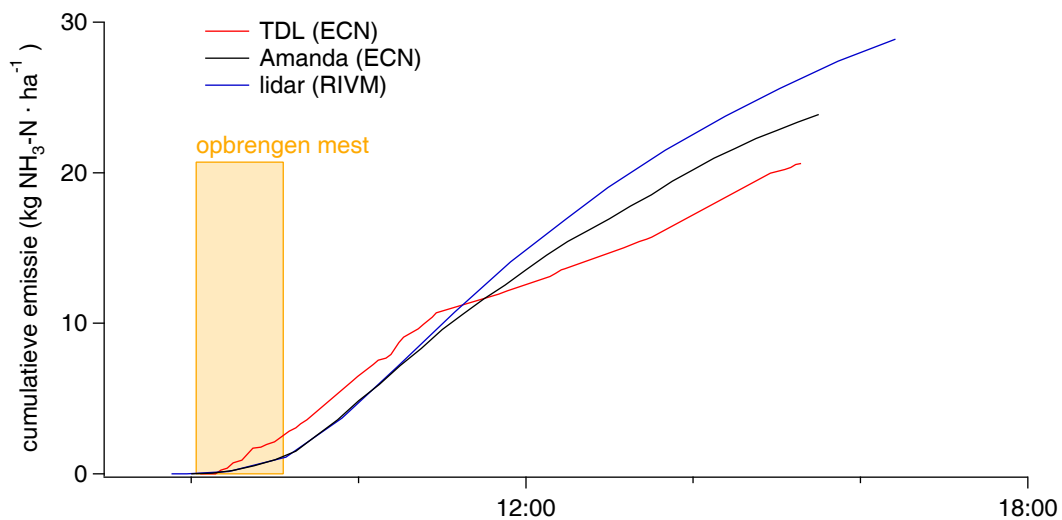
De hoogste emissiedichtheden gedurende de eerste zes uur worden door alle drie de methoden goed gevolgd. De lidar en TDL komen goed overeen en laten een iets lagere cumulatieve emissie zien dan de micrometeorologische massabalansmethode. Gedurende de nacht waarin de emissies veel lager zijn, volgen de lidar en de massabalansmethode eenzelfde patroon, zij het dat de lidar iets minder ammoniak meet. De tweede dag is er een toename van emissies door toenemende turbulentie en instraling. Beide methoden volgen ook hier eenzelfde patroon. Beide methoden geven aan dat de emissie op de tweede dag circa 30% is van de emissie die de eerste dag is gemeten. Na dertig uur is ongeveer 50% van de ammoniakale stikstof (ook wel TAN: Total Ammonium Nitrogen) uit de mest verdampt.

#### **4.2.2.2 Woerden**



**Figuur 4.7 De snuffelbus (links) en de mobiele lidar, metend in Woerden.**

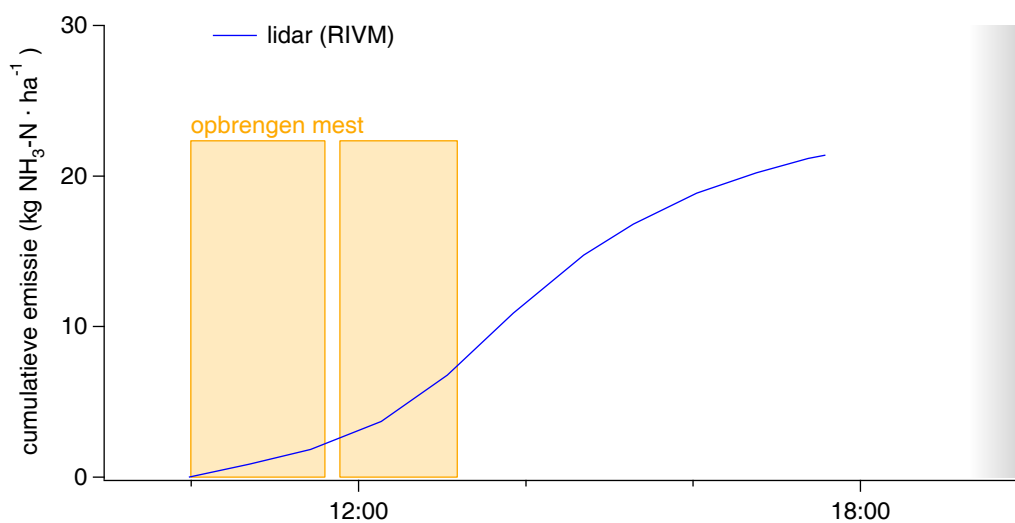
In Woerden waren op de eerste meetdag de TDL, de lidar en een Amanda, een chemisch denudersysteem, aanwezig. Figuur 4.8 toont de resultaten voor deze meetdag. Het gele blok geeft de tijd aan waarin de mest opgebracht werd.



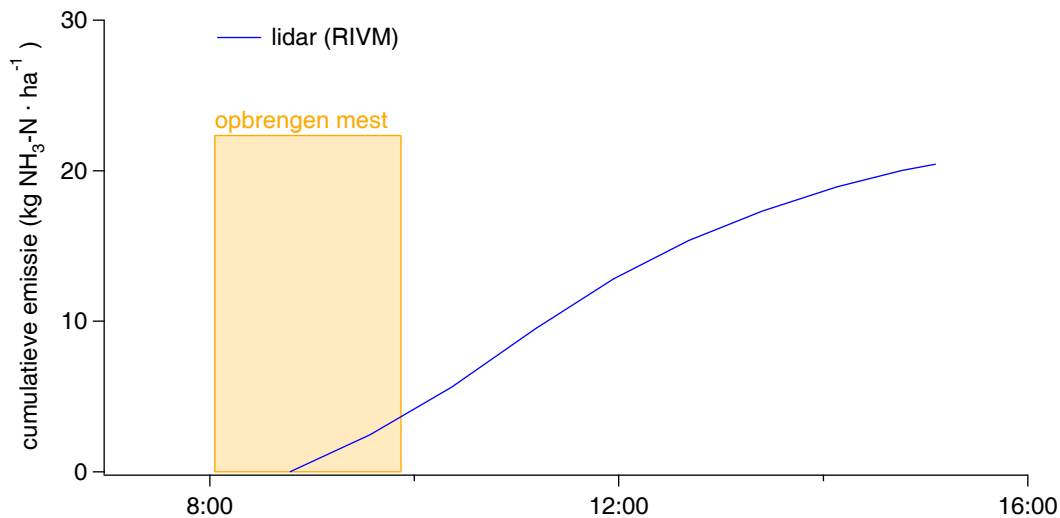
**Figuur 4.8 Resultaten voor Woerden, 3 augustus 2007.**

Opnieuw geven de meetinstrumenten grotendeels hetzelfde beeld te zien.

Tijdens de andere twee meetdagen in Woerden was alleen de mobiele lidar beschikbaar, en werden er monsters van de mest genomen. De resultaten worden weergegeven in de Figuren 4.9 en 4.10.



**Figuur 4.9 Resultaten voor Woerden, 10 augustus 2007.**



Figuur 4.10 Resultaten voor Woerden, 13 augustus 2007.

Voor deze twee meetdagen is het beeld goeddeels hetzelfde als op 3 augustus. Voor 3, 10 en 13 augustus geldt dat circa 30% van de TAN verdampt is in de eerste meetdag.

#### 4.2.3 Emissiefactor bij uitrijden van dierlijke mest

Voor de bepaling van de emissiefactor bij het uitrijden van dierlijke mest, zoals gebruikt in de berekening van de emissies met MAM, wordt onderscheid gemaakt tussen de verschillende methoden voor mest uitrijden op bouwland en grasland. Voor bouwland worden onderscheiden: bovengronds verspreiden, inwerken in een tweede werkgang, mest in stroken in de grond en mestinjectie. Voor grasland worden onderscheiden: bovengronds breedwerpig verspreiden en mesttoediening in stroken op de grond of mesttoediening in sleufjes in de grond. De emissiefactor wordt bepaald aan de hand van een gemiddelde van een groot aantal metingen die willekeurig over de seizoenen van het uitrijden met deze technieken zijn verdeeld. De (cumulatieve) emissiemetingen zijn uitgevoerd gedurende circa vier dagen na het moment van uitrijden. In deze metingen werden veelal verschillende mesttoedieningstechnieken onder dezelfde omstandigheden vergeleken.

Momenteel vindt een actualisatie plaats van deze emissiefactor. Deze emissiefactor was tot op heden slechts gebaseerd op metingen in het begin van de jaren negentig van de vorige eeuw (t/m 1993). Sindsdien heeft nog een groot aantal metingen plaatsgevonden. Het globale beeld hierbij is dat bij het uitrijden grote spreidingen in de hoogte van de emissie optreden. Deze spreiding wordt veroorzaakt door verschillende factoren, waaronder de weersomstandigheden na het uitrijden van de mest. Bij het bovengronds uitrijden van de mest (zoals in experiment bouwland Oostwaardhoeve) werd gevonden dat de emissie kan variëren van 30 tot 100% (% uitgereden TAN) met een gemiddelde emissiefactor van 69%. Bij mest uitrijden in strookjes op grasland (zoals in experiment grasland Woerden) werd een spreiding waargenomen van 9 tot 52% (% uitgereden TAN) met een gemiddelde van 26%.

De hier gepresenteerde metingen met de lidar en TDL zijn niet een op een te vergelijken omdat slechts over een korte meetperiode na het uitrijden waarnemingen zijn gedaan. Bij de drie experimenten in Woerden was na 24 uur al 30% vervluchtigd. De emissies in deze meetcampagne zijn dus hoger dan op grond van de gemiddelde emissiefactoren (26% na 96 uur) verwacht kan worden.

De actualisatie van de emissiefactoren heeft ook aangetoond dat de emissiefactor bij zodenbemesting op grasland, onafhankelijk van weers- en veldomstandigheden, in de loop der jaren is toegenomen. Een mogelijke oorzaak hiervan is het veranderde gebruik van deze techniek in de huidige praktijk (Huijsmans en Vermeulen, 2008).

Naast de emissiefactor is het voor de berekening van de nationale ammoniakemissie van belang goed zicht te hebben op de implementatiegraad van verschillende mesttoedieningswijzen in de praktijk. Momenteel vindt een inventariserend onderzoek plaats naar de huidige praktijk van mest uitrijden (veldsituatie na mest uitrijden) om hier een beter zicht op te krijgen.

#### 4.2.4 Samenvattend

De twee nieuwe meetmethoden, TDL en lidar, geven vergelijkbare resultaten. In het enige experiment, waar tegelijkertijd de micrometeorologische massabalansmethode gebruikt werd, werden ook gelijke emissiepatronen gevonden.

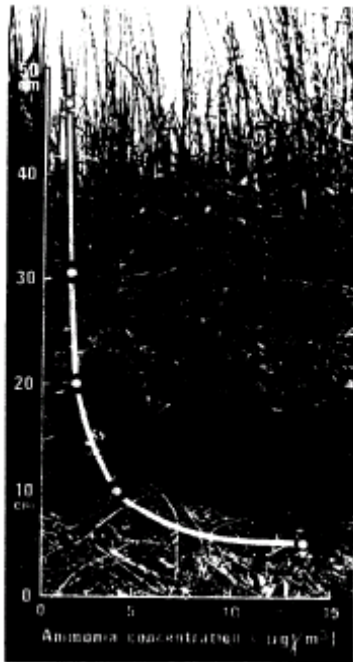
De emissies na mestaanwending op grasland gemeten met beide methoden zijn relatief hoog vergeleken met emissiemetingen die in het verleden uitgevoerd zijn en waarop de nationale emissiecijfers uit de EmissieRegistratie gebaseerd zijn. Omdat het hier slechts om een viertal metingen gaat, kan geen generieke uitspraak over de door de EmissieRegistratie gebruikte emissiefactoren gedaan worden.

### 4.3 Ammoniakemissie uit vegetatie

In de voorgaande subparagraaf is de ammoniakemissie als gevolg van aanwending van dierlijke mest behandeld. Deze paragraaf gaat in op de ammoniakemissies uit landbouwkundige en natuurlijke vegetaties. Deze ammoniakemissies zijn in een drietal componenten te verdelen, namelijk:

1. ammoniakemissies uit de bodem waarop de vegetatie staat, inclusief de emissies uit afstervend plantenmateriaal;
2. ammoniakemissies uit de planten zelf (via huidmondjes);
3. ammoniakemissies vanaf het oppervlak van de vegetatie (anders dan via huidmondjes).

Ammoniak speelt een rol in biologische processen in de bodem en in de plant en is daarnaast ook onderworpen aan fysische uitwisselingsprocessen tussen vegetatie en atmosfeer en aan chemische omzettingsreacties in de atmosfeer. Zo kan er ammoniak ontstaan in de bodem en op het bodemoppervlak, bijvoorbeeld uit afstervend plantenmateriaal. Deze ammoniak zal middels diffusie naar de atmosfeer willen ontwijken, maar zal voor een deel door de bovenstaande vegetatie worden opgenomen. Figuur 4.11 laat de ammoniakconcentratie in de lucht zien in een gras/klaverweide van ongeveer 50 cm hoogte. Onderin bevindt zich klaver en de figuur laat duidelijk de afname van de ammoniakconcentratie met de hoogte zien (Denmead et al., 1976). Ook voor koolzaad is een afname van de ammoniakconcentratie in de lucht met de hoogte van het gewas aangetoond (Nemitz et al., 2000).

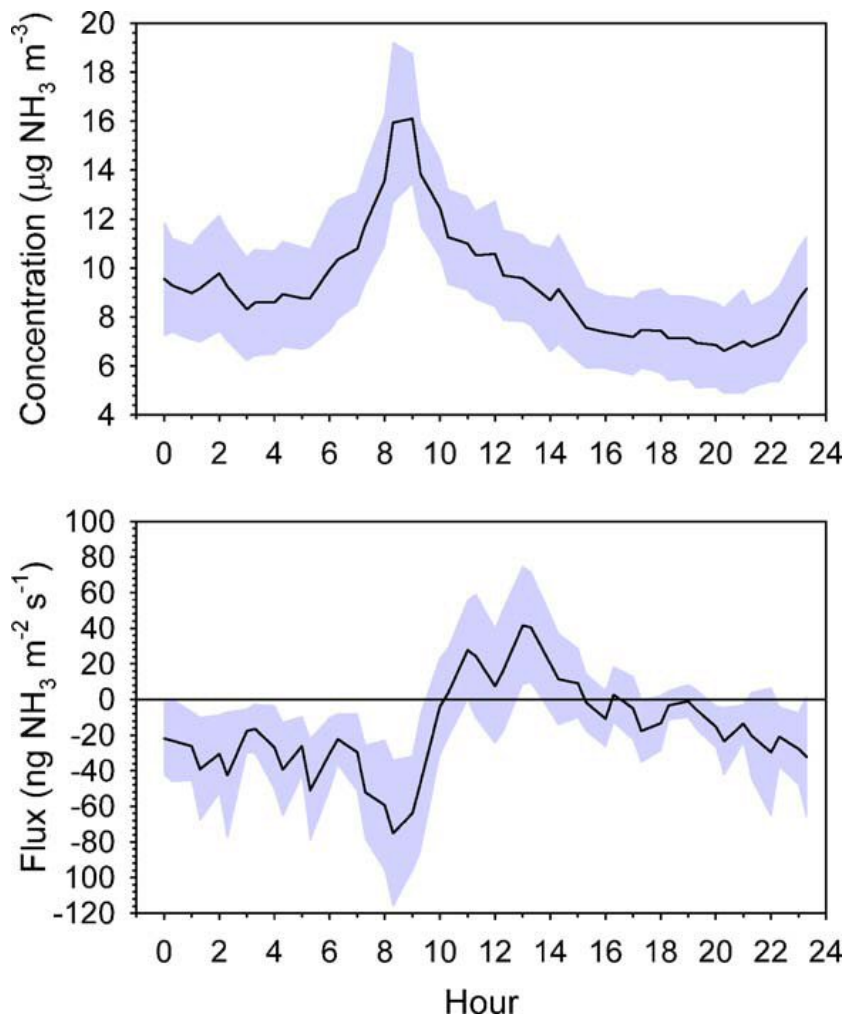


**Figuur 4.11 Ammoniakconcentraties op verschillende hoogten binnen een grasvegetatie met ondergroeïend klaver (Denmead et al., 1976).**

Ammoniakemissie uit planten is al langer een bekend verschijnsel. Vanaf de zeventiger jaren van de vorige eeuw verschijnen er artikelen over de emissie van ammoniak uit akkerbouwgewassen, waarbij vaak veel aandacht is voor de stikstofhuishouding van het gewas en er een relatie wordt gezocht met de verschillende groeistadia van de gewassen. In recentere jaren is het onderzoek gericht op het vinden van een verband tussen ammoniakemissie enerzijds en eigenschappen van de apoplast van de gewassen zoals ammoniumgehalte en pH anderzijds.

Er is bij verschillende akkerbouwgewassen onderzoek uitgevoerd: koolzaad (Nemitz et al., 2000; Schjoerring en Mattsson, 2001), tarwe (Harper et al., 1987; Roco en Mengel, 2000; Schjoerring en Mattsson, 2001), gerst (Schjoerring en Mattsson, 2001), maïs (Weiland en Omholt, 1985; Francis et al., 1997), erwten (Schjoerring en Mattsson, 2001) en sojabonen (Walker et al., 2006). Een voorbeeld van de ammoniakemissie uit sojabonen wordt in Figuur 4.12 gepresenteerd, alleen overdag vindt er emissie uit de huidmondjes plaats (Walker et al., 2006).





**Figuur 4.12 Gemiddelde dagelijkse gang van de NH<sub>3</sub>-concentratie en de flux. De data representeert het gemiddelde van alle individuele dertigminutenperiodes. Het grijze gebied representeert het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde voor elke dertigminutenperiode. Negatieve fluxen betekenen depositie (Walker et al., 2006).**

Naast akkerbouwgewassen kunnen ook grassen ammoniak emitteren, waarbij een vergelijkbare dagelijkse gang van de concentratie en de flux wordt waargenomen. Voor grasland betreft dit veelal intensief gebruikt grasland zoals in Hongarije (Horvath et al., 2005), Nederland (Mosquera et al., 2001; Van Hove et al., 2002), Schotland (Milford et al., 2001; Loubet et al., 2002) en Zwitserland (Herrmann et al., 2001). In de Nederlandse situatie wordt alle grasland beweid en voor de ammoniakemissie wordt een vaste emissiefactor van 8% gehanteerd voor alle in de weide gedeponeerde stikstof. In de hieraan ten grondslag liggende veldmetingen naar emissie uit beweide graslandpercelen zijn naast de mestflatten en urineplekken ook alle andere emissiebronnen meegenomen zoals afstervend gras en emissie uit grasplanten (Bussink, 1992; 1994). Voor Nederland worden de emissies vanaf grasland inclusief al deze processen geschat op 4 kton per jaar.

Een meetcampagne in extensief gebruikt grasland van de Oostvaardersplassen liet in de tweede helft van het jaar emissies zien, en de auteurs suggereren een link met de op dat moment aanwezige populatie van paarden en ganzen (Mosquera et al., 2001). Een recentere meetcampagne boven onbemest agrarisch grasland in Wageningen liet in warme, zonnige maanden ook emissie zien (Wichink Kruit et al., 2007 en Paragraaf 5.1).

Ook in natuurlijke vegetaties zoals bossen en heide kunnen ammoniakemissies optreden. Onderzoek liet zowel in bossen (Wijers en Erisman, 1998) als in heidevelden (Sutton et al., 1995; Nemitz et al., 2004) zien dat deze vegetatietypen naast depositie ook perioden met emissie kennen.

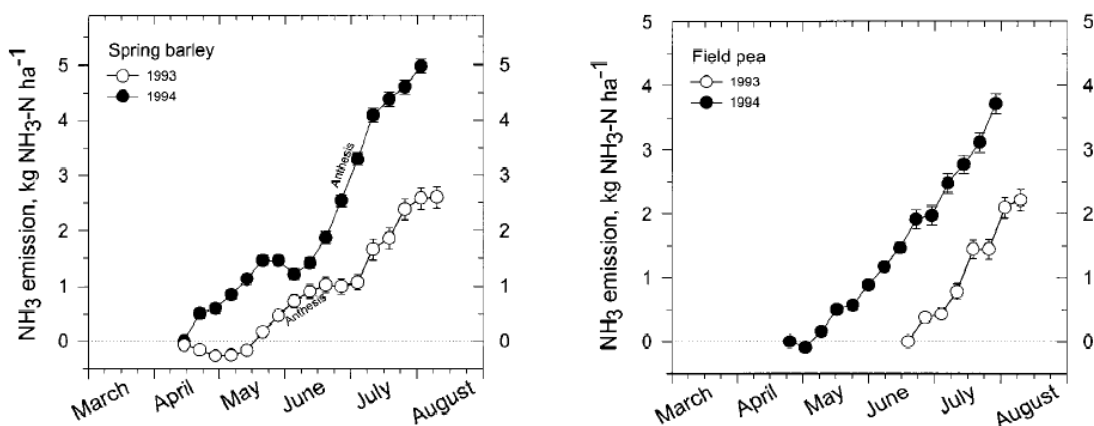
Bij ammoniakemissie uit landbouwkundige en natuurlijke vegetaties speelt ook re-emissie van eerder gedeponeerde ammoniak op het oppervlak van de vegetatie een rol. Wanneer het bladoppervlak door neerslag of dauwvorming vochtig wordt, zal ammoniak uit de lucht hierin gemakkelijk oplossen. Als later op de dag de neerslag of dauw verdampt, kan de daarin opgeloste ammoniak emitteren.

De Deense emissieregistratie schenkt aandacht aan de ammoniakemissie uit vegetaties. Tot er meer uitvoerige meetdata beschikbaar zijn, worden de volgende emissiefactoren gebruikt (NERI, 2007):

5 kg NH<sub>3</sub>-N per hectare (dit is 6,1 kg NH<sub>3</sub>) voor akkerbouwgewassen en snijmaïs;

3 kg NH<sub>3</sub>-N per hectare (dit is 3,6 kg NH<sub>3</sub>) voor grasland en klaver.

Deze emissiedata zijn ontleend aan meetcampagnes bij vier akkerbouwgewassen gedurende twee seizoenen, de bovenstaande data zijn exclusief de ammoniakemissie van kunstmestaanwending (Schjoerring en Mattsson, 2001, Figuur 4.13). De Deense emissieregistratie vermeldt verder dat de emissie uit landbouwgewassen niet meegerekend wordt bij de emissieplafonds van het Gotenborg-protocol en van de EU NEC Directive (NERI, 2007).



Figuur 4.13 Cumulatieve ammoniakemissie van akkerbouwpercelen beteeld met zomergerst en erwten (Schjoerring en Mattsson, 2001).

Hiervoor is reeds aangegeven dat de ammoniakemissie van grasplanten reeds verdisconteerd is in de weide-emissie. Toepassing van de Deense cijfers voor gewasemissie betekent voor de Nederlandse situatie een toename van de emissie met ruwweg 800.000 hectare akkerbouwland \* 6 kg N = 4,8 kton NH<sub>3</sub>. Er zijn echter onzekerheden in de omvang van deze bron, doordat de emissie vanuit planten sterk bepaald wordt door de ammoniakconcentratie in de buitenlucht. Als de concentratie in de buitenlucht hoger is dan het zogenaamde compensatiepunt voor ammoniak, zal er geen emissie vanuit de planten optreden (zie bijvoorbeeld Sommer et al., 2004). Het compensatiepunt voor ammoniak is geen vaste waarde, maar hangt onder meer af van de gewasoort, de voedingstoestand van het gewas en de temperatuur. De ammoniakconcentratie in de buitenlucht varieert ook over het etmaal en over de seizoenen. Vergelijken met de Deense situatie is in Nederland de ammoniakconcentratie in de atmosfeer hoger, wat zou leiden tot minder emissie, daarentegen zou de emissie weer hoger kunnen zijn omdat de stikstofniveaus in de bodem in Nederland hoger zijn. Het is nog niet in te schatten wat

het netto-effect is van deze beide factoren op de emissie bij afrijping. Vooral nog moet de circa 5 kton als een indicatie van deze afrijpingsemissies voor Nederland beschouwd worden.

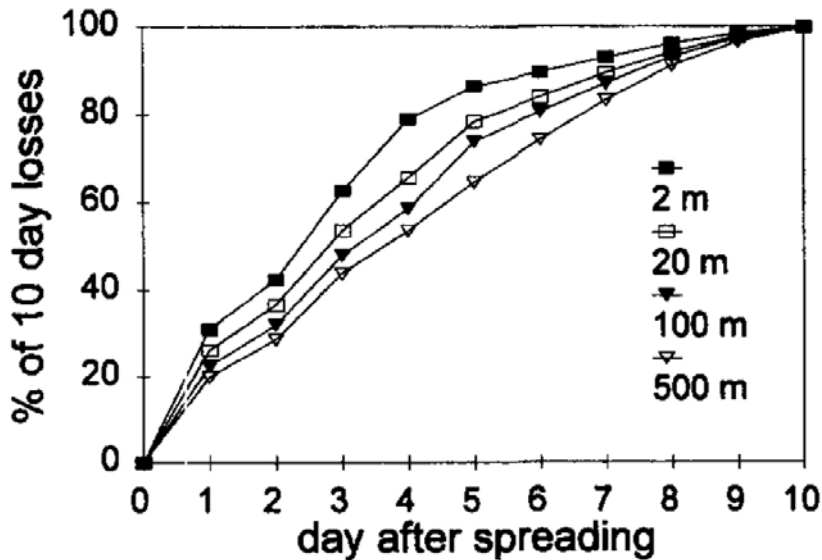
#### **4.3.1 Samenvattend**

Uit literatuuronderzoek is gebleken dat (re-)emissies vanuit gras en akkerbouwgewassen aanzienlijk kunnen zijn. Voor grasland wordt dit geschat op 4 kton, dit zit echter verdisconteerd in de emissieschattingen van de EmissieRegistratie. Voor akkerbouwgewassen wordt de re-emissie veroorzaakt door afrijping geschat op 5 kton (dit komt overeen met 4% van de huidige ammoniakemissies). Deze emissie is niet in de emissies van de EmissieRegistratie opgenomen.

### **4.4 Meettechnische aspecten van oppervlaktebronnen**

Bij de meettechnieken om de ammoniakemissie van oppervlaktebronnen in kaart te brengen is er een drietal aspecten die een nadere beschouwing verdienen. Dit zijn de omvang van de proefveldjes, de drijvende kracht voor emissie en ten slotte de vraag of bij de metingen wel voldoende onderscheid gemaakt wordt tussen emissie en depositie.

Emissiemetingen bij toediening van dierlijke mest vinden veelal op kleine proefveldjes plaats. Bij praktijktoepassing van dierlijke mest worden grotere oppervlakken bemest en de overstromende lucht zal steeds meer ammoniak bevatten waardoor de emissie vanuit de laatst bemeste percelen zal afnemen (Van der Molen et al., 1990; Genermont en Cellier, 1997; Genermont et al., 1998; Sommer et al., 2004). Modelberekeningen laten zien dat na tien dagen de ammoniakemissie van kleine proefveldjes en van grote percelen op 100% uitkomt, maar dat na vijf dagen het kleine proefveld relatief meer emissie geeft. Dit betekent dat als de metingen na bijvoorbeeld vijf dagen worden beëindigd, er een overschatting van de ammoniakemissie plaatsvindt. Figuur 4.14 ontleend aan Genermont en Cellier (1997) laat dit duidelijk zien.



Figuur 4.14 Ammoniakverliezen van proefvelden met verschillende grootten (Genermont en Cellier, 1997).

De drijvende kracht voor ammoniakemissie is het verschil tussen de ammoniakconcentratie in het bodem/mestcompartiment en de ammoniakconcentratie in de buitenlucht. Dat betekent dat als er grote veranderingen in de buitenluchtconcentratie optreden door bijvoorbeeld emissiereducerende maatregelen, er in principe een toename van de ammoniakemissie uit oppervlaktebronnen plaatsvindt (Asman et al., 1998; Renard et al., 2004).

Emissiemetingen van oppervlaktebronnen zijn gebaseerd op metingen van de ammoniakconcentratie in de buitenlucht. Deze concentratie is echter de resultante van emissie- en depositieprocessen. Bij massabalansmethoden wordt dan een te lage emissie gemeten, immers de emissie vanaf het proefveld wordt voor een deel teniet gedaan doordat er op het proefveld ook depositie vanuit de lucht plaatsvindt. In een rekenvoorbeeld voor ammoniakemissie uit urineplekken met een diameter van 1 meter wordt aannemelijk gemaakt dat in de eerste 30 meter daarbuiten ongeveer 20% van de emissie in droge vorm deponereert (Asman, 1998). Omdat bij mestaanwending vanaf het gehele oppervlak emissie optreedt en daarmee het depositieproces als het ware tegenwerkt, zal dit percentage lager liggen bij proefvelden met een gelijke omvang als in het rekenvoorbeeld. Bij een aangenomen gehalveerd percentage van 20% komt dan 10% van de emissie als droge depositie op het proefveld terug. De bruto-emissie is dan 1,1 keer zo groot als de gemeten netto-emissie.

Het is op dit moment niet mogelijk bovengenoemde aspecten voldoende zorgvuldig te kwantificeren. Wel kan opgemerkt worden dat enkele aspecten elkaar voor een deel zullen compenseren.



## 5 Droge depositie

Uit verschillende studies is gebleken dat de droge depositie van ammoniak een zeer gevoelige parameter is in de berekening van de ammoniakconcentratie (Van Jaarsveld, 2004; Smits et al., 2005; Van den Broek et al., 2007). Het droge depositieproces van ammoniak is afhankelijk van een groot aantal omgevingsfactoren zoals meteorologische en plantfysiologische omstandigheden. Dit maakt het drogedepositieproces moeilijk te vatten in één eenvoudige parameter. Daarnaast zijn de kennis en de invoergegevens, die nodig zijn om een beschrijving voor landsdekkende beelden te berekenen, fragmentarisch. Dit maakt dat de onzekerheid in het drogedepositieproces en de berekening ervan in het OPS-model groot zijn.

Voor grote delen van Nederland is weinig tot geen informatie beschikbaar over het drogedepositieproces. Ter verbetering van die informatie zijn de afgelopen jaren bij het RIVM depositiemetingen uitgevoerd boven grasland omdat dit een van de grootste landsdekkende vegetaties is. In paragraaf 5.1 worden deze metingen besproken en vergeleken met metingen boven verschillende vormen van landgebruik uit binnen- en buitenland.

In het OPS-model wordt de droge depositie berekend met behulp van de DEPAC-module (Van Jaarsveld, 2004; Erisman et al., 1994a). De module is ontworpen om de depositie op natuurgebied in Nederland en Europa te beschrijven zoals in het DEADM-model (Erisman, 1992) en EDACS (Van Pul et al., 1995). De DEPAC-module is voornamelijk gebaseerd op metingen boven natuurgebied. Dit komt doordat het merendeel van de depositiemetingen boven natuurgebied is uitgevoerd, omdat natuurgebieden gevoelig zijn voor vermesting en verzuring. De onzekerheden in de drogedepositiebeschrijving in DEPAC voor heel Nederland zijn daarom groot. In de context van het ammoniakgat is het belangrijk om de landelijke massabalans van ammoniak goed te modelleren. Dat betekent dat ook voor agrarisch gebied en met name grasland de depositie goed bekend moet zijn in het OPS-model.

In paragraaf 5.2 is de aanvullende informatie uit de recente metingen en de literatuur geanalyseerd en bekeken wat de gevolgen zijn voor de beschrijvingen in de DEPAC-module. Het gevolg hiervan is dat een aantal onzekerheden in de drogedepositiemetingen benoemd en gekwantificeerd kunnen worden. De effecten van de nieuwe inzichten op de berekening van de jaargemiddelde ammoniakconcentratie en daarmee de invloed op de duiding van het ammoniakgat zijn ook in paragraaf 5.2 in beeld gebracht.

## 5.1 Depositiemetingen boven agrarisch gebied

### 5.1.1 Depositiemetingen op grasland, de Haarweg, Wageningen

Van 2004 tot en met 2006 zijn metingen van de depositiefluxen (depositiestromen) van ammoniak uitgevoerd op het micrometeorologisch weerveld de Haarweg in Wageningen. Het veld bestaat uit gras dat niet bemest wordt. Er is gemeten met een opstelling (GRAHAM, gebouwd door ECN) die gebruikmaakt van een natchemische meetmethode (denuders) om op drie verschillende hoogtes (1, 2 en 4 m) de concentratie van ammoniak te meten. De meetmethode voor ammoniak is analoog aan de AMOR-metmethode die gebruikt wordt in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. Meer details over de gebruikte meetopstelling kunnen worden gevonden in Wichink Kruit et al. (2007, 2008). De gemeten concentraties op de verschillende hoogtes (het concentratieprofiel) zijn volgens de aerodynamische gradiëntmethode omgerekend naar depositiefluxen.

Tabel 5.1 Beschikbaarheid fluxdata per seizoen rekening houdend met de kwaliteitscriteria.

maand	2004		2005		2006	
	%	uur	%	uur	%	uur
januari	0%	0	0%	0	0%	0
februari	0%	0	14%	95	0%	0
maart	0%	0	29%	216	0%	0
april	0%	0	40%	285	38%	275
mei	0%	0	31%	228	68%	508
juni	16%	116	0%	0	21%	151
juli	35%	264	18%	135	18%	132
augustus	39%	293	38%	286	10%	72
september	16%	118	38%	273	25%	178
oktober	63%	470	53%	398	64%	473
november	1%	6	23%	166	52%	371
december	0%	0	0%	0	74%	547
jaargemiddelde	14%	1267	24%	2082	31%	2707

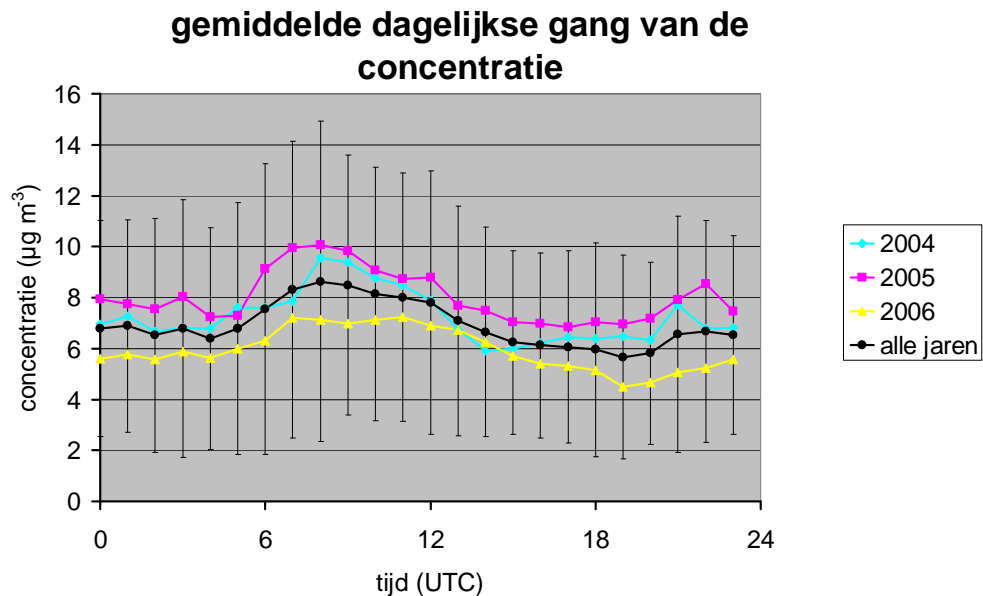
De maanden met een dekking van meer dan 30% zijn met geel gearceerd

In deze rapportage wordt een overzicht gegeven van de metingen over de gehele meetperiode. Voor de berekening van de depositiefluxen is rekening gehouden met een aantal kwaliteitscriteria met betrekking tot de meetapparatuur en de toepasbaarheid van de aerodynamische gradiëntmethode. Het aantal uurlijkse metingen als gevolg van de toepassing van deze kwaliteitscriteria reduceert tot 23%. Tabel 5.1 geeft een overzicht van de hoeveelheid meetdata die per maand beschikbaar zijn in de jaren 2004, 2005 en 2006. In de maanden november, december, januari, februari en maart zijn relatief weinig data beschikbaar vanwege de te koude weersomstandigheden. Uitzondering is de zachte winter van 2006/2007 waarin lang is doorgemeten. In de zomer van 2006 hebben extreem hoge temperaturen en een technisch mankement de dekking sterk gereduceerd.

De navolgende figuren geven een overzicht van de gemeten concentraties en depositiefluxen in 2004, 2005 en 2006. De gekleurde lijnen stellen de verschillende jaren voor (2004 = cyaan, 2005 = magenta, 2006 = geel), de zwarte lijn is het gemiddelde (of de som, in het geval van frequentieverdelingen) van de meetdata uit alle jaren en de zwarte verticale lijnen geven de spreiding weer (één standaarddeviatie)

van de meetdata uit alle jaren. De figuren geven een beeld van de *gemeten* data in elk jaar en hoeven dus niet representatief te zijn voor het gehele jaar.

In Figuur 5.1 staat de gemiddelde dagelijkse gang (gemiddelde van alle meetwaarden op een bepaald tijdstip) van de concentratie. De concentratie is in alle drie de jaren gemiddeld het hoogste in de vroege ochtend. In 2004 en 2005 liggen de gemiddelde concentraties iets hoger dan in 2006, wat mogelijk komt doordat er in 2006 relatief veel in de laatste maanden van het jaar is gemeten. De gemiddelde concentraties zijn  $7.2$ ,  $8.1$  en  $6.0 \mu\text{g m}^{-3}$  in 2004, 2005 en 2006. Het gemiddelde voor de gehele dataset is  $7.0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Zoals de standaarddeviatie laat zien is er een grote spreiding in deze concentratie.

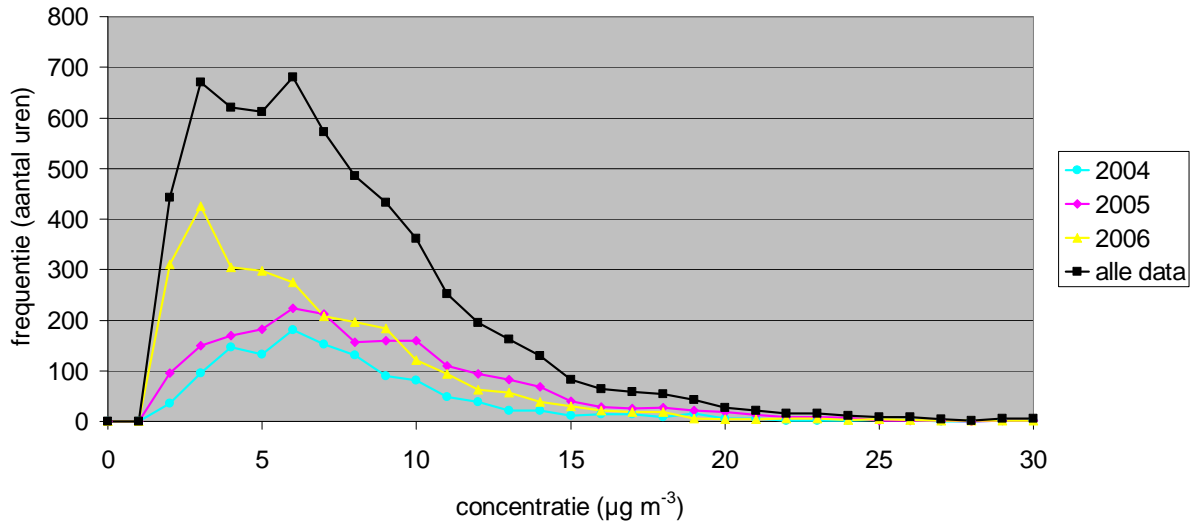


**Figuur 5.1 Gemiddelde dagelijkse gang van de ammoniakconcentratie.**

In Figuur 5.2 staan de (absolute) frequentieverdelingen van de concentraties in de jaren 2004, 2005 en 2006. Uit de figuur blijkt duidelijk dat er in 2006 meer metingen zijn en dan vooral in het lage concentratiebereik. De metingen uit 2006 zijn vooral metingen in het najaar en de winter, waarin de concentraties relatief laag zijn. De concentratieverdelingen in de jaren 2004 en 2005 worden vooral bepaald door metingen in de zomer en het najaar. Dit is een van de redenen voor het verschil in gemiddelde concentratie tussen deze jaren.

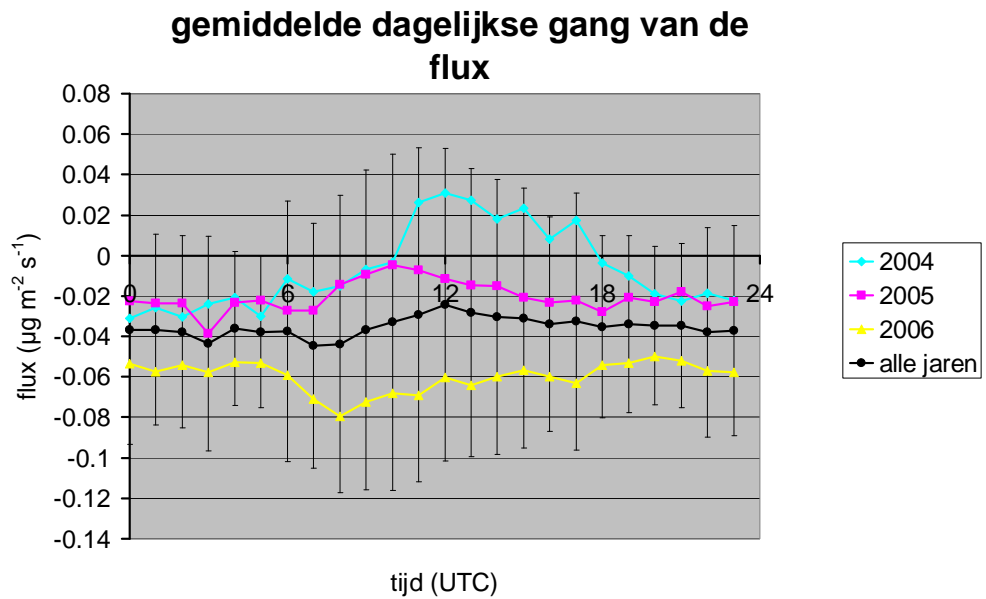


## frequentieverdeling concentratie



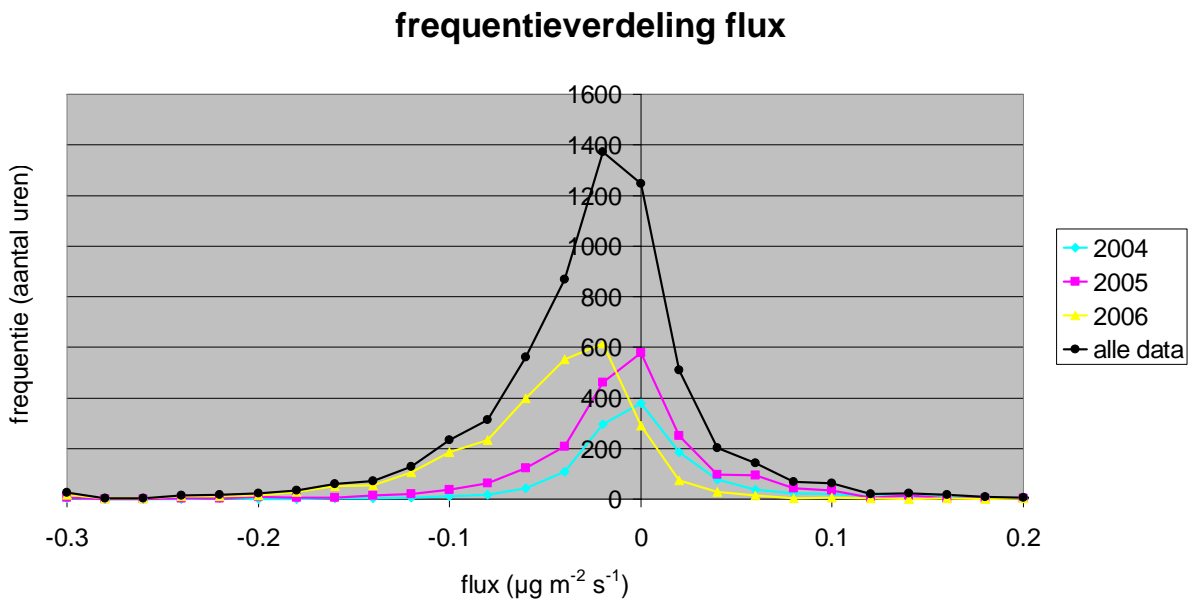
Figuur 5.2 Frequentieverdeling van de concentratie.

In Figuur 5.3 staat de gemiddelde dagelijkse gang van de depositiefluxen van ammoniak. Het valt op dat de gemiddelde dagelijkse gang van de depositieflux van jaar tot jaar sterk kan verschillen. Zoals bij de dagelijkse gang van de concentratie kan dit veroorzaakt worden door verschillen in de periode waarin gemeten is. De gemiddelde dagelijkse gang kan bijvoorbeeld sterk beïnvloed worden door het seizoen en de weersomstandigheden van het moment waarop gemeten is. De standaarddeviaties van de gemiddelde dagelijkse gang geven aan wat de range is van de gemeten fluxen in alle meetperiodes. Deze range laat zien dat er overwegend depositiefluxen zijn gemeten, maar dat er tussen 6 en 18 uur ook een flink aantal metingen met re-emissie zijn geweest. Deze emissie is vooral gemeten in de zomerperiodes van 2004 en 2005.



**Figuur 5.3** Gemiddelde dagelijkse gang van de flux, positief = emissie en negatief = depositie.

De frequentieverdelingen van de depositieflux in Figuur 5.4 laten zien dat in alle jaren de (negatieve) depositiefluxen domineren, maar dat ook in alle jaren (positieve) emissiefluxen voorkomen.

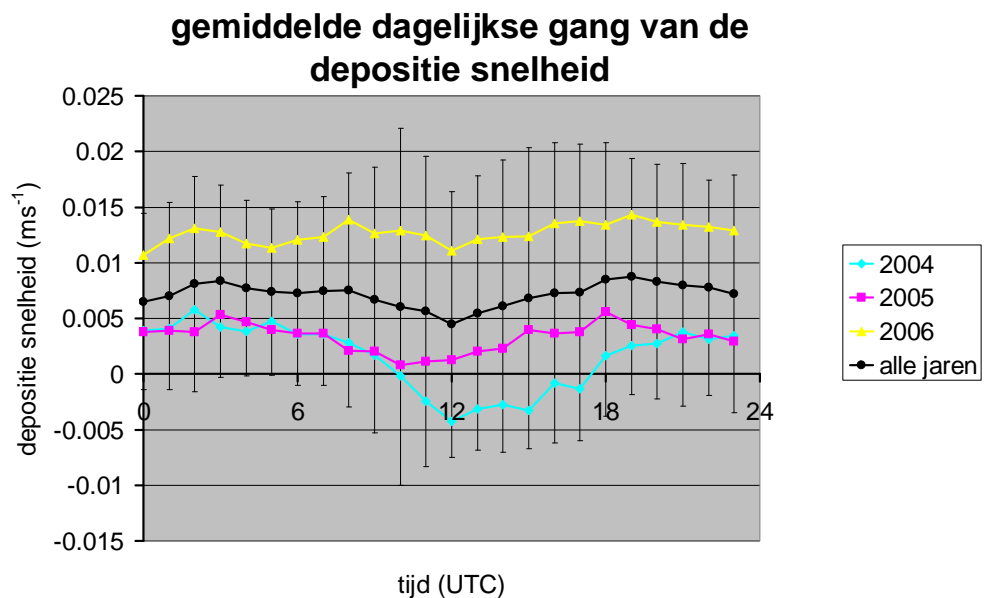


**Figuur 5.4** Frequentieverdeling van de flux, positief = emissie en negatief = depositie.

Een maat om de grootte van het depositieproces te karakteriseren is de depositiesnelheid. De depositiesnelheid op een bepaalde hoogte is gedefinieerd als het quotiënt van de depositieflux en de concentratie op die hoogte:

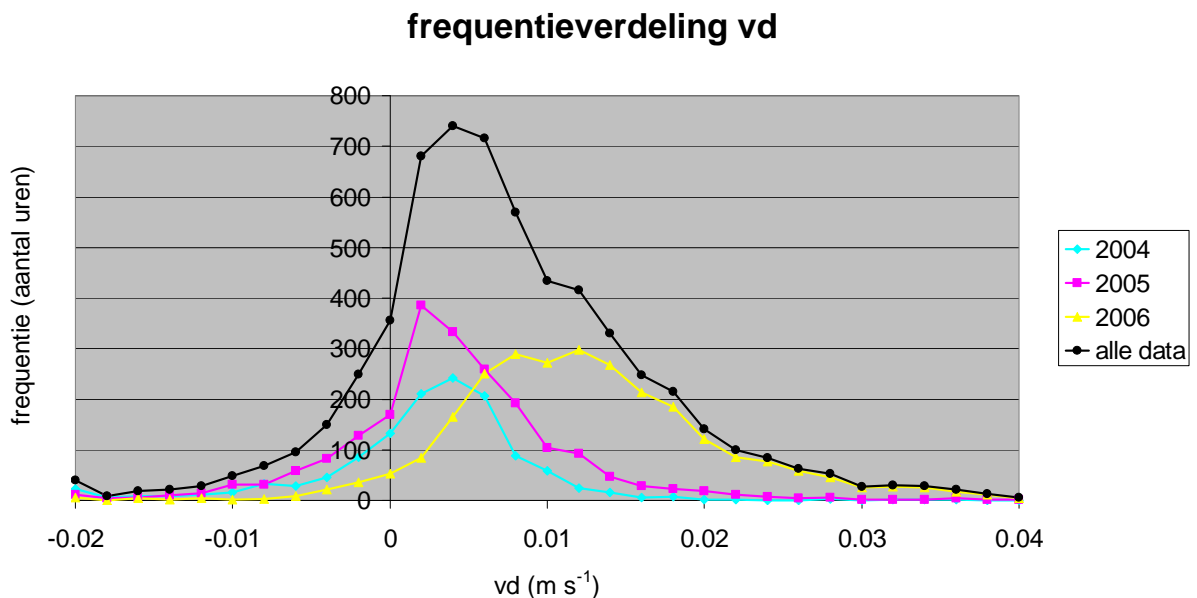
$$V_{d,1m} = -\frac{F_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_3,1m}} \quad (5.1)$$

Figuur 5.5 laat de gemiddelde dagelijkse gang van de depositiesnelheid op 1 meter zien. Een negatieve depositiesnelheid geeft re-emissie van ammoniak aan. De figuur laat zien dat 2004 en 2005 redelijk op elkaar lijken, met tussen 6 en 18 uur verminderde depositie (of zelfs emissie in 2004), terwijl 2006 nauwelijks een dagelijkse gang vertoont en een veel hogere depositiesnelheid laat zien. De gemiddelde dagelijkse gang van de depositiesnelheid van alle meetdata inclusief de standaarddeviaties vertoont hetzelfde beeld. 's Nachts is de depositiesnelheid relatief constant voor de volledige dataset (variërend van 0 tot  $0.015 \text{ m s}^{-1}$ ). Overdag is de depositie lager of treedt zelfs emissie op (variërend tussen  $-0.005$  en  $0.015 \text{ m s}^{-1}$ ). Gemiddeld genomen komt de depositiesnelheid voor 2004 uit op  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , voor 2005 op  $3 \text{ mm s}^{-1}$  en voor 2006 op  $13 \text{ mm s}^{-1}$ . Voor de gehele dataset is dit ongeveer  $7 \text{ mm s}^{-1}$ .



**Figuur 5.5 Gemiddelde dagelijkse gang van de depositiesnelheid, positief = depositie en negatief = emissie.**

De frequentieverdeling van de depositiesnelheid in Figuur 5.6 bevestigt het beeld dat hiervoor is geschetst. De frequentieverdeling van de depositiesnelheid van 2006 valt op doordat deze meer depositie laat zien, wat mogelijk veroorzaakt wordt door het grotere aandeel van het herfst- en winterseizoen (>50%) met relatief hoge depositiesnelheden. Het lagere aandeel van de negatieve depositiesnelheden en licht positieve depositiesnelheden wijst zeer waarschijnlijk op het geringe aandeel van metingen uit de periode waarin emissies plaats zouden kunnen vinden (juli en augustus 2006, zie Tabel 5.1).



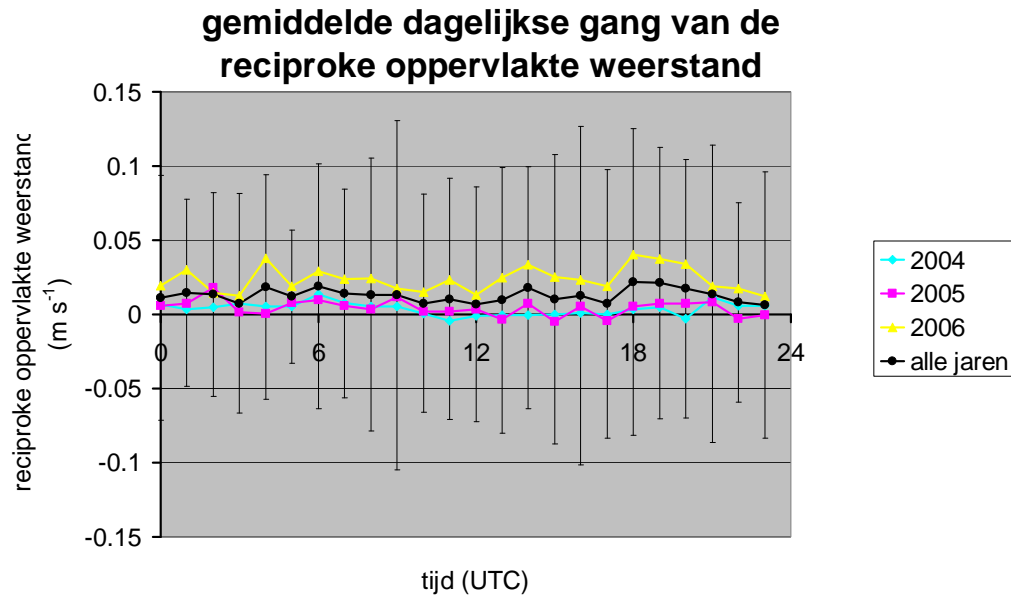
Figuur 5.6 Frequentieverdeling van de depositiesnelheid  $v_d$ , positief = depositie en negatief = emissie.

De depositiesnelheid kan beschreven worden door gebruik te maken van een depositiestroomschema naar analogie met de elektriciteitsleer. De verschillende depositiestromen of paden waarlangs de ammoniak deponeren worden met weerstanden weergegeven (zie paragraaf 5.2). Voor ammoniak is de oppervlakteweerstand ( $R_c$ ) van belang omdat deze weerstand aangeeft hoeveel ammoniak door het oppervlak opgenomen wordt. Essentieel in dit weerstandsschema is de aanname dat de concentratie aan het oppervlak gelijk nul is. Of in andere woorden, het potentiaalverschil dat leidt tot de depositiestroom wordt alleen bepaald door de concentratie van ammoniak in de lucht. Zoals zichtbaar is uit de depositiefluxmetingen uit Figuren 5.3 en 5.4 komen echter naast depositiefluxen ook emissies voor. Deze emissies kunnen alleen plaatsvinden als het oppervlak een ammoniakconcentratie heeft die groter is dan de concentratie in de lucht. In principe voldoet dit eenvoudige weerstandmodel niet voor ammoniak. Veel atmosferische modellen gebruiken echter wel deze benadering, zoals ook het OPS-model. Toch wordt, om deze modellen te voorzien van invoer, de oppervlakteweerstand  $R_c$  uit metingen afgeleid. Dit levert aanzienlijke problemen op in de afleiding en interpretatie van deze weerstanden. Verder is hierdoor de oppervlakteweerstand een belangrijke onzekere factor in atmosferische modellen. Dit is nader uitgewerkt in paragraaf 5.2.

De  $R_c$ , die afgeleid wordt uit de metingen, bevat naast deze theoretische tekortkoming ook alle onzekerheden die in de metingen aanwezig zijn. De spreiding in de gemeten  $R_c$ -waarden zijn daarom zeer groot. En aangezien re-emissie voor ammoniak voorkomt, worden ook negatieve weerstanden berekend. Dit maakt dat een eenvoudige rekenkundige middeling van de weerstanden niet meer werkt. Daarom wordt naar de reciproke van de weerstand gekeken en die, wederom in analogie met de elektriciteitsleer, de geleiding weergeeft. Met de geleiding is wel een zinvolle rekenkundige middeling uit te voeren.

Figuren 5.7 en 5.8 laten respectievelijk de dagelijkse gang en frequentieverdeling van de reciproke van  $R_c$ ,  $1/R_c$ , zien voor de verschillende jaren. In 2004 en 2005 zien we vrij lage gemiddelde  $1/R_c$ -waarden ( $0.0035 \text{ m s}^{-1}$  overeenkomend met een  $R_{c,\text{har}}$  (harmonisch gemiddelde  $R_c$ ), van  $283 \text{ s m}^{-1}$  respectievelijk

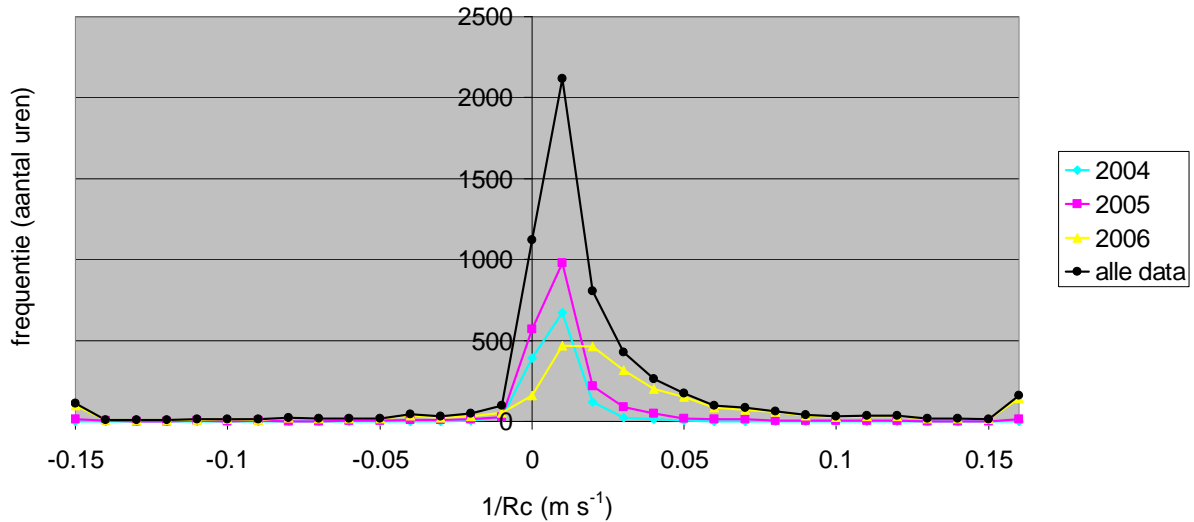
$0.0039 \text{ m s}^{-1} \sim R_{c,\text{har}}$  van  $259 \text{ s m}^{-1}$ ) terwijl 2006 juist vrij hoge gemiddelde  $1/R_c$ -waarden laat zien ( $0.0236 \text{ mm s}^{-1} \sim R_{c,\text{har}}$  van  $42 \text{ s m}^{-1}$ ). Het gemiddelde van de  $1/R_c$ -waarde voor alle meetdata is  $0.0125 \text{ mm s}^{-1} \sim R_{c,\text{har}}$  van  $80 \text{ s m}^{-1}$ . De  $1/R_c$ -waarden zijn gemiddeld vrij constant over de dag, maar de standaarddeviatie (ten gevolge van onder andere meteorologische variabelen en meetfouten) is groot. Doordat  $1/R_c$  rond 0 varieert (met name in 2004 en 2005), varieert  $R_c$  sterk van grote positieve getallen naar grote negatieve getallen. Dit bemoeilijkt het geven van een realistische gemiddelde  $R_c$ .



**Figuur 5.7 Gemiddelde dagelijkse gang van de reciproke oppervlakteweerstand.**

Als we naar de frequentieverdeling van  $1/R_c$  kijken, zien we dat in 2004 en 2005 de waarden die tussen de 0 en 0.02 liggen het meest voorkomen ( $R_c \sim 50$  tot oneindig). In 2006 ligt de hoogste frequentie tussen de 0 en 0.05 ( $R_c \sim 20$  tot oneindig).

### frequentieverdeling 1/R<sub>c</sub>



Figuur 5.8 Frequentieverdeling van de reciproke oppervlakteweerstand.

#### 5.1.2 Aanvullende depositiemetingen boven bemest grasland

Om de oppervlakteweerstand  $R_c$  verder te specificeren, om bijvoorbeeld de dag/nacht- en de seizoensafhankelijkheid te laten zien, kunnen we harmonische gemiddelde waarden voor  $R_c$  afleiden voor bepaalde periodes. Ook zijn in eerdere jaren depositiefluxmetingen door ECN uitgevoerd, boven bemest grasland, op de locaties Schagerbrug en Zegveld, waarvoor een gemiddelde  $R_c$  afgeleid kan worden. In Tabel 5.2 zijn de harmonisch gemiddelde  $R_c$ 's voor de depositiemetingen in Wageningen (onbemest grasland) en voor Schagerbrug (bemest grasland; Mosquera et al., 2001) weergegeven voor drie verschillende periodes en voor dag versus nacht, berekend uit de ruwe flux- en concentratiegegevens. Voor Zegveld (bemest grasland) waren deze ruwe data niet beschikbaar en zijn de door Plantaz (1998) berekende  $R_c$ 's weergegeven. Dit betreft uitsluitend depositiefluxen en de  $R_c$ 's zijn gewogen met de flux, wat waarschijnlijk iets hogere waarden oplevert dan de middeling van de reciproke van de oppervlakteweerstand zoals bij de data uit Wageningen en Schagerbrug. In de kolommen staan verschillende periodes; november t/m januari is de winterperiode waarin uitrijden van mest niet is toegestaan, februari t/m april is de periode waarin mest uitgereden wordt en mei t/m oktober is het groei- en beweidingseizoen. In de rijen staan de verschillende locaties (Wageningen, Schagerbrug en Zegveld), dag/nachtverschillen en de geselecteerde data waarover het gemiddelde is berekend (alleen depositiefluxen ( $F < 0$ ), alleen emissiefluxen ( $F > 0$ ) of alle data). Tevens staat in de tabel het percentage depositiefluxen per periode vermeld.

In de depositiesituaties ( $F < 0$ ) zijn de gemiddelde  $R_c$ -waarden relatief laag. Onbemest grasland heeft lagere  $R_c$ -waarden dan bemest grasland. Dit geldt zowel overdag als 's nachts. In emissiesituaties ( $F > 0$ ) worden bij bemest grasland hogere (negatieve)  $R_c$ -waarden gevonden dan bij onbemest grasland. Dit duidt op hogere emissie bij bemest grasland.

Als de positieve en de negatieve fluxen beschouwd worden, oftewel als naar de gemiddelde  $R_c$  wordt gekeken, rekening houdend met emissie, dan zien we dat de gemiddelde  $R_c$ -waarde hoger wordt. Voor onbemest grasland wordt voor alle data een gemiddelde  $R_c$  zowel overdag als 's nachts van rond de 80

s m<sup>-1</sup> gevonden. Voor bemest grasland zijn dat vooral negatieve gemiddelde R<sub>c</sub>'s, wat aangeeft dat hier vooral (zowel overdag als 's nachts) emissie plaatsvindt. Als alleen de depositiesituaties (F < 0) worden beschouwd, dan zien we relatief hoge positieve R<sub>c</sub>'s; oftewel, als er depositie plaatsvindt, dan wordt deze sterk belemmerd.

In het algemeen lijken er geen uitgesproken seizoensafhankelijkheden in de gemiddelde R<sub>c</sub>-waarden te zitten. De spreiding in de R<sub>c</sub>-waarden over de seizoenen vertonen wel een grote variatie. Op onbemest grasland is veel vaker depositie dan emissie, op bemest grasland is dat juist andersom.

**Tabel 5.2 Gemiddelde oppervlakteweerstand R<sub>c</sub> voor drie fluxmeetcampagnes boven Nederlands grasland: Wageningen, Schagerbrug en Zegveld. Flux F>0 duidt op emissie, F<0 duidt op depositie.**

		november - januari gemiddelde	februari - april gemiddelde	mei - oktober gemiddelde	alle data gemiddelde
R <sub>c</sub> (nacht) Wageningen onbemest grasland	F > 0	51	53	91	69
	F < 0	-446	-255	-412	-347
	alle data	<b>52</b>	<b>74</b>	<b>102</b>	<b>78</b>
	% depositie flux	97%	77%	91%	91%
R <sub>c</sub> (dag) Wageningen onbemest grasland	F < 0	96	30	62	57
	F > 0	-513	-220	-276	-264
	alle data	<b>103</b>	<b>50</b>	<b>90</b>	<b>81</b>
	% depositie flux	94%	65%	75%	76%
R <sub>c</sub> (nacht) Schagerbrug bemest grasland	F < 0	76	109	154	123
	F > 0	-144	-165	-141	-146
	alle data	<b>-2320</b>	<b>262</b>	<b>-978</b>	<b>1932</b>
	% depositie flux	32%	65%	45%	49%
R <sub>c</sub> (dag) Schagerbrug bemest grasland	F < 0	232	131	136	139
	F > 0	-117	-157	-137	-138
	alle data	<b>-261</b>	<b>-4014</b>	<b>-1687</b>	<b>-1221</b>
	% depositie flux	37%	44%	46%	45%
R <sub>c</sub> (nacht) Zegveld bemest grasland	F < 0	35	100	80	
R <sub>c</sub> (dag) Zegveld bemest grasland	F < 0	65	105	95	

### 5.1.3 Metingen van externe weerstand R<sub>ext</sub>

De opname van ammoniak door het oppervlak vindt voornamelijk plaats door opname door huidmondjes en door opname door het externe bladoppervlak en de bodem. Ook deze depositiestromen zijn weer met weerstanden voor te stellen. Door schattingen te maken van de verdamping van water

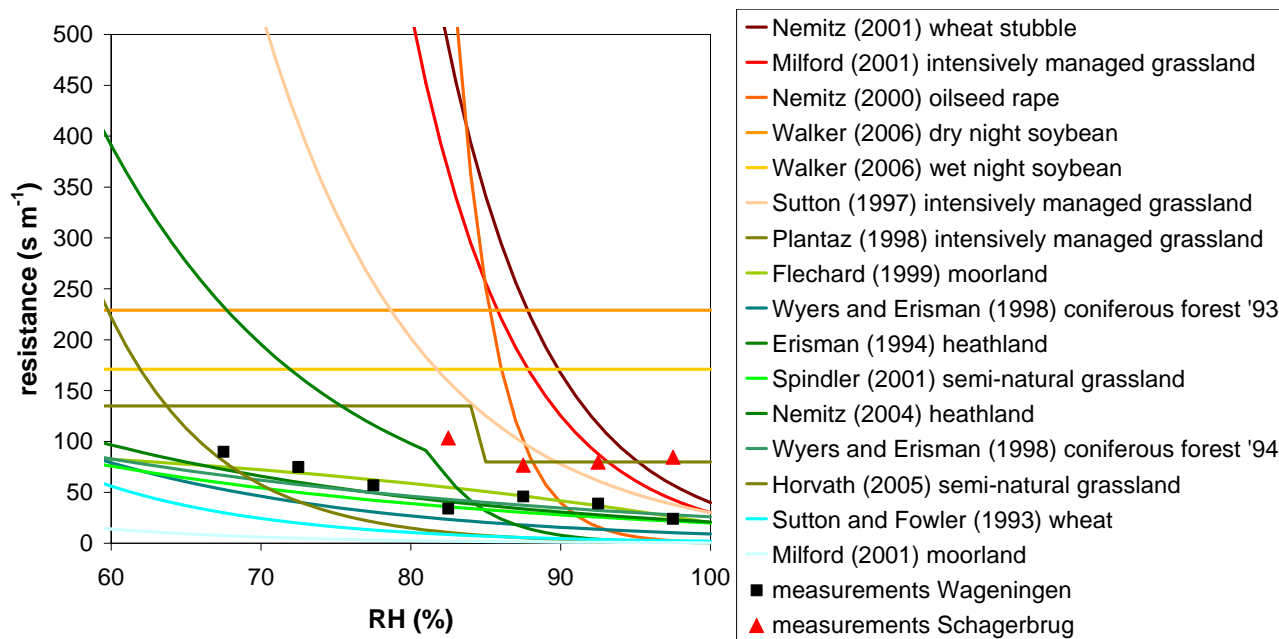
door de vegetatie kan een waarde voor de huidmondjes of stomataire weerstand verkregen worden. De externe weerstand,  $R_{ext}$ , wordt vaak als een residu uit de oppervlakteweerstand afgeleid en bevat dus zowel de weerstand van het externe bladoppervlak als van de bodem.

De stomataire weerstand is vrij goed bekend (Wesely, 1989; Baldocchi et al., 1987). De onzekerheden in de externe plantweerstand zijn echter zeer groot. Veel studies (Erisman et al., 1994b; Duyzer et al., 1994; Jakobsen et al., 1997; Nemitz et al., 2004) hebben de afhankelijkheid van  $R_{ext}$  van relatieve vochtigheid aangetoond. Reden daarvoor is dat als het blad vochtiger of nat wordt, ammoniak daar in toenemende mate aan hecht of oplost.

$R_{ext}$  kan afgeleid worden uit de metingen door de nachtelijke depositiemetingen afzonderlijk te bekijken (dan zijn de huidmondjes grotendeels gesloten en kan de stomataire weerstand oneindig verondersteld worden) In Figuur 5.9 wordt de afhankelijkheid van  $R_{ext}$  van de relatieve vochtigheid voor vijftien verschillende veldstudies boven verschillende vegetaties in verschillende 'vervuilingsniveaus' gepresenteerd. In deze studie zijn alleen depositiefluxen en positieve  $R_{ext}$  meegenomen. Ter vergelijking zijn de gemiddelde  $R_{ext}$ -waarden uit depositiefluxen voor onbemest grasland in Wageningen en voor bemest grasland in Schagerbrug toegevoegd. In Schagerbrug is voornamelijk emissie gemeten, wat de bepaling van een gemiddelde  $R_{ext}$ -waarde bemoeilijkt heeft, omdat slechts een beperkt aantal meetwaarden meegenomen kon worden. Ter indicatie zijn deze waarden in het overzicht opgenomen.

Duidelijk te zien valt dat lage relatieve vochtigheden leiden tot een hogere  $R_{ext}$ . Ook is duidelijk waarneembaar dat een hogere concentratie/bemestingsniveau leidt tot een hogere  $R_{ext}$ . Dit volgt uit de verschillende veldstudies en uit de data van het onbemeste grasland in Wageningen en het bemeste grasland in Schagerbrug. Ook uit andere studies (Fowler et al., 1998b; Jones et al., 2007a) blijkt een toename van  $R_{ext}$  met de concentratie  $NH_3$ . Waarschijnlijk komt dit doordat de waterlaagjes, die zelfs bij lage vochtigheden bestaan (Van Hove et al., 1989) verzadigd raken. Er zijn echter ook aanwijzingen dat  $R_{ext}$  verschilt per vegetatietype/plantensoort, doordat planten verschillend met de aangeboden stikstof omgaan (Jones et al., 2007b). De afhankelijkheid van  $R_{ext}$  van de relatieve vochtigheid, de vegetatie en de concentratie verdient de nodige aandacht, aangezien deze factoren kunnen leiden tot hogere  $R_{ext}$ -waarden en dus ook hogere  $R_c$ -waarden.





Figuur 5.9  $R_{\text{ext}}$  van ammoniak uitgezet tegen relatieve vochtigheid, voor verschillende fluxmeetcampagnes.

## 5.2 Onzekerheden in berekende droge depositie

### 5.2.1 DEPAC-weerstandsmodule in OPS

De DEPAC-module in het OPS-model volgt het zogenaamde weerstandsmodel. Het berekent de droge depositie op basis van de weerstand die ammoniak ondervindt bij het transport richting oppervlak en opname aan dat oppervlak, analoog aan het begrip weerstand in de elektriciteitsleer. De droge depositieflux is als volgt gedefinieerd:

$$F = -(C - C_0) \cdot V_d \quad (5.2)$$

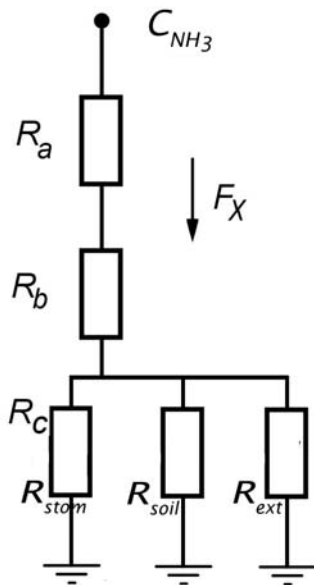
Hierbij is  $C$  de concentratie van  $\text{NH}_3$  in de atmosfeer,  $C_0$  de concentratie van  $\text{NH}_3$  aan het oppervlak (deze wordt in de DEPAC-module gelijk aan 0 verondersteld) en  $V_d$  de depositionsnelheid.

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (5.3)$$

Het transport richting het oppervlak wordt bepaald door de aerodynamische weerstand  $R_a$  en de grenslaagweerstand  $R_b$ . Deze weerstanden geven het transport van ammoniak door turbulentie en moleculaire diffusie naar en aan het oppervlak weer. Deze weerstanden zijn voornamelijk meteorologisch bepaald. De oppervlakteweerstand of  $R_c$  bepaalt vervolgens de opname van ammoniak aan het oppervlak. In Figuur 5.10 is dit weerstandsmodel samengevat.

Van deze drie in serie gekoppelde weerstanden vormt de  $R_c$  de grootste onzekere en variabele factor. In de DEPAC-module zijn binnen deze  $R_c$  drie verschillende opnamepaden met bijbehorende weerstanden mogelijk (zie Figuur 5.10): via de huidmondjes of stomata van de plant ( $R_{stom}$ ), via de bodem ( $R_{soil}$ , die tevens in serie is gekoppeld met een weerstand over het bladerdek,  $R_{inc}$ ) of extern via de waterlaagjes op de cuticula ofwel het bladoppervlak ( $R_{ext}$ ). Voor de totale weerstand over deze drie parallelle opnamepaden geldt:

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{R_{stom}} + \frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{soil}} \quad (5.4)$$



Figuur 5.10 Weerstandmodel zoals gebruikt in de DEPAC-module.

De berekende  $R_c$  in de DEPAC-module is afgeleid van metingen van droge depositie boven bos en heide (Erisman et al., 1994a). De manier waarop deze metingen zijn gebruikt in DEPAC kan op de volgende manieren leiden tot een onzekerheid in de berekende ammoniakconcentraties:

1. *In DEPAC bestaat een depositiepad via de bodem.* De deelweerstand van depositie via de externe bladweerstand,  $R_{ext}$ , is afgeleid uit nachtelijke depositiemetingen. In feite is de depositie via dit pad niet te onderscheiden van de depositie via de bodem (in tegenstelling tot de depositie via de stomata, die 's nachts nagenoeg nul is). In de DEPAC-module wordt naast  $R_{ext}$  echter wel een extra bodempad verondersteld, waarmee dus in alle gevallen extra droge depositie geïntroduceerd wordt. Dit is een aanname, die leidt tot een systematische overschatting van de droge depositie. Een betere benadering zou zijn om alleen  $R_{ext}$  en  $R_{stom}$  op te nemen in het model, waarbij  $R_{ext}$  de weerstand over de bodem en het externe bladoppervlak samen weergeeft.
2. *Emissie vanuit het gewas/de bodem is niet meegenomen in DEPAC.* Verschillende meetcampagnes in binnen- en buitenland (Sutton et al., 1998; Fowler et al., 1998a; Nemitz et al., 2004; Horvath et al., 2005; Wichink Kruit et al., 2007) hebben laten zien dat naast depositie ook emissie van ammoniak kan optreden. Deze emissie treedt op wanneer de concentratie van ammoniak in de lucht

lager is dan de concentratie in de plant, het zogenaamde compensatiepunt. Berekening van dit compensatiepunt en mogelijke emissie uit de plant of bodem, zijn niet opgenomen in de DEPAC-module. De gegevens die nodig zijn voor een landsdekkend beeld van het compensatiepunt ontbreken. Daarnaast is het momenteel nog niet mogelijk om re-emissie van ammoniak te berekenen met het OPS-model.

3. *Verschillende modelparametrisaties zijn beschikbaar, naast DEPAC.* Behalve de metingen die ten grondslag liggen aan de DEPAC-module, zijn er ook in het buitenland metingen gedaan aan droge depositie, die weer vertaald zijn naar modelparametrisaties. Een afleiding uit depositiemetingen van Smith et al. (2000) wordt gebruikt voor  $R_{ext}$  in de depositiemodule van het Europese model EMEP (EMEP, 2001). Eerder onderzoek heeft laten zien dat deze module depositiesnelheden geeft die 30% lager liggen dan door DEPAC berekend worden (Velders et al., 2003). Hierbij dient wel aangetekend te worden dat metingen van andere Europese landen niet altijd vertaald kunnen worden naar de Nederlandse situatie, waar hoge concentraties van ammoniak voorkomen. Ook zijn deze metingen over het algemeen uitgevoerd boven andere landgebruiksklassen dan die in Nederland overheersen (zie ook punt 4).
4. *DEPAC is in principe gebaseerd op metingen boven natuurgebied, terwijl agrarisch gebied de grootste landgebruiksklasse is in Nederland.* De metingen die ten grondslag liggen aan de DEPAC-module zijn voornamelijk uitgevoerd boven bos en heide. Op theoretische gronden, bijvoorbeeld naar aanleiding van verhouding in bladoppervlak, is de beschrijving van  $R_{ext}$  vervolgens uitgebreid naar grasland en bouwland. Voor de massabalans van ammoniak in OPS is de depositie boven deze landgebruiksklassen het belangrijkste. Ruim 50% van het Nederlandse areaal bestaat uit agrarisch gebied waarvan ongeveer de helft grasland. Om deze reden zijn door het RIVM de afgelopen jaren depositiemetingen gedaan boven grasland (Wichink Kruit et al., 2007, zie ook paragraaf 5.1). Dit betrof semi-agrarisch gebied omdat bemesting de laatste jaren niet meer is voorgekomen. Ook metingen van depositiesnelheden boven bemest grasland zijn eerder uitgevoerd in Nederland (Plantaz, 1998; Mosquera et al., 2001). In paragraaf 5.1. zijn deze gemeten  $R_c$ 's besproken. De gemiddelde  $R_c$  boven onbemest grasland over drie jaar aan meetdata (2004-2006) varieert tussen 50-100 s/m, afhankelijk van seizoen en tijd van de dag. Dit is hoger dan de door DEPAC gemodelleerde waardes. De gemiddelde  $R_c$  boven bemest grasland is zelfs nóg hoger, waardoor de 50-100 s/m als minimum kan worden verondersteld.

Bovenstaande modelonzekerheden zijn systematisch, want ze leiden alle tot een onderschatting van de  $R_c$ , wat weer tot gevolg heeft dat de droge depositie overschat wordt. In paragraaf 5.2.3 wordt onderzocht welke invloed bovenstaande onzekerheden (punt 1-3) kunnen hebben op de jaargemiddelde berekende ammoniakconcentraties op de LML-stations en bijgevolg het ammoniakgat. In welke mate deze berekende  $R_c$ 's overeenstemmen met  $R_c$ 's uit depositiemetingen boven grasland (punt 4) wordt beschreven in paragraaf 5.2.4.

Vanuit de problematiek van het ammoniakgat zou het verschil tussen model en metingen opgeheven kunnen worden door toepassing van een bepaalde (hogere) gemiddelde  $R_c$  in het OPS-model. De aldus gevonden  $R_c$  wordt in paragraaf 5.2.5 vergeleken met de eerdere resultaten van de gevoeligheidsstudies en de depositiemetingen. Ook de mogelijke effecten van een dergelijke  $R_c$  op OPS-berekeningen van depositie worden doorgerekend.

## 5.2.2 Gevoeligheid voor de oppervlakteweerstand

Punten 1, 2 en 3 uit de opsomming van bovenstaande onzekerheden die inherent zijn aan de depositiemodule DEPAC, kunnen getoetst worden door gevoeligheidsstudies met behulp van het OPS-model. Het effect van deze onzekerheden op de berekende jaargemiddelde ammoniakconcentratie ter hoogte van de LML-stations is doorberekend voor de jaren 2003 en 2004. Deze jaren zijn gekozen omdat ze vrij sterk verschillen qua meteorologische omstandigheden, waardoor ook de onzekerheden anders uit kunnen pakken. Waar 2003 een van de warmste jaren van de laatste eeuw was, liet 2004 een

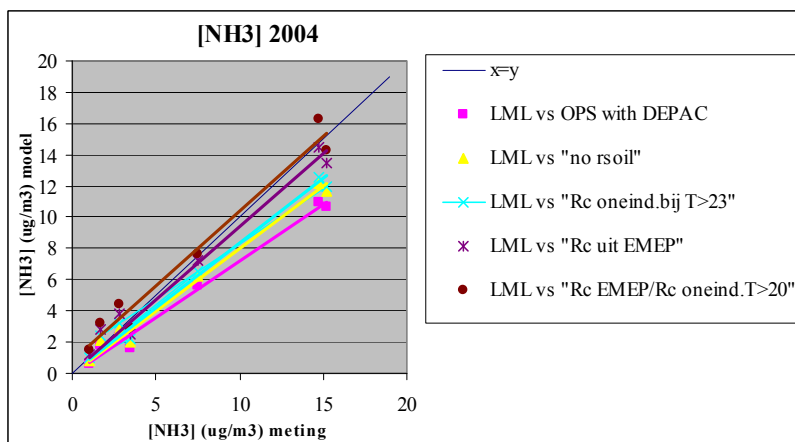
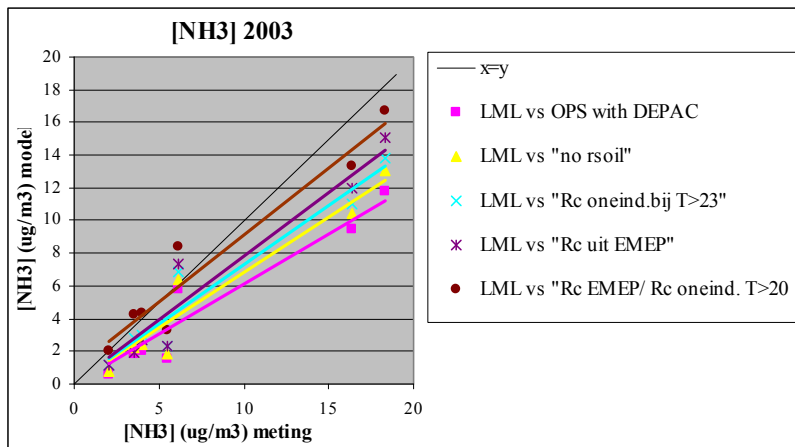
meer gemiddeld patroon zien. Ook in de vergelijking ten behoeve van de ammoniakgatanalyse (zie Figuur 1.1) zien we verschil tussen deze twee jaren: de onderschatting van de metingen is aanmerkelijk groter in 2003 dan in 2004.

De gevoeligheidstests zijn als volgt ontworpen naar aanleiding van punt 1 tot en met 3 uit paragraaf 5.2.2:

Test	Fig. 5.11 en Tabel 5.3	Beschrijving
Ref.	OPS with DEPAC	Referentie modelrun. OPS met DEPAC zoals het model gebruikt wordt voor het Milieu en Natuurcompendium
1.	“no rsoil”	Geen bodempad. Uitschakelen van depositie via de bodem in het model. In feite wordt dit depositiepad al meegenomen in de $R_{ext}$ die uit metingen wordt afgeleid.
2a.	“Rc oneindig bij T>23”	Zoals in case 1, met $R_c$ oneindig bij een temperatuur boven 23 °C. Door de oppervlakteweerstand op oneindig te stellen, wordt de depositie in feite uitgeschakeld. Met deze cases wordt een deel van het effect van het niet-modelleren van het compensatiepunt bekeken. De re-emissie uit de plant wordt niet meegenomen.
2b.	“Rc oneindig bij T>20”	Zoals in case 1, met $R_c$ oneindig bij een temperatuur boven 20 °C.
3.	“Rc uit EMEP”	$R_c$ is berekend zoals in de depositiemodule van het EMEP-model.
4.	“Rc EMEP/ Rc oneindig bij T>20”	Aangezien EMEP ook geen compensatiepunt en dus geen re-emissie kan berekenen, is ook voor de EMEP-module de modelrun uitgevoerd waarbij $R_c$ boven een temperatuur van 20 °C op oneindig gesteld wordt.

Figuur 5.11 laat de modelresultaten van deze gevoeligheidstests zien voor de twee onderzochte jaren 2003 en 2004, naast de resultaten van de referentiemodelrun met DEPAC en ten opzichte van de gemiddelde gemeten concentraties uit het LML-netwerk.

Tabel 5.3 geeft de verklaarde ruimtelijke variantie ( $R^2$ ) en de helling van de lineaire regressielijn tussen modeluitkomsten en metingen, voor de verschillende tests. Ook voor deze tests is de ruimtelijke correlatie tussen model en metingen hoog, met een  $R^2$  tussen 0.93 en 0.99. De helling van de regressielijn, ofwel het relatieve verschil met de metingen, is een maat voor het ammoniakgat.



Figuur 5.11 Resultaten van gevoeligheidsstudies aan de DEPAC-module voor de jaren 2003 en 2004, uitgezet tegen de jaargemiddelde metingen van de LML-meetstations. De roze lijn laat de modelrun zien met de standaardconfiguratie van DEPAC. De andere kleuren geven de verschillende gevoeligheidsstudies weer (zie tekst).

Tabel 5.3 Verklaarde ruimtelijke variantie en helling van de regressielijn voor de modelresultaten uit de gevoeligheidsstudies, vergeleken met de metingen uit het LML-netwerk.

Test		2003		2004	
		R <sup>2</sup>	helling	R <sup>2</sup>	helling
Ref.	Ref. (DEPAC)	0.93	0.61	0.99	0.72
1	geen bodempad	0.93	0.68	0.98	0.80
2 a	R <sub>c</sub> = ∞ bij T>23°	0.93	0.71	0.98	0.82
2 b	R <sub>c</sub> = ∞ bij T>20°	0.93	0.75	0.97	0.87
3	R <sub>c</sub> uit EMEP	0.93	0.78	0.97	0.94
4	R <sub>c</sub> EMEP, R <sub>c</sub> =∞ bij T>20°C	0.92	0.89	0.96	1.02

Voor de referentierun is de gemiddelde onderschatting voor deze twee jaren 33%.

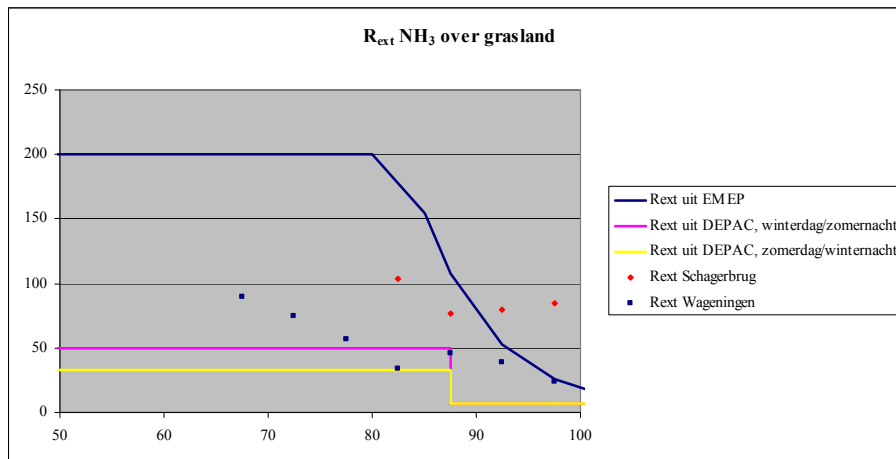
In test 1 is depositie via de bodem uitgezet, een keus die een correctie inhoudt van de originele DEPAC-routine. Hiermee verandert de regressiecoëfficiënt met 7 en 8 procentpunten, voor respectievelijk 2003 en 2004.

De veronderstelling in test 2a en 2b, dat de oppervlakteweerstand oneindig wordt bij temperaturen boven 23° C of 20° C, levert respectievelijk 2-3 of 7 extra procentpunten verhoging op in de jaargemiddelde berekening van de ammoniakconcentratie. Dagen waarop emissie verwacht kan worden komen dus relatief weinig voor, waardoor ze slechts een klein effect hebben op de jaarlijks gemiddelde concentratie.

De aanname van een dergelijke drempelwaarde voor emissie geeft echter slechts een indicatie van het mogelijke effect. Ten eerste omdat het OPS-model geen emissie berekent, maar slechts een depositieflux van nul. Ten tweede is de temperatuur waarbij depositie ophoudt en emissie optreedt niet bekend, noch constant. Een dergelijke drempeltemperatuur is in enige mate arbitrair omdat deze ook afhangt van variërende eigenschappen als de concentratie van ammoniak in de plant, en de heersende lokale ammoniakconcentratie. Als uitgangspunt zijn de augustusmetingen uit de VELD-studie genomen (Van den Broek et al., 2007). In alle gevallen blijkt het model deze metingen te onderschatten boven een temperatuur van 23° C, wanneer een  $R_c$  van 200 s/m verondersteld wordt. Bij een  $R_c$  van 50 s/m gebeurt dit al bij 20° C. Wichink Kruit et al. (2007) hebben een dergelijke drempeltemperatuur berekend boven onbemest grasland. Zij vinden dat bij temperaturen boven 20°C emissie voorkomt, wanneer de concentratie lager is dan 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Test 3 test in feite de waarde van de externe weerstand, want die verschilt tussen de EMEP-routine en de DEPAC-routine. Daarnaast wordt binnen de EMEP-module, zoals in test 1, aangenomen dat er geen depositie via de bodem mogelijk is.

Figuur 5.12 laat zien hoe de EMEP- en DEPAC-routines verschillen in  $R_{\text{ext}}$  en hoe dit vergelijkt met metingen (zie ook Figuur 5.9). Waar de  $R_{\text{ext}}$  van DEPAC overeenkomt met bijvoorbeeld een gemeten  $R_{\text{ext}}$  boven natuurlijk grasland, komt de EMEP-waarde voor  $R_{\text{ext}}$  gemiddeld beter overeen met gemeten waarden boven agrarisch gebied.



**Figuur 5.12  $R_{\text{ext}}$  in de depositiemodules ten opzichte van de relatieve vochtigheid. De blauwe lijn laat de  $R_{\text{ext}}$  uit de EMEP-module zien, terwijl de roze en gele lijnen de door DEPAC berekende weerstand laten zien, voor het externe depositiepad ( $R_{\text{ext}}$ ) plus het bodempad ( $R_{\text{soil}}$ ). Ter vergelijking zijn de metingen uit de vorige paragraaf boven Wageningen (onbemest grasland, blauwe punten) en Schagerbrug (bemest grasland, rode punten) opgenomen.**

Uit de literatuur wordt niet geheel duidelijk welke van de twee parametrisaties, EMEP of DEPAC, het meest geschikt is voor de Nederlandse situatie. De metingen die ten grondslag liggen aan DEPAC zijn weliswaar uitgevoerd in Nederland, maar voornamelijk boven bos en heide. Wel is op theoretische gronden (onder andere de verhouding van het bladoppervlak) een vertaalslag gemaakt naar gras- en bouwland. De metingen die aan EMEP ten grondslag liggen zijn uitgevoerd boven verschillende landgebruiksklassen, hoofdzakelijk in Groot-Brittannië (Smith et al., 2000). Uit de aard van de depositiemetingen is niet meteen duidelijk of de EMEP-module dan wel de DEPAC-module de Nederlandse droge depositie het beste beschrijft.

Uit Figuur 5.9 (paragraaf 5.1) blijkt dat  $R_{\text{ext}}$  sterk varieert met landgebruiksklasse. Ook uit deze metingen is niet direct duidelijk of de EMEP-parametrisatie de juiste keuze is voor de berekening van droge depositie boven Nederland. Hiervoor is meer kennis nodig van oppervlakteweerstanden van de verschillende landgebruiksklassen en van het soort landgebruik tussen modelbron en -receptor in OPS. Wel maakt deze figuur duidelijk dat de DEPAC-parametrisatie een  $R_{\text{ext}}$  geeft die laag is, aangezien agrarisch landgebruik overheerst in Nederland.

Het resultaat van de gevoeligheidsrun met EMEP is een toename van de ammoniakconcentratie met gemiddeld 20 procentpunten over de jaren 2003 en 2004 ten opzichte van de referentierun.

Omdat ook in de EMEP-routine geen emissie is opgenomen, is een modelrun gedaan (test 4) waarin de  $R_c$  op oneindig is gesteld bij temperaturen hoger dan 20°C, wat leidt tot een extra toename in ammoniak van 8-11 procentpunten. In totaal worden 28-30% hogere concentraties berekend.

### 5.2.3 Vergelijking van de oppervlakteweerstanden in DEPAC en EMEP met gemeten depositie boven grasland

De afgelopen jaren zijn in Nederland verschillende depositiemetingen uitgevoerd boven bemest (Zegveld, Schagerbrug) en onbemest (Wageningen) grasland (Plantaz, 1998; Mosquera et al., 2001; Wichink Kruit et al., 2007; zie paragraaf 5.2). Tabel 5.4 geeft resultaten voor de gemiddelde  $R_c$  boven bemest grasland voor de winter, het voorjaar (bemestingsseizoen) en de zomer/najaar (beweidingsseizoen). Voor het bemeste land zijn zeer hoge jaargemiddelde  $R_c$ 's gemeten. Van beide meetlocaties, Zegveld en Schagerbrug, is geconcludeerd dat hier sprake is van netto-emissie op jaarbasis. Dat wil zeggen, er zijn wel depositieperiodes aanwezig maar deze zijn aanzienlijk korter dan de emissieperiodes. Voor Zegveld zijn alleen gemiddelde  $R_c$ 's voor depositiefluxen beschikbaar. De  $R_c$ 's op jaarbasis boven bemest grasland zijn aanzienlijk hoger dan die boven onbemeste grasland op de Wageningse locatie Haarweg. Op de Haarweg is aanzienlijk minder vaak emissie gemeten dan boven bemest grasland.

Duidelijk af te leiden valt dat met DEPAC standaard aanzienlijk lagere weerstanden berekend worden dan de metingen en dat met DEPAC veel lagere weerstanden dan met EMEP berekend worden. Zelfs uit de data boven onbemest grasland, waaruit een minimale  $R_c$  voor grasland te destilleren is, is te concluderen dat de gemeten  $R_c$ 's in ieder geval een stuk hoger liggen dan de door DEPAC berekende  $R_c$ .

De EMEP-module onderschat over het algemeen 's nachts de  $R_c$ . De waardes overdag komen gemiddeld goed overeen met de metingen boven onbemest grasland. Over een heel jaar genomen worden met EMEP iets lagere weerstanden berekend dan gemeten boven het onbemeste grasland.

**Tabel 5.4  $R_c$  uit metingen en uit modelparametrisaties.**

		Nov.-jan.	Feb.-apr.	Mei-okt.	Totaal
$R_c$ 's nachts [s/m]	Wageningen (totale $R_c$ )	52	74	102	78
	Schagerbrug (totale $R_c$ )	-2320	262	-978	1932
	Schagerbrug (alleen depositie)	106	64	46	51
	Zegveld (alleen depositie)	35	100	80	
	DEPAC	7	9	8	8
	EMEP	28	40	48	39
$R_c$ overdag [s/m]	Wageningen (totale $R_c$ )	103	50	90	81
	Schagerbrug (totale $R_c$ )	-261	-4014	-1687	-1221
	Schagerbrug (alleen depositie)	65	62	71	67
	Zegveld (alleen depositie)	65	105	95	
	DEPAC	8	17	15	14
	EMEP	35	87	83	73

#### 5.2.4 Nieuwe berekeningen gebaseerd op een aangepaste DEPAC

Naar aanleiding van de vergelijking tussen gemeten en berekende weerstanden, zoals weergegeven in Figuren 5.9 en 5.12, kan een verbeterde depositiemodule opgesteld worden, zij het met een aantal kanttekeningen.

In de originele DEPAC-module wordt de weerstand berekend uit de parallelle weerstanden  $R_{ext}$ ,  $R_{stom}$  en  $R_{soil}$ . Zonder in te gaan op aanpassingen aan het 'big-leaf-concept', komen al twee mogelijke verbeteringen duidelijk naar voren in deze studie:

- $R_{ext}$  voor agrarisch grasland (24% van het Nederlandse grondgebied) is veel hoger, zo blijkt uit metingen, dan de waardes die in DEPAC worden aangenomen.
- $R_{soil}$  boven grasland is in feite al opgenomen in de metingen van  $R_{ext}$ , deze weerstand zou daarom niet meegenomen – of op oneindig groot gesteld - moeten worden.

Een derde punt betreft een kanttekening bij het OPS-model zelf: doordat de overheersende landgebruiksklasse in een *source-receptor*-relatie als enig uitgangspunt genomen wordt, overheerst de parameterisatie van grasland de berekeningen, terwijl circa driekwart van het Nederlandse grondgebied ander landgebruik betreft.

Een vernieuwde versie van DEPAC naar aanleiding van deze drie punten is gemaakt door voor alle meetstations aan te nemen dat het landgebruik in de omgeving representatief is voor Nederland. Door vervolgens voor alle landgebruiksklassen  $R_{ext}$  (uit DEPAC of uit metingen) en  $R_{stom}$  uit te rekenen is



een gewogen gemiddelde depositiesnelheid voor Nederland te verkrijgen. Deze werkwijze is samengevat in Tabel 5.5.

De verdeling van Nederlands landgebruik is afkomstig uit statistieken van het CBS (landbouwstatistiek 2007 en bodemgebruik 2003), waarbij de categorie ‘buitenwater’ buiten beschouwing is gelaten en de categorie ‘overig’ is verdeeld over de bekende klassen.

De berekende externe weerstanden zijn zoals in de DEPAC-module, behalve de  $R_{ext}$  voor agrarisch gras- en bouwland, die afgeleid is met behulp van de Schagerbrugmetingen boven bemest grasland:

$$R_{ext,agr} = 60 + 20000 \cdot \exp[-0.078 \cdot RH] \quad (5.5)$$

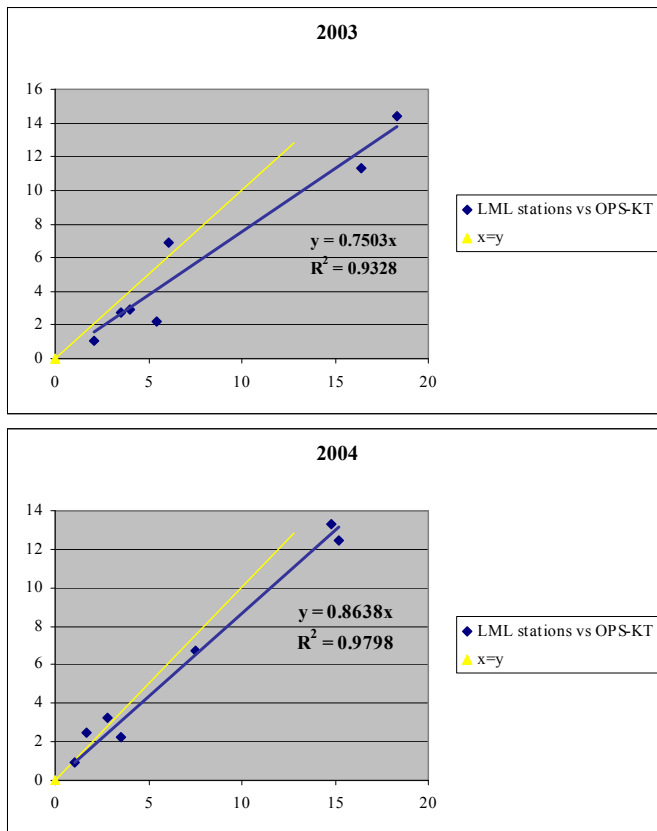
waarbij  $RH$  de relatieve vochtigheid is (in %).

De stomataire weerstand is, zoals in DEPAC, voor alle vegetatietypes berekend volgens de indeling en parametrisatie van Wesely (1989).

**Tabel 5.5 Percentage landgebruik in Nederland (ten opzichte van het totale grondgebied exclusief buitenwater).**

Landgebruik	% NL	%OPS*	$R_{ext}$ (inclusief $R_{soil}$ )	$R_{stom}$
Akkerbouw en tuinbouw (volle grond)	28%	31%	Vergelijking 5.5 Schagerbrug	Wesely (1989)
Agrarisch grasland	22%	24%	Vergelijking 5.5 Schagerbrug	Wesely (1989)
(Semi)bebouwd + glastuinbouw + verkeer + recreatie	19%	21%	500 s/m (10 s/m bij nat oppervlak)	-
Bos en natuur	12%	13%	Zie DEPAC	Wesely (1989)
Binnenwater	10%	11%	10 s/m	-
Overig/onbekend	9%	-	-	-

\*De categorie overig is evenredig verdeeld over de andere categorieën.



**Figuur 5.13** Jaarlijks gemiddelde ammoniakconcentraties uit het LML-meetnetwerk versus berekende concentraties, gebruikmakend van de in Tabel 5.6 beschreven parametrisatie voor droge depositie.

Figuur 5.13 geeft de jaargemiddelde ammoniakconcentraties die berekend worden uit de OPS-runs met deze parametrisatie, ten opzichte van de metingen uit de LML-stations, voor de jaren 2003 en 2004. De helling van deze lijn is een maat voor het ammoniakgat. Het overgebleven ‘ammoniakgat’ is volgens deze definitie 25% voor 2003 en 14% voor 2004 bij toepassing van deze parametrisatie. Dit is voor beide jaren 14 procentpunten kleiner dan het oorspronkelijke ammoniakgat, wat vergelijkbaar is met eerdere resultaten waarbij een gemeten  $R_c$  van 80 s/m (gemiddeld boven onbemest grasland) aangenomen werd.

Hoewel deze benadering zeker een verbetering inhoudt van de huidige DEPAC-module, is er nog steeds een aantal kanttekeningen te plaatsen:

- Overdag wordt depositie op basis van de stomataire weerstand berekend op grond van Wesely (1989), terwijl we uit de metingen weten dat er boven agrarisch grasland gemiddeld genomen emissie plaatsvindt in plaats van depositie. Dit leidt tot een onderschatting van de berekende ammoniakconcentratie. Opname van dit proces in het model vereist een andere aanpak van de modelberekeningen.
- In feite zijn alleen de boven grasland en bos gemeten waarden van  $R_{ext}$  bekend.  $R_{ext}$  boven bouwland, bebouwd gebied en water zijn schattingen.
- Aangenomen is dat de, voor Nederland representatieve, berekende droge depositie ook geldt ter plaatse van de LML-stations. Dit is niet helemaal correct, aangezien de stations over het algemeen in landelijk (agrarisch) gebied liggen, wat tot een hogere  $R_{ext}$  leidt en een onderschatting van de droge depositie (en overschatting van de ammoniakconcentratie).

## 5.2.5 Het effect van een verhoogde oppervlakte weerstand in het operationele OPS-model

Het operationele OPS-model wordt gebruikt om de concentratie en depositie van ammoniak en ammonium over Nederland te beschrijven. De resultaten in de voorgaande paragrafen zijn gevonden met de kortetermijnversie van OPS om een aantal tijdsafhankelijke processen te kunnen bekijken. Om een vertaling van de resultaten naar de operationele OPS-versie te maken is gerekend met een jaargemiddelde en voor Nederland-gemiddelde weerstand. In Tabel 5.6 is het resultaat vermeld van een gevoeligheidstest met verhoogde  $R_c$ 's voor het jaar 2004. De beoordeling van deze test is, zoals in Tabel 5.3, op basis van twee statistische parameters: de verklaarde (ruimtelijke) variantie ( $R^2$ ) en de helling van de lineaire regressielijn tussen de modelberekeningen en jaargemiddelde gemeten concentraties ter hoogte van de LML-stations.

De referentiemodelrun is de standaardrun met DEPAC. In de varianten A, B en C zijn constante waarden voor  $R_c$  gekozen.

Het opmerkelijke is dat alle drie de modeluitkomsten bij een verhoging van de  $R_c$ -waarde beter met de gemeten niveaus gaan overeenstemmen terwijl de ruimtelijke patronen niet in belangrijke mate slechter worden. Bij een  $R_c$  van 100 s/m (case B) wordt de concentratie circa 28% hoger berekend. Of met andere woorden zou het ammoniakgat geheel gesloten zijn.

**Tabel 5.6 Modeluitkomsten voor 2004 vergeleken met metingen bij verschillende  $R_c$ -waarden.**

Case	$R_c$	NH <sub>3</sub> conc. (7 stations)		NH <sub>4</sub> conc. (7 stations)		Natte depositie (14 stations)		Totale depositie (17 stations)		
		$R^2$	Regr	$R^2$	Regr	$R^2$	Regr.	Mol/ha/j		
	s/m							zonder correctie	met correctie	
<b>Ref</b>	<b><math>R_c</math> uit DEPAC</b>	<b>0.95</b>	<b>0.75</b>	<b>-0.32</b>	<b>0.72</b>	<b>0.70</b>	<b>0.67</b>	<b>1289</b>	<b>1774</b>	
A	$R_c=50$	0.94	0.82	-0.56	0.80	0.70	0.76	1213	1519	
B	$R_c=100$	0.93	0.96	-0.72	0.95	0.69	0.94	1133	1185	
C	$R_c=175$	0.92	1.12	-0.79	1.11	0.69	1.06	1068	982	
D	receptor									
	transport									
D	$R_c$ uit DEPAC	$R_c=100$	0.93	0.90	-0.59	1.00	0.69	0.97	1673	1827

Momenteel worden de modelresultaten, zoals gebruikt in Milieubalansen en -compendium, lineair gecorrigeerd voor het ammoniakgat. De correctie bestaat eruit dat de depositie geschaald wordt met de verhouding tussen gemeten en berekende concentraties van ammoniak en ammonium. Dit komt er op neer dat het verschil volledig toegeschreven wordt aan onderschatte emissies en/of modelonzekerheden buiten depositie om. In de laatste twee kolommen van Tabel 5.6 is de berekende totale depositie met en zonder deze correctie weergegeven voor alle gevoeligheidsstudies. De gecorrigeerde totale depositie kan gezien worden als een bovengrens voor de depositie. Uit analyses A tot en met C is af te lezen dat de depositie afneemt bij toename van de  $R_c$ , zoals te verwachten is. Opvallend is dat deze afname bij de ongecorrigeerde berekeningen beperkt is, omdat door de massabalans in het model de ammoniakdepositie over Nederland als totaal relatief conservatief is. Een toename van de oppervlakteweerstand van de waarde die in DEPAC gehanteerd wordt tot 100 s/m (verschil tussen referentie en case B), resulteert in een reductie van de depositie van circa 10%.

Dit komt omdat met een lagere depositiesnelheid weliswaar de droge depositie kleiner wordt maar dat, doordat er meer ammoniak in de lucht beschikbaar is, de natte depositie toeneemt. Wel wordt er meer ammoniak naar ammoniumaerosol omgezet dat een grotere verblijftijd in de atmosfeer heeft en maakt dat meer ammonium naar het buitenland getransporteerd wordt en dus niet meer in Nederland deponert. De afname in de depositie die gecorrigeerd wordt voor het ammoniakgat, is veel groter omdat de correctiefactor ook kleiner wordt.

Vanuit het oogpunt van natuurbeleid is de totale depositie boven natuurgebied echter de meest relevante parameter. De depositieparameters die ten grondslag liggen aan de DEPAC-module zijn afgeleid uit metingen boven natuurgebied en als zodanig minder onzeker boven die gebieden dan boven de rest van Nederland. Het transportgedeelte gaat voor een groot gedeelte over bemest gras en/of bouwland en de logische conclusie is dat alleen voor dat gedeelte een lagere depositiesnelheid kan worden verondersteld.

In case D is bovenstaande situatie nagebootst door voor de receptorlocatie in een natuurgebied aan te nemen dat de door DEPAC berekende depositiesnelheid onveranderd bruikbaar is. Voor de 'transport'  $R_c$  is een constante waarde van 100 s/m gekozen. Uit Tabel 5.6 blijkt dat met deze keuze het gat voor een groot gedeelte wordt gesloten. De bijbehorende depositie op de natuur is veel hoger dan in geval B omdat er meer ammoniak en ammonium in de lucht aanwezig is die op de natuur kan deponeren. De correctie die dan nog uitgevoerd moet worden is uiteraard aanzienlijk verkleind. De depositie op natuur is min of meer gelijk aan de referentiecasi, die de huidige praktijk van modelberekeningen representeert.

De belangrijke conclusie hieruit is dat een (gedeeltelijke) sluiting van het ammoniakgat door verlaging van de droge depositie niet noodzakelijkerwijs betekent dat ook de droge depositie op natuurgebieden vermindert. Integendeel, uit Tabel 5.6 is op te maken dat de depositie op natuur iets toe zou nemen. Dit is echter een gemiddelde voor alle natuur in Nederland. Wat het effect van een nieuwe depositiebeschrijving op lokale schaal is, zal verder uitgezocht moeten worden.

## 5.3 Samenvattend

### 5.3.1 Concentratie en depositie berekeningen met OPS

De depositie in OPS wordt uitgerekend met de DEPAC-module. Uit de analyse van de module en uit vergelijking met metingen blijkt dat de weerstanden die met DEPAC worden berekend relatief laag zijn. Dit komt naar voren uit bevindingen van dit onderzoek en eerder gerapporteerde resultaten:

*Uit de vergelijking van de oppervlakteweerstand  $R_c$  uit het model met depositiemetingen.*

De depositiemetingen boven Nederlands grasland, zowel die boven onbemest als die boven bemest grasland, laten hogere oppervlakteweerstanden,  $R_c$ 's, zien dan de DEPAC-module. Ook laten veel metingen emissie in plaats van depositie zien, wat niet gesimuleerd wordt door het model. Voor Nederland bestaat ongeveer 25% van het totale grondgebruik uit agrarisch grasland. Uit de literatuur is duidelijk dat ook bij andere landbouwgewassen de depositie van ammoniak onderdrukt kan zijn en ook emissie op kan treden. De  $R_c$  uit DEPAC is daarom te laag als gemiddelde waarde boven Nederland. Een dergelijke gemiddelde  $R_c$  is niet direct af te leiden uit de depositiemetingen, omdat dan meer kennis nodig is over de verdeling van en depositie boven verschillende landgebruiksklassen in Nederland. Een veronderstelling is dat de gemiddelde landelijke  $R_c$  beter overeenkomt met de metingen boven onbemest grasland dan die uit DEPAC.

*Mogelijke aanpassingen van de depositieparameters die volgen uit gevoeligheidstests.*

Een belangrijke variabele in DEPAC blijkt de externe bladoppervlak weerstand,  $R_{ext}$ , te zijn. Deze weerstand moet worden vergroot. De beschikbare metingen kennen een grote variabiliteit, zowel in de tijd als naar landgebruiksklasse. Wel blijkt uit vergelijking met (buitenlandse) metingen van  $R_{ext}$  boven een range van landgebruiksklassen, dat  $R_{ext}$  boven grasland uit DEPAC eerder overeenkomt met metingen boven natuurgebied. Een alternatieve depositiemodule, afkomstig uit het EMEP-model, geeft een  $R_{ext}$  die ligt tussen resultaten van natuurgebied en van agrarisch grasland. Een tweede belangrijke aanpassing van de model- $R_c$  is het bijeenbrengen van depositie via het externe bladoppervlak (cuticulae) en via de bodem in één weerstand, waar dit in DEPAC twee depositiepaden zijn. Dit is een expliciete verbetering van de depositiemodule, omdat tijdens depositiemetingen depositie via bodem en bladoppervlak in feite niet van elkaar onderscheiden (kunnen) worden. De derde aanpassing betreft een inschatting van het effect van re-emissie vanuit de bodem/het gewas, al is de precieze invloed hiervan onduidelijk, doordat OPS momenteel niet geschikt is voor het berekenen van zulke emissies.

Een te hoge depositie in het OPS-model betekent dat de ammoniakconcentraties onderschat worden. Uit de testberekeningen waarbij een aantal varianten op de depositiebeschrijvingen zijn doorgerekend, blijkt dat in alle gevallen de concentratie hoger berekend wordt.

Bij de meest eenvoudige variant waarbij de depositie naar de bodem als een integraal onderdeel van de externe weerstand wordt genomen, wordt de concentratie circa 8% hoger.

Een veronderstelling is dat de  $R_c$  uit depositiemetingen boven onbemest grasland een betere schatting van de gemiddelde  $R_c$  boven Nederland geeft dan uit DEPAC. Uit deze metingen volgt een gemiddelde  $R_c$  van 80 s/m. Een dergelijke  $R_c$  zou een 15% hogere concentratie opleveren.

Wanneer we niet uitsluitend afgaan op de resultaten op onbemest grasland, maar de oorspronkelijke DEPAC-module in stand houden met implementatie van een verbeterde externe weerstand voor bemest grasland, wordt het ammoniakgat verkleind met 14%. Hierbij is gebruikgemaakt van een realistische gemiddelde verdeling van landgebruik in Nederland.

Beide alternatieven voor DEPAC (constante  $R_c$  van 80 s/m, aanpassing  $R_{ext}$  boven agrarisch gebied) leveren een verkleining van het ammoniakgat van circa 15%. Dit is te zien als een conservatieve schatting. Met name het negeren van emissie uit de vegetatie of bodem geeft een extra onderschatting. Een andere mogelijkheid is om de depositie te berekenen met behulp van de depositiemodule uit het EMEP-model. De gemiddelde  $R_c$  die door deze module berekend wordt, komt overdag gemiddeld genomen goed overeen met de gemeten  $R_c$  boven onbemest grasland. Ook  $R_{ext}$  uit EMEP komt voor de hoge luchtvochtigheden die in Nederland overheersen goed overeen met metingen boven onbemest grasland (zie Figuur 5.12). Voor nachtelijke omstandigheden wordt de  $R_c$  door EMEP onderschat. Gebruik van de EMEP-depositiemodule leidt tot 20% hogere ammoniakconcentraties.

In het onderzoek is voornamelijk gekeken naar het effect van de depositiebeschrijving op de concentratie op de meetpunten om daarmee het ammoniakgat te duiden. Belangrijk is uiteraard om te kijken of een vernieuwde depositiebeschrijving leidt tot een andere depositie over Nederland. Op Nederland als totaal zal de depositie dalen ten opzichte van de deposities zoals berekend voor de Milieubalans en het Milieu- en Natuurcompendium. Reden hiervoor is dat de correctie die altijd toegepast wordt om te verdisconteren voor het ammoniakgat, kleiner wordt. De depositie op de natuur daarentegen zal iets toenemen omdat de concentraties aan ammoniak en ammonium in de lucht toenemen maar de depositiebeschrijving voor natuur hetzelfde blijft. Immers, de aanpassingen aan de depositiebeschrijving in DEPAC hebben alleen betrekking op agrarisch gebied. De toename van de depositie op natuur wordt geschat op enkele procenten. Het ruimtelijk patroon van de depositie over de natuur zal echter wel veranderen.

### 5.3.2 Vooruitblik naar een realistische beschrijving van de depositie

De hier gepresenteerde gevoeligheidsstudies laten zien dat de ruimtelijke correlatie tussen metingen en modelresultaten goed is, namelijk boven 90%. Bovendien verandert deze correlatie niet sterk ten gevolge van welke verandering in de depositiesnelheid dan ook. Dit wordt in eerste instantie veroorzaakt door het feit dat de lokale emissies goed bekend zijn en een grotere invloed hebben op de jaargemiddelde concentratie dan de droge depositie. Uit de depositiestudies is bekend dat er een duidelijk dag/nacht- en seizoensverloop is in depositie, waardoor de vergelijking met metingen op een hogere tijdsresolutie (dag- of maandgemiddeld) slechter uitpakt door het aannemen van een constante  $R_c$ . De ruimtelijke correlatie op de schaal van een jaargemiddelde concentratie is verder te verbeteren door een gedetailleerder beschrijving van droge depositie, bijvoorbeeld door het in rekening brengen van re-emissie uit de bodem/vegetatie.

Een gemiddelde  $R_c$  is om verschillende redenen moeilijk op te maken uit depositiemetingen. Ten eerste bestrijken de metingen vrijwel nooit een volledig jaar. Ten tweede wordt een hoge spreiding in  $R_c$  gemeten, met dag, nacht en meteorologische omstandigheden. Ten derde varieert de weerstand sterk per landgebruiksklasse, waardoor veel metingen nodig zijn. Depositiemetingen zijn binnen Nederland nu vooral uitgevoerd boven grasland en bos/natuur. Metingen boven agrarisch bouwland (31% van het Nederlands landgebruik), bebouwd gebied (21%) en water (11%) zouden een verbetering kunnen geven van een gemiddelde  $R_c$ .

Om de emissie uit het gewas op te nemen in het model, zou het model sterk aangepast moeten worden, met een module die het compensatiepunt in rekening neemt. Een aantekening hierbij is dat ook de benodigde plantfysiologische informatie (de verhouding tussen de pH en de ammoniumconcentratie in de apoplast van de plant) verzameld dient te worden. Modelstudies in combinatie met metingen en emissiegegevens met een hoge resolutie (zoals bijvoorbeeld uit het VELD-project) kunnen hierbij, ook op een hogere tijdsresolutie, ter validatie dienen. Dat het inbouwen van een compensatiepunt niet eenvoudig uit te voeren is volgt ook uit het feit dat tot nu toe in geen enkel Europees model het compensatiepunt toegepast wordt (van Pul et al., 2008).

In paragraaf 5.2.6 is een aantal verbeteringen in DEPAC opgenomen. Dit zal nog verder uitgewerkt en gevalideerd moeten worden. Deze nieuwe DEPAC-versie zal vervolgens getest moeten worden in OPS. Met deze nieuwe OPS-versie zullen dan verder de nieuwe ruimtelijke patronen van de depositie over Nederland en de natuurgebieden in beeld gebracht kunnen worden.



## 6 Situatie in het buitenland

De belasting van het milieu door ammoniak is niet alleen een Nederlands probleem. Over grote delen van Europa worden de kritische waarden voor stikstofdepositie van natuur overschreden. Ammoniak is dan ook opgenomen in het NEC-protocol om de emissies ervan te reduceren. Voor het beeld dat Nederland in het buitenland heeft ten gevolge van het ammoniakgat, is het belangrijk om te weten of ook andere landen een ammoniakgat hebben. Daartoe is inzicht nodig of andere landen de ammoniakconcentraties via metingen en modelberekeningen in beeld brengen.

In een aanzienlijk aantal Europese landen wordt de ammoniakproblematiek ook met metingen in de gaten gehouden. In principe verrichten alle landen die onder UN-ECE vallen metingen van ammoniumaerosol en ammonium in regenwater, die aan EMEP gerapporteerd worden. Een aanzienlijk aantal landen heeft daar ook nog ammoniakmetingen in de lucht bij. De metingen moeten bevestigen dat er een trend in de emissies is. Daartoe wordt met het model de verspreiding met actuele meteorologische gegevens gesimuleerd. Bleeker et al. (2008) geven een overzicht van de trendanalyse van een aantal Europese landen. Voor de detectie van een ammoniakgat ligt de analyse complexer: de ammoniakconcentraties moeten dan immers op een hoog detailniveau berekend worden waarbij dus ook de ammoniakemissies op aanzienlijk hoger detailniveau beschikbaar moeten zijn. Een analyse van eventuele ammoniakgaten op Europese schaal is dan ook niet uitgevoerd. We geven hier een kort overzicht van een aantal EU-landen waarvan informatie beschikbaar is.

### 6.1 België

In Vlaanderen is in het verleden een ammoniakgat geconstateerd met het OPS-model van 20-30% (Colles et al., 2000). Dit is gebaseerd op een tijdelijk meetnet van passieve samplers. De suggestie was dat dit te wijten was aan een onderschatting van de stalemissies. Er zijn op dit moment in Vlaanderen te weinig metingen beschikbaar om een uitspraak te doen over een eventueel ammoniakgat (Van den Bossche et al., 2007).

### 6.2 Groot-Brittannië

In Groot-Brittannië worden op grote schaal de verschillende componenten van ammoniak gemeten. De ammoniakconcentraties worden berekend met het FRAME-model. Momenteel worden berekeningen op een rooster van 5x5 km uitgevoerd. De overeenkomst tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties in de lucht en neerslag laten een grote spreiding zien, maar geen systematisch verschil. De ammoniumaerosolconcentratie wordt iets onderschat. Met andere woorden, er wordt geen ammoniakgat gevonden met dien verstande dat de evaluatie aanzienlijk minder gedetailleerd is dan die in Nederland. Bij de emissies worden alle vormen van emissie meegenomen waaronder de emissies van gewassen. Voor 2005 waren de emissies van grasland en ander gewas 45 kton N per jaar (circa 55 kton NH<sub>3</sub> per jaar), ongeveer 17% van de totale emissies.

### 6.3 Denemarken

In Denemarken worden de ammoniakconcentraties berekend met een grootschalig model (Danish Eulerian Hemispheric Model, DEHM) gekoppeld aan een kleinschalig model OML-DEP



(Gyldenkærne et al., 2005; Ambelas Skjøth et al., 2004). Hiermee kunnen de gemeten concentraties goed gereproduceerd worden. De NH<sub>3</sub>-emissies uit gewas worden in de berekeningen meegenomen (circa 15% van de totale nationale emissies). Uit de berekeningen wordt geen ammoniakgat geconcludeerd.

## 6.4 Duitsland

Alleen van de deelstaat Niedersachsen is bekend dat er ammoniakberekeningen zijn uitgevoerd, echter deze zijn voor enkele kortere perioden. Aan de hand van deze informatie kan niet nagegaan worden of er in Duitsland ook sprake is van een ammoniakgat.

## 6.5 Samenvattend

Een aantal Europese landen brengt de ammoniakproblematiek met gedetailleerdere metingen in beeld op continue basis en voert ook modelberekeningen uit. Dat zijn Groot-Brittannië, Denemarken en Nederland. In Groot-Brittannië en Denemarken wordt geen ammoniakgat gevonden. In beide landen worden, in tegenstelling tot Nederland, wel de emissies vanuit gewassen meegenomen. In Vlaanderen heeft op incidentele basis gedurende een jaar een intensivering van metingen en modelberekeningen plaatsgevonden waar wel een ammoniakgat gevonden werd. De oorzaak werd in Vlaanderen gelegd bij een onderschatting van de stalemissies.

## 7 Conclusies en aanbevelingen

### 7.1 Conclusies

Dit rapport geeft een overzicht van het onderzoek dat over het ammoniakgat door het RIVM in samenwerking met PBL, WUR en ECN is uitgevoerd. De resultaten uit het onderzoek leiden tot nieuwe inzichten over de oorzaak van het ammoniakgat.

De belangrijkste redenen voor het bestaan van het ammoniakgat liggen in onzekerheden in de metingen, modelberekeningen met het atmosferisch transportmodel OPS en in de emissies.

De conclusies worden per onderdeel gegeven en wat dit betekent voor het ammoniakgat. Aansluitend worden aanbevelingen gedaan om een aantal vraagpunten en onzekerheden verder uit te zoeken.

### 7.2 Metingen

- Het verschil tussen metingen en modelberekeningen wordt geconstateerd bij de concentraties van ammoniak, ammoniumaerosol en ammonium in regenwater. De ammoniakconcentratie in de lucht is echter de component die het meest direct gekoppeld is aan de ammoniakemissies. De analyse rond het ammoniakgat is dan ook uitgevoerd op basis van de ammoniakconcentraties in de lucht.
- De metingen van de ammoniakconcentraties die plaatsvinden in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit en het ammoniakgat dat voor deze locaties wordt gevonden, komen overeen met het ammoniakgat dat gevonden werd in een onderzoek met een groot aantal passieve samplers over heel Nederland. De meetlocaties hebben dus een goede representativiteit voor het beeld van het ammoniakgat over Nederland.
- De onzekerheden in de metingen worden geschat op 7%. Deze onzekerheden komen in grootte overeen met onzekerheden van componenten zoals SO<sub>2</sub> en NO<sub>2</sub>.

### 7.3 Modelberekeningen

- Modelberekeningen van de ammoniakconcentratie worden uitgevoerd met het atmosferisch verspreidingsmodel OPS op basis van de emissies van de EmissieRegistratie. Onzekerheden in de modelberekeningen worden veroorzaakt door onzekerheden in de emissies en het model.
- De onzekerheden in het model zelf worden veroorzaakt door onzekerheden in andere invoergegevens (dan emissies), en onzekerheden in de processen in het model. De onzekerheden in processen worden bepaald door de vereenvoudigingen in het model van de processen en deels door een beperkte kennis van een aantal processen. Specifiek voor ammoniak is de onzekerheid in de droge depositie de grootste bron van onzekerheid. Daarnaast zijn er nog onzekerheden in verspreiding, natte depositie en chemische omzetting van ammoniak. Deze zijn echter aanzienlijk kleiner maar worden tezamen geschat op 10%.
- Uit in de literatuur gerapporteerde metingen en uitgevoerde metingen in Nederland door RIVM en ECN boven agrarische gebieden is vastgesteld dat het depositieproces van ammoniak in het OPS-model overschat wordt.

- Na aanpassingen aan de depositiebeschrijving op basis van de nieuwe metingen in een testversie van het OPS-model blijkt het model de ammoniakconcentraties ongeveer 15% hoger te berekenen.
- Het belangrijkste resultaat dat voor landbouwgebied gevonden is, is dat door de hoge stikstofbeschikbaarheid van gras en akkerbouwgewassen de ammoniakopname door gras en akkerbouwgewassen aanzienlijk lager is dan eerder aangenomen werd. In vele gevallen laten gras en akkerbouwgewassen (re-)emissies van ammoniak zien.
- Met de aanpassingen in de depositiebeschrijving is een deel van de systematische afwijking van het ammoniakgat te verklaren. Dat betekent niet dat de onzekerheden in de droge depositie daarmee geheel worden weggenomen. Er zijn nog meer verbeteringen mogelijk, maar het ontbreekt aan gegevens om die nu uit te voeren.

## 7.4 Emissies

- De emissies worden berekend met het MAM (BO)- model van het LEI op basis van dieren aantallen en emissiefactoren van de verschillende bronnen. De emissies van ammoniak vinden voornamelijk plaats uit stallen, bij mestaanwending en beweiding. De emissies worden jaarlijks door de EmissieRegistratie opgesteld. De onzekerheden in de emissies worden geschat op 17%.
- Om een beeld te krijgen van de onzekerheden in de emissies is het VELD-project door RIVM en WUR (ASG en LEI) uitgevoerd waar in een gebied van 3x3 km de emissies en de ammoniakconcentraties gedurende een jaar gedetailleerd in beeld zijn gebracht. Uit het VELD-project bleek a) dat er geen reden was om aan te nemen dat de emissies uit varkensstallen incorrect waren en b) dat de emissies bij mestaanwending in het voorjaar (bij droog weer en hoge zoninstraling) onderschat werden. Afhankelijk van de schatting van de depositie van ammoniak ten tijde van de aanwending werd de onderschatting geraamd op 3-23 kton.
- Metingen met twee nieuwe technieken door RIVM (lidar) en ECN (TDL) laten zien dat de emissie na mestaanwending op grasland relatief hoog zijn vergeleken met emissiemetingen die in het verleden uitgevoerd zijn en waarop de nationale emissiecijfers uit de EmissieRegistratie zijn gebaseerd. Omdat het hier slechts om een viertal metingen gaat, kan geen generieke uitspraak over de door de EmissieRegistratie gebruikte emissiefactoren gedaan worden.
- Uit het VELD-project en vele andere onderzoeken is duidelijk aangetoond dat er aanzienlijke (re-) emissies van ammoniak optreden gedurende warmere periodes.
- Uit literatuuronderzoek is gebleken dat (re-)emissies vanuit gras en akkerbouwgewassen aanzienlijk kunnen zijn. Voor grasland wordt dit geschat op 4 kton, dit zit echter verdisconteerd in de emissieschattingen van de EmissieRegistratie. Voor akkerbouwgewassen wordt de re-emissie veroorzaakt door afrijping geschat op 5 kton (dit komt overeen met 4% van de huidige ammoniakemissies). Deze emissie is niet in de emissies van de EmissieRegistratie opgenomen.
- Het algemeen beeld is dat uit de experimenten en het literatuuronderzoek sterke aanwijzingen volgen dat de (oppervlakte) emissies hoger moeten zijn dan ze nu officieel gerapporteerd worden: a) de aanwendingsemisies zijn zeer waarschijnlijk onderschat. De bijtelling die hier verwacht wordt door de CDM-werkgroep is 10 kton en b) tijdens het afrijpen van gewassen komt ammoniak vrij. Een eerste voorlopige schatting bedraagt 5 kton. Een voorlopig totaal overzicht van de emissies door de CDM-werkgroep is dat de emissies, exclusief afrijpingsemisies, met 1-2 kton

toenemen. Dat dit een kleinere toename is dan de 10 kton van de aanwendingsemissies, komt doordat andere emissieposten weer kleiner worden.

## 7.5 Ammoniakgat

- Het ammoniakgat is gemiddeld over de jaren dat er metingen beschikbaar zijn ongeveer 25%. Dat wil zeggen, de met de huidige OPS-versie berekende concentraties zijn 25% lager dan de gemeten concentraties.
- Door de verbetering van de drogedepositiebeschrijving in het OPS-model verkleint het ammoniakgat tot circa 10%.
- Door de emissies bij afrijping mee te tellen verkleint het ammoniakgat verder naar circa 5%.
- Gezien de onzekerheden die er zijn bij de metingen en nog resteren bij de model- en emissieberekeningen, kan niet meer van een significant ammoniakgat gesproken worden.
- Dat er geen significant ammoniakgat meer is, wil niet zeggen dat de emissieberekeningen zonder fouten of onzekerheden zijn.
- Een uitspraak over de grootte van de emissies op basis van een vergelijking tussen de berekende en de gemeten ammoniakconcentraties kan nooit nauwkeuriger dan circa 15 kton zijn.
- De gevolgen voor de depositie van ammoniak en ammonium op de natuur op Nederlandse schaal met de verbeterde drogedepositiebeschrijving, lijken beperkt tot enkele procenten. Dit komt omdat de modelberekeningen zoals gebruikt in Milieubalansen en –Compendium, lineair gecorrigeerd worden voor het ammoniakgat. Het ruimtelijk patroon van de depositie op de natuur in Nederland kan wel veranderen.

## 7.6 Buitenland

- Een aantal Europese landen brengt de ammoniakproblematiek met gedetailleerdere metingen in beeld op continue basis en voert ook modelberekeningen uit. Dat zijn naast Nederland Groot-Brittannië en Denemarken. In Groot-Brittannië en Denemarken wordt geen ammoniakgat gevonden. In Vlaanderen heeft op incidentele basis gedurende een jaar een intensivering van metingen en modelberekeningen plaatsgevonden waar wel een ammoniakgat gevonden werd. De oorzaak werd in Vlaanderen gelegd bij een onderschatting van de stalemissies.

## 7.7 Aanbevelingen

- In de analyse van de droge depositie van ammoniak op landbouwgebied wordt een groot deel van het ammoniakgat verklaard. Dit is aangetoond met een testversie van het kortetermijn OPS-model. De nieuwe depositiebeschrijving zal verder ingebouwd en getest moeten worden in de langetermijnversie van OPS. Dat is de versie waar zowel de Generieke Concentratiekaarten Nederland mee berekend worden als de depositie van ammoniak op de Nederlandse natuur.

- Het verdient aanbeveling om de depositie van ammoniak met een compensatiepuntmodel uit te gaan voeren. Onderzocht moet worden of dit in het OPS-langetermijnmodel mogelijk is.
- Uit de analyse van het ammoniakgat komt duidelijk het beeld naar voren dat de depositie en de oppervlakte-emissies van ammoniak processen zijn die een grote dynamiek hebben en nog grote onzekerheden hebben. Een verbetering van de modelbeschrijving van deze processen is nodig. De dynamiek van deze processen kan ingebouwd worden in het LotosEuros-model van RIVM, PBL, TNO en KNMI. Met dit model kan vervolgens een betere analyse van de ammoniakbalans over Nederland of een specifieke regio gemaakt worden. Verder zou met dit model beter 1) de effectiviteit van maatregelen of voorgestelde maatregelen specifiek met betrekking tot de aanwendingsemisies en 2) de invloed van klimatologische effecten op emissies en depositie van ammoniak berekend kunnen worden.
- Het emissiemodel van WUR/PRI dat gebruikt wordt om de emissies na uitrijden van dierlijke mest te berekenen, is slechts geschikt om de totale emissies na 96 uur voor bouwland te berekenen. Om het emissiepatroon te kunnen volgen en om op grasland uitspraken te kunnen doen, zal een procesmodel gebruikt moeten worden dat op een hogere tijdsresolutie emissies berekent.
- Aangegeven is dat de ammoniakemissies uit gewassen, met name bij afrijping, een deel van het gat kunnen verklaren. De schatting van 5 kton die gemaakt is voor Nederland is gebaseerd op informatie uit het buitenland en de onzekerheid daarin is groot. Het is nodig om een inschatting te maken over de onzekerheid in deze schatting en een aantal metingen uit te voeren van gewasemissies onder Nederlandse omstandigheden.

## Literatuur

Aarnink, A.J.A., J.W. Schrama, M.J.W. Heetkamp, J. Stefanowska, T.T.T. Huynh, 2006. Temperature and body weight affect fouling of pig pens. *J. of Anim. Sci.* p. 2224-2231.

Ambelas Skjøth, C., O. Hertel, S. Gyldenkerne, T. Ellermann, 2004. A dynamical emission parameterisation part II: Implementation in ACDEP and test of performance. *Journal of Geophysical Research*, 109, D06306.

Asman W.A.H., 1998. Factors influencing local dry deposition of gases with special reference to ammonia. *Atmospheric Environment* 32, p. 415-421.

Asman W.A.H., M.A. Sutton, J.K. Schjoerring, 1998. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytologist* 139, 27-48.

Baldocchi, D.D., B.B. Hicks, P. Camara, 1987. A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces. *Atmospheric Environment* 21, 91-101.

Berkhout, A.J.C., Van der Hoff, G.R., Bergwerff, J.B., Swart, D.P.J., Hensen, A., Kraai, A., Huijsmans, J.F.M., Mosquera, J., Van Pul, W.A.J., 2008. Measuring Ammonia Emissions from Manured Fields, RIVM 680150003 (in voorbereiding).

Blank, F.T., 2001. Meetonzekerheid Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). KEMA 50050870-KPS/TCM 01-3063.

Bleeker, A., M.A. Sutton, B. Acherman, A. Alebic-Juretic, V.P. Aneja, T. Ellerman, J.W. Erisman, D. Fowler, H. Fagerli, T. Gauger, K.S. Harlen, L.R. Hole, L. Horváth, M. Mitosinkova, R.I. Smith, Y.S. Tang and A. van Pul, 2008. Linking ammonia emission trends to measured concentrations and deposition of reduced nitrogen at different scales. In: *Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts*". (Eds. M.A. Sutton, S. Baker and S. Reis) Elsevier (in press).

Bossche Van den, G., V. Vandenberghe, O. Thas en P. Vanrolleghem, 2007. Validatie van het VLOPS-model 1.20, Eindrapport UGent, 31/01/2007 i.o.v. Vlaamse Milieumaatschappij (VMM). Uitgever is Universiteit Gent, Faculteit Ingenieurswetenschappen.

Broek van den, M.M.P., W.A.J. van Pul, J.A. van Jaarsveld en M.C.J. Smits, 2007. Het VELD-project, addendum – Uitwerking juli en augustus 2003, RIVM briefrapport 680150001, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Buijsman, E., J.M.M. Aben, B.G. Elzakker, M. Mennen, 1998. An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands; set up and results. *Atmospheric Environment* 32, 317-324.

Bussink D.W., 1992. Ammonia volatilization from grassland receiving nitrogen fertilizer and rotationally grazed by dairy cattle. *Fertilizer Research* 33, 257-265.

Bussink D.W., 1994. Relationships between ammonia volatilization and nitrogen fertilizer application rate, intake and excretion of herbage nitrogen by cattle on grazed swards. *Fertilizer Research* 38, 111-121.

Colles, A., C. Mensink, R. de Fré, W. Swaans, 2000. Ammoniak in Vlaanderen, *Lucht* 17, No.3.

Denmead O.T., J.R. Freney and J.R. Simpson, 1976. A closed ammonia cycle within a plant canopy. *Soil Biol Biochem* 8, 161-164.

Denmead, O.T., 1983. Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. In "Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems" (red. J.R. Freney, J.R. Simpson). Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.

Duyzer, J.H., H.L.M. Verhagen, J.H. Weststrate, F.C. Bosveld and A.W.M. Vermetten, 1994. The dry deposition of ammonia onto a Douglas fir forest in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 28, 1241-1253.

EEA: Technical report No. 14/2007: Annual European Community LRTAP Convention Emission Inventory report 1990-2005.

EMEP, Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe, EMEP summary report 1/2001, ISSN 0332-9879, 2001.

Erisman J.W., 1992. Atmospheric deposition of acidifying compounds in the Netherlands. PhD-thesis University Utrecht.

Erisman, J.W., W.A.J. van Pul en P. Wyers, 1994a. Parametrization of surface resistance for quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone, *Atmosph. Env.* 28, p. 2595-2607.

Erisman, J.W., B.G. Vanelzakker, M.G. Mennen, J. Hogenkamp, E. Zwart, L. Vandenbeld, F.G. Romer, R. Bobbink, G. Heil, M. Raessen, J.H. Duyzer, H. Verhage, G.P. Wyers, R.P. Otjes, J.J. Mols, 1994b. The Elspeetsche Veld Experiment on Surface Exchange of Trace Gases – Summary of Results, *Atmospheric Environment* 28, 487–496.

Erisman, J.W., A. Bleeker, and J.A. van Jaarsveld, 1998. Evaluation of ammonia emission abatement on the basis of measurements and model calculations. *Environmental Pollution* 102, 269-274.

EU 2001: Richtlijn 2001/81/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2001 inzake nationale emissieplafonds voor bepaalde luchtverontreinigende stoffen. PbEG No L309/22.

Farquhar, G.D., P.M. Firth, R. Wetselaar, B. Weir, On the gaseous exchange of ammonia between leaves and the environment: determination of the ammonia compensation point, *Plant physiology* 66, p. 710-714, 1980.

Flechard, C.R., D. Fowler, M.A. Sutton, J.N. Cape, 1999. A dynamic model of bi-directional ammonia exchange between semi-natural vegetation and the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 125, 2611-2641.

Fowler et al., Long term measurements of the land-atmosphere exchange of ammonia over moorland, *Atmosph. Env.* 32, 453-459, 1998a.

Fowler, D., C.E.R. Pitcairn, M.A. Sutton, C. Flechard, B. Loubet, M. Coyle, R.C. Munro, 1998b. The mass budget of atmospheric ammonia in woodland within 1 km of livestock buildings. *Environmental Pollution* 102, 343–348.

Francis D.D., J.S. Schepers, and A.L. Sims, 1997. Ammonia exchange from corn foliage during reproductive growth. *Agron J.* 89, 941-946.

Genermont S., P. Cellier, 1997. A mechanistic model for estimating ammonia volatilization from slurry applied to bare soil. *Agricultural and Forest Meteorology* 88, 145-167.

Genermont S., P. Cellier, D. Flura, T. Morvan, P. Laville, 1998. Measuring ammonia fluxes after slurry spreading under actual field conditions. *Atmospheric Environment* 32, 279-284.

Gijlswijk van, R., P. Coenen, T. Pulles en J. van der Sluijs, 2004. Uncertainty assessment of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> emissions in the Netherlands. Rapport R 2004/100, TNO Environment, Energy and Process Innovation, Apeldoorn.

Gyldenkerne, S., C. Ambelas Skjøth, T. Ellermann, and O. Hertel, 2005. A dynamical emission parameterisation for use in air pollution models. *Journal of Geophysical Research*, 110, D07108, doi:10.1029/2004JD005459.

Haan de, B.J., J. Kros, R. Bobbink, J.A. van Jaarsveld, W. de Vries, H. Noordijk, 2008. Ammoniak in Nederland, PBL rapport 500125003, Bilthoven/Den Haag.

Harper L.A., R.R. Sharpe, G.W. Langdale, and J.E. Giddens, 1987. Nitrogen cycling in a wheat crop: soil, plant, and aerial nitrogen transport. *Agron. J.* 79, 965-973.

Hensen, A., A. Kraai, W.H. van het Veen, M. Blom, W.C.M. van den Bulk, A. Bleeker, 2008. NH<sub>3</sub> emission measurements from manured fields using a mobile TDL, ECN report (in voorbereiding).

Herrmann B., S.K. Jones, J. Fuhrer, U. Feller and A. Neftel, 2001. N budget and NH<sub>3</sub> exchange of a grass/clover crop at two levels of N application. *Plant and Soil* 235, 243–252.

Hoek, van der K.W., 2002. Uitgangspunten voor de mest- en ammoniakberekeningen 1999 tot en met 2001 zoals gebruikt in de Milieubalans 2001 en 2002, inclusief dataset landbouwemissies 1980-2001. RIVM 773004013, Bilthoven.

Horvath L., M. Asztalos, E. Fuhrer, R. Meszaros, T. Weidinger, 2005. Measurement of ammonia exchange over grassland in the Hungarian Great Plain. *Agricultural and Forest Meteorology* 130, 282–298.

Hove van, L.W.A., E.H. Adema, W.J.Vredenberg, G.A. Pieters, 1989. A study of the adsorption of NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> on leaf surfaces. *Atmospheric Environment* 23, 1479-1486.



Hove van, L.W.A., P. Heeres, M.E. Bossen, 2002. The annual variation in stomatal ammonia compensation point of rye grass (*Lolium perenne* L.) leaves in an intensively managed grassland. *Atmospheric Environment* 36, 2965–2977.

Huijsmans, J.F.M., J.M.G. Hol, M.M.W.B. Hendriks, 2001. Effect of application technique, manure characteristics, weather and field conditions on ammonia volatilization from manure applied to grassland. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 49: 323-342.

Huijsmans, J.F.M., 2003. Manure application and ammonia volatilization. Proefschrift Wageningen Universiteit, Wageningen. ISBN 90-5808-937-1, p 160.

Huijsmans, J.F.M. & G.D. Vermeulen, 2008. Emissiefactoren uitrijden dierlijke mest. Notitie werkgroep ammoniak, Wageningen UR, PRI-rapport (in voorbereiding).

Jaarsveld van, J.A., 1990, An operational atmospheric transport model for priority substances; specification and instructions for use, RIVM rapport 722108025, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Jaarsveld van, J.A., A. Bleeker, J.W. Erisman, G.J. Monteny, J. Duyzer, D. Oudendag, 2000a. Ammoniak emissie-concentratie-depositie relaties op lokale schaal, RIVM rapport 725601001, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Jaarsveld van, J.A., A. Bleeker, N.J.P. Hoogervorst, 2000b. Evaluatie ammoniak emissiereducties met behulp van metingen en modelberekeningen, RIVM rapport 722108025, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Jaarsveld van J.A., W.A.J. van Pul, 2002, Berekenende ammoniakconcentraties in Nederland vergeleken met de intensiveringsmetingen met passieve samplers, RIVM rapport 725501006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Jaarsveld van, J.A., 2004. The operational priority substances model – Description and validation of OPS-Pro 4.1, RIVM rapport 500045001, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Jakobsen, H.A., J.E. Jonson, E. Berge, 1997. The multi-layer Eulerian model: Model description and evaluation of transboundary fluxes of sulphur and nitrogen for one year, EMEP/MSC-W Report 2/97, EMEP/Meteorological Synthesizing Centre - West, The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, 1997.

Jones, M.R., I.D. Leith, D. Fowler, J.A. Raven, M.A. Sutton, E. Nemitz, J.N. Cape, L.J. Sheppard, R.I. Smith, M.R. Theobald, 2007a. Concentration-dependent NH<sub>3</sub> deposition processes for mixed moorland semi-natural vegetation. *Atmospheric Environment* 41, 2049–2060.

Jones, M.R., I.D. Leith, J.A. Raven, D. Fowler, M.A. Sutton, E. Nemitz, J.N. Cape, L.J. Sheppard, R.I. Smith, 2007b. Concentration-dependent NH<sub>3</sub> deposition processes for moorland plant species with and without stomata. *Atmospheric Environment* 41, 8980-8994.

Loubet B., C. Milford, P.W. Hill, Y. Sim Tang, P. Cellier and M.A. Sutton, 2002. Seasonal variability of apoplastic NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and pH in an intensively managed grassland. *Plant and Soil* 238, 97–110.

- Mennen M.G., B.G. van Elzakker, E.M. van Putten, J.W. Uiterwijk, T.A. Regts, J. van Hellemond, G.P. Wyers, R.P. Otjes, A.J.L. Verhage, L.W. Wouters, C.J.G. Heffels, F.G. Römer, L. van den Beld and J.E.H. Tetteroo. Evaluation of automatic ammonia monitors for application in an air quality monitoring network, *Atmospheric Environment* 30, 3229-3256, 1996.
- Milford C., M.R. Theobald, E. Nemitz and M.A. Sutton, 2001. Dynamics of ammonia exchange in response to cutting and fertilising in an intensively-managed grassland. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 1, 167–176.
- Milieubalans, 2001. Het Nederlandse milieu verklaard, 2001. RIVM, Bilthoven.
- Molen van der, J., A.C.M. Beljaars, W.J. Chardon, W.A. Jury and H.G. van Faassen, 1990. Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 2. Derivation of a transfer model. *Netherlands Journal of Agricultural Science* 38, 239-254.
- Mosquera J., A. Hensen, W.C.M. Van den Bulk, A.T. Vermeulen, and J.W. Erisman, 2001. Long term NH<sub>3</sub> flux measurements above grasslands in the Netherlands. Comparison between an intensive and an extensive field. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 1, 203–212.
- Neirinck, J., Kowalski, A.S., Carrara, A., Genouw, G., Berghmans, P., Ceulemans, R., 2007. Fluxes of oxidised and reduced nitrogen above a mixed coniferous forest exposed to various nitrogen emission sources. *Environmental Pollution* 149, 31-43.
- Nemitz E., M.A. Sutton, A. Gut, R. San José, S. Husted, J.K. Schjoerring, 2000. Sources and sinks of ammonia within an oilseed rape canopy. *Agricultural and Forest Meteorology* 105, 385–404.
- Nemitz, E., C. Milford, and M.A. Sutton, 2001. A two-layer canopy compensation point model for describing bi-directional biosphere-atmosphere exchange of ammonia, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 127, p. 815-833.
- Nemitz, E., M.A. Sutton, G.P. Wyers, P.A.C. Jongejan, 2004. Gas-particle interactions above a Dutch heathland: I. Surface exchange fluxes of NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and HCl. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 989–1005.
- NERI, 2007. Annual Danish Emission Inventory Report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2005. NERI Technical Report No. 649. NERI, Aarhus, Denmark.
- Plantaz, M.A.H.G., 1998. Surface/atmosphere exchange of ammonia over grazed pasture. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen.
- Pul, W.A.J. van, C.Potma, E.P. van Leeuwen, G.P.J. Draaijers en J.W. Erisman, 1995. EDACS: European Deposition maps of Acidifying Compounds on a Small scale. Model description and results. RIVM 722401005.
- Pul W.A.J. van, J.A. van Jaarsveld, A. van der Meulen, G.J.M. Velders, 2004. Ammonia concentrations in the Netherlands: spatially detailed measurements and model calculations, *Atmospheric Environment* 38, 4045-4055.

Pul, W.A.J. van, J.A. van Jaarsveld, O.S. Vellinga, M. van den Broek, M. C. J. Smits, 2008. The VELD experiment: an evaluation of the ammonia emissions and concentrations in an agricultural area. *Atmospheric Environment* (in druk).

Pul, W.A.J. van, O. Hertel, C. Geels, A.J. Dore, M. Vieno, J.A. van Jaarsveld, R. Bergström, M. Schaap and H. Fagerli, 2008. Regional modeling of atmospheric ammonia. In: *Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts*". (Eds. M.A. Sutton, S. Baker and S. Reis) Elsevier (in press).

Renard J.J., S.E. Calidonna, M.V. Henley, 2004. Fate of ammonia in the atmosphere - a review for applicability to hazardous releases. *Journal of Hazardous Materials B108*, 29–60.

Roco E., K. Mengel, 2000. Nitrogen losses from entire plants of spring wheat (*Triticum aestivum*) from tillering to maturation. *European Journal of Agronomy* 13, 101–110.

Ryden, J.C., J.E. McNeill, 1984. Application of the micrometeorological mass balance method to the determination of ammonia loss from a grazed sward. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 35: 1297-1310.

Schjoerring J.K. and M. Mattsson, 2001. Quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere: Measurements over two complete growth cycles of oilseed rape, wheat, barley and pea. *Plant and Soil* 228, 105–115.

Smith, R.I., D. Fowler, M.A. Sutton, C. Flechard and M. Coyle, 2000. Regional estimation of pollutant gas dry deposition in the UK: model description, sensitivity analyses and outputs, *Atmosph. Env.* 34, p. 3757-3777.

Smits, M., J. van Jaarsveld, L. Mokveld L, O. Vellinga, A. Stolk, K. van der Hoek, W.A.J. van Pul, 2005, VELD-project: een gedetailleerde inventarisatie van de ammoniakemissie en –concentratie in een agrarisch gebied, RIVM rapport 500033002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Sommer S.G., J.K. Schjoerring and O.T. Denmead, 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in Agronomy* 82, 557-622.

Sorteberg, A., and Ø. Hov, Two parametrizations of the dry deposition exchange for SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in a numerical model, *Atmosph. Env.* 30, p. 1823-1840, 1996.

Steenvoorden, J.H.A.M., W.J. Bruins, M.M. van Eerdt, M.W. Hoogeveen, N. Hoogervorst, J.F.M. Huijsmans, H. Leneman, H.G. van der Meer, G.J. Monteny en F.J. de Ruijter, 1999. Monitoring van nationale ammoniakemissies uit de landbouw. Op weg naar een verbeterde rekenmethodiek. Reeks Milieuplanbureau 6, DLO-Staring Centrum.

Sutton, M.A., D. Fowler, 1993. A model for inferring bi-directional fluxes of ammonia over plant canopies. Pp. 179-182 in *Proceedings of the WMO conference on the measurement and modelling of atmospheric composition changes including pollution transport*. Sofia, Bulgaria, 4-8 October 1993. WMO/GAW (Global Atmosphere Watch) 91. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

Sutton M.A., J.K. Schjoerring and G.P. Wyers, 1995. Plant-atmosphere exchange of ammonia. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 351, 261-278.

Sutton, M.A., C. Milford, U. Dragosits, R. Singles, D. Fowler, C. Ross, R. Hill, S.C. Jarvis, B.F. Pain, R. Harrison, D. Moss, J. Webb, S. Espenhahn, C. Halliwell, D.S. Lee, G.P. Wyers, J. Hill, H.M. ApSimon, H.M., 1997. Gradients of atmospheric ammonia concentrations and deposition downwind of ammonia emissions: First results of the ADEPT Burrington Moor Experiment. Pp. 131-139 in *Gaseous nitrogen emissions from grasslands*. Eds S.C. Jarvis and B.F. Pain. CAB International, Oxford, UK.

Sutton, M.A., J.K. Burkhardt, D. Guerin, E. Nemitz and D. Fowler, 1998. Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange, *Atmosph. Env.* 32, 473-480.

Sutton M.A., Y.S. Tang, B. Miners, D. Fowler, 2001. A new diffusion denuder system for long-term, regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 1, Part 5/6, 145-156.

Tang Y.S, L. Love, N. van Dijk, T. van der Meulen and Sutton M.A., 2006. Intercomparison of ammonia measurements with the CEH DELTA and RIVM AMOR systems at Zegveld, Netherlands, Report of the National Ammonia Monitoring Network to Defra and the Devolved Administrations, Contract RMP 1906.

Velders G.J.M., A. van der Meulen, J.A. van Jaarsveld, W.A.J. van Pul, A.L.M. Dekkers, 2002. Ruimtelijke verdeling van Ammoniak concentraties in Nederland gemeten met passieve samplers, RIVM rapport 722601006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Velders, G.J.M., E.S. de Waal, J.A. van Jaarsveld en J.F. de Ruiter, , 2003, The RIVM-MNP contribution to the evaluation of the EMEP Unified (Eulerian) model, RIVM rapport 500037002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.

Velthof, G.L., C. van Bruggen, C.M. Groenestein, B.J. de Haan, M.W. Hoogeveen en J.F.M. Huijsmans, 2008. Methodiek voor berekening van ammoniakemissie in Nederland, Wettelijke Onderzoekstaken Natuur & Milieu, Rapport 70, Wageningen. (in voorbereiding).

Walker J.T., W.P. Robarge, Y. Wu, T.P. Meyers, 2006. Measurement of bi-directional ammonia fluxes over soybean using the modified Bowen-ratio technique. *Agricultural and Forest Meteorology* 138, 54-68.

Weiland R.T. and T.E. Omholt, 1985. Method for monitoring nitrogen gas exchange from plant foliage. *Crop Science* 25, 359-361.

Wesely, M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* 23, 1293-1304.

Wichink Kruit, R.J., W.A.J. van Pul, R.P. Otjes, P. Hofschreuder, A.F.G. Jacobs, A.A.M. Holtslag, 2007. Ammonia fluxes and derived canopy compensation points over non-fertilized agricultural grassland in The Netherlands using the new gradient ammonia—high accuracy—monitor (GRAHAM). *Atmospheric Environment* 41, 1275-1287.

Wichink Kruit, R.J., 2008. NH<sub>3</sub> Flux estimates at the micrometeorological weather station in Wageningen, The Netherlands RIVM 680150004 (in voorbereiding).

Wyers, G.P., R.P. Otjes and J. Slanina (1993) A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface exchange fluxes of ammonia. *Atmospheric Environment* 27A, 2085-2090.

Wyers G.P., J.W. Erisman, 1998. Ammonia exchange over coniferous forest. *Atmospheric Environment* 32, 441-451.

## Afkortingen

AMOR:	Ammoniak Monitor RIVM
CDM:	Commissie van Deskundigen Meststoffenwet
CEH:	Centre for Ecology and Hydrology, Edinburg
DEADM:	Dutch Emperical Acid Deposition Model
DELTA:	Denuder for Long-Term Atmospheric
DEPAC:	Deposition module for Atmospheric Components
DOAS:	Differentiële Optische Absorptie Spectroscopie
EMEP:	Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollution in Europe
ER:	Emissie Registratie
GRAHAM:	Gradient Ammonia-High Accuracy- Monitor
LIDAR:	Light Detection and Ranging
LML:	Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit
LVS:	Low Volume Sampling
MAM:	Mest en Ammoniak Model
NECD:	National Emission Ceiling Directive
NERI:	National Environmental Research Institute, Denemarken
OPS:	Operationeel Prioritaire Stoffen model
OPS-kt:	OPS korte termijn
TAN:	Total Ammonium Nitrogen
TDL:	Tuneable Diode Laser
UN-ECE:	United Nations Economic Commission for Europe
VELD:	Vergelijking Emissiepraktijk LanDbouw



## **Bijlage Rapporten en publicaties ten behoeve van het ammoniakonderzoek door RIVM in samenwerking met andere instituten**

1. Velders G.J.M., A. van der Meulen, J.A. van Jaarsveld, W.A.J. van Pul, A.L.M. Dekkers, 2002. Ruimtelijke verdeling van Ammoniak concentraties in Nederland gemeten met passieve samplers, RIVM rapport 722601006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
2. Pul W.A.J. van, J.A. van Jaarsveld, A. van der Meulen, G.J.M. Velders, 2004. Ammonia concentrations in the Netherlands: spatially detailed measurements and model calculations, *Atmospheric Environment* 38, 4045-4055.
3. Smits, M., J. van Jaarsveld, L. Mokveld L, O. Vellinga, A. Stolk, K. van der Hoek, W. van Pul, 2005, VELD-project: een gedetailleerde inventarisatie van de ammoniakemissie en –concentratie in een agrarisch gebied, RIVM rapport 500033002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
4. Wichink Kruit, R.J., W.A.J. van Pul, R.P. Otjes, P. Hofschreuder, A.F.G. Jacobs, A.A.M. Holtslag, 2007. Ammonia fluxes and derived canopy compensation points over non-fertilized agricultural grassland in The Netherlands using the new gradient ammonia—high accuracy—monitor (GRAHAM). *Atmospheric Environment* 41, 1275–1287.
5. Broek van den, M.M.P., W.A.J. van Pul, J.A. van Jaarsveld en M.C.J. Smits, 2007. Het VELD-project, addendum – Uitwerking juli en augustus 2003, RIVM briefrapport 680150001, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
6. Pul, W.A.J. van, J.A. van Jaarsveld, O.S. Vellinga, M. van den Broek, M. C. J. Smits, 2008. The VELD experiment: an evaluation of the ammonia emissions and concentrations in an agricultural area. *Atmospheric Environment* (in druk).
7. Pul, W.A.J. van, O. Hertel, C. Geels, A.J. Dore, M. Vieno, J.A. van Jaarsveld, R. Bergström, M. Schaap and H. Fagerli, 2008. Regional modeling of atmospheric ammonia. In: *Atmospheric Ammonia: Detecting Emission Changes and Environmental Impacts*. (Eds. M.A. Sutton, S. Baker and S. Reis) Elsevier (in press).
8. Berkhout, A.J.C., Van der Hoff, G.R., Bergwerff, J.B., Swart, D.P.J., Hensen, A., Kraai, A., Huijsmans, J.F.M., Mosquera, J., Van Pul, W.A.J., 2008. Measuring Ammonia Emissions from Manured Fields, RIVM 680150003 (in voorbereiding).
9. Wichink Kruit, R.J., 2008. NH<sub>3</sub> Flux estimates at the micrometeorological weather station in Wageningen, The Netherlands RIVM 680150004 (in voorbereiding).



**RIVM**

Rijksinstituut  
voor Volksgezondheid  
en Milieu

Postbus 1  
3720 BA Bilthoven  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)