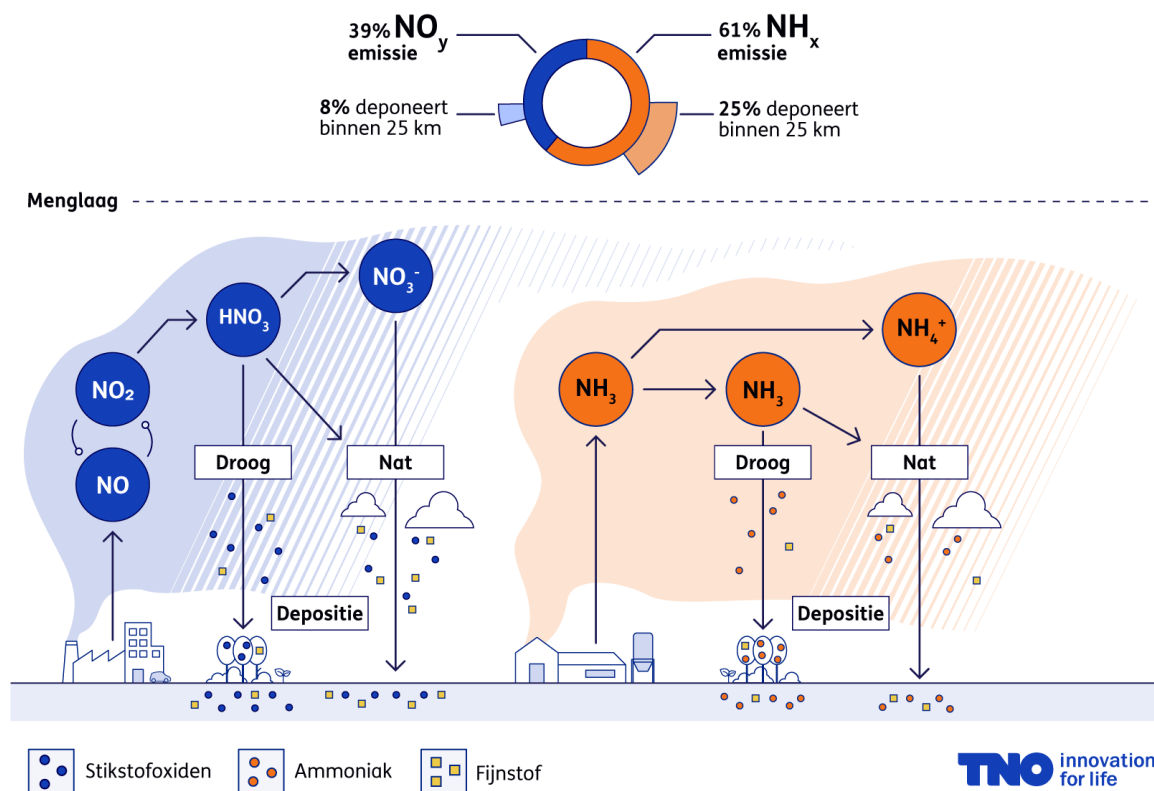


Een overzicht voor een geïnteresseerd publiek

Het gedrag van stikstofverbindingen in de atmosfeer

Emissie, verspreiding, chemische omzetting en
depositie



April 2024

Rapportnummer R10757

Alle rechten voorbehouden

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

Deze publicatie is een in opdracht van de Provincie Zuid-Holland gemaakt overzicht van de processen die de verspreiding, omzetting en depositie van stikstofverbindingen beïnvloeden en verklaren. Het beschrijft resultaten van verschillende onderzoeksmethoden en is gebaseerd op de laatste wetenschappelijke inzichten. Het doel van dit rapport is om een toegankelijk overzicht van de huidige wetenschappelijke en technische kennis te verschaffen aan beleidsmakers van de provincie en andere geïnteresseerden.

Dit rapport is m.n. bedoeld om de communicatie over stikstof te faciliteren en is niet geschikt voor vergunningsverlening of juridische uitspraken.

© 17 april 2024 TNO

Dit werk is te citeren als:

TNO (2024). *Het gedrag van stikstofverbindingen in de atmosfeer* (Rapportnummer R10757).

Samengevat: in het kort

Nederland behoort tot de regio's met de hoogste emissies van stikstofverbindingen in Europa. De Nederlandse emissies bestaan voor 61% uit ammoniak (NH_3) en voor 39% uit stikstofoxiden ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$). Het grootste deel van de ammoniakemissies is afkomstig uit de landbouw. Voor de emissies van stikstofoxiden zijn meer sectoren relevant: de belangrijkste zijn verkeer en vervoer (43%) en industrie en elektriciteitsproductie (27%). Voor het definiëren van adequate maatregelen en de doelmatigheid daarvan, is helder inzicht in het gedrag van stikstofverbindingen van uitstoot tot depositie cruciaal. De beschikbare literatuur over dit onderwerp is wetenschappelijk van aard. Het doel van dit rapport is om die wetenschappelijke kennis in een toegankelijk overzicht te plaatsen.

Het gedrag van de stikstofverbindingen in de atmosfeer hangt van veel variabelen af. Het weer, de stofeigenschappen van de verbindingen en het landgebruik spelen een doorslaggevende rol. Het proces van verspreiding van ammoniak en stikstofoxiden in pluimen vanaf de bron is hetzelfde. Met de nieuwste technieken zijn deze pluimen van individuele bronnen steeds nauwkeuriger te meten en in kaart te brengen.

Over Nederland is een beeld te vormen van brongebieden waar verhoogde concentraties van stikstofoxiden (NO en NO_2) en ammoniak (NH_3), voorkomen. De bijdragen van individuele bronnen steken hier bovenuit. De concentratievelden van andere stoffen die door omzettingen in de atmosfeer gevormd worden tonen dit beeld niet.

De depositie van ammoniak vindt gemiddeld genomen dicht bij de bron plaats dan de depositie van stikstofoxiden. Dat wil niet zeggen dat al het ammoniak geheel op korte afstand deponeert. Ongeveer 25% van een ammoniakemissie slaat binnen 25 km van de bron neer. Voor stikstofoxiden is dit percentage een factor drie kleiner, namelijk 8%. Het verschil in deze reikwijdte tussen NH_3 en NO_x laat zich verklaren door drie oorzaken.

Ten eerste is de wateroplosbaarheid van een gas bepalend voor het direct neerslaan aan het aardoppervlak (droge depositie) en voor de opname van het gas in regen (natte depositie). Ammoniak is goed oplosbaar in water, NO en NO_2 zijn dat niet. Daardoor kan ammoniak direct na emissie snel zowel droog als nat deponeren, terwijl droge en natte depositie voor NO en NO_2 niet of veel langzamer plaatsvinden.

De tweede oorzaak heeft te maken met de omzetting van NO en NO_2 naar salpeterzuur (HNO_3) en fijnstof. Salpeterzuur is een verbinding die snel deponeert, net zoals ammoniak. Een groot deel van het jaar vormen ammoniak en salpeterzuur samen fijnstof. Terwijl ammoniak en salpeterzuur snel deponeren, deponeert fijnstof juist langzaam. Omdat er in Nederland veel meer ammoniak beschikbaar is dan salpeterzuur, heeft de vorming van fijnstof vooral een groot effect op de transportafstand van de stikstofoxiden. Er blijft een grote hoeveelheid snel deponeerbare ammoniak over, terwijl de enige verbinding in de groep van stikstofoxiden die snel deponeert (namelijk HNO_3), juist grotendeels wordt omgezet naar het langzaam deponeerbare fijnstof.

De derde oorzaak is dat een kwart van de stikstofoxiden op hoogte wordt uitgestoten, terwijl bijna alle ammoniak dichtbij de grond wordt geëmitteerd. De emissies op hoogte vinden een belangrijk deel van het jaar plaats boven de menglaag in de atmosfeer. Daardoor leggen ze grote afstanden af voordat ze deponeren.

Gezamenlijk zijn deze drie oorzaken verantwoordelijk voor het fenomeen dat de depositie van ammoniak gemiddeld dicht bij de bron plaatsvindt dan die van stikstofoxiden.

Inhoudsopgave

Samengevat: in het kort.....	3
Samenvatting	5
Begrippenlijst	14
1 Inleiding.....	16
2 Stikstofverbindingen in de atmosfeer	18
3 Nederlandse emissies.....	21
4 Verspreiding	22
4.1 De menglaag	22
4.2 Belang van emissiehoogte	23
4.3 Pluimen	24
4.4 Metingen van individuele pluimen.....	26
4.5 Theoretisch modelleren van een pluim.....	31
4.6 Hoe ziet de concentratieverdeling over een groter gebied eruit?	32
5 Chemische omzettingen	35
5.1 Omzettingen van stikstofoxiden	35
5.2 Omzetting naar fijnstof uit NH_3 en NO_y	37
5.3 Ruimtelijke verdelingen van primaire en secundaire verbindingen	39
6 Depositie	41
6.1 Natte depositie.....	41
6.2 Droge depositie	42
6.3 Depositiekaarten van Nederland	47
6.4 Bijdragen van individuele bronnen en sectoren	49
7 Slotwoord	54
Geraadpleegde literatuur en leeslijst	55
Bronnen van figuren	56

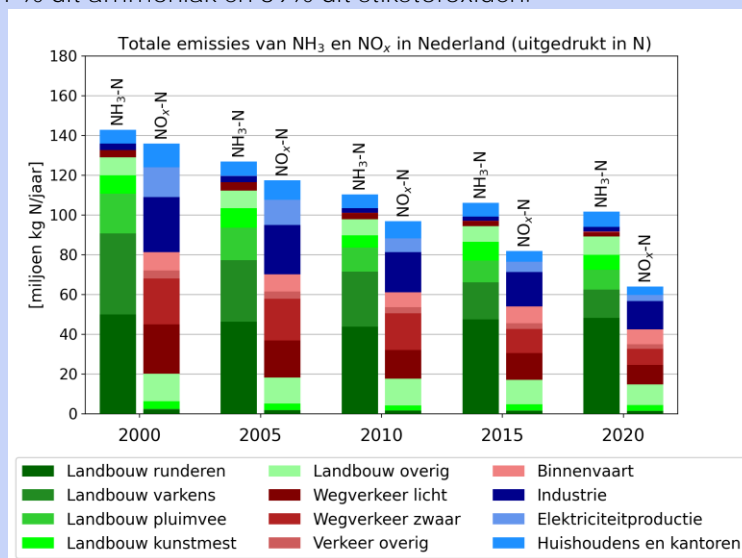
Samenvatting

Het gedrag van de stikstofverbindingen in de atmosfeer hangt van veel variabelen af. Het weer, het landgebruik en de mate van luchtvervuiling spelen doorslaggevende rollen. De relevante processen zijn emissie, verspreiding, chemische omzettingen en depositie. De mate van invloed van deze processen verschilt per stikstofverbinding. De levensduur van de verschillende relevante componenten in de atmosfeer varieert van uren tot weken. De concentraties en deposities van stikstofverbindingen zijn dan ook zeer variabel in ruimte en tijd.

Uitstoot van reactief stikstof leidt tot vermisting en verzuring waardoor de biodiversiteit in natuurgebieden wordt aangetast. Voor het definiëren van adequate maatregelen en de doelmatigheid daarvan, is helder inzicht in het gedrag van stikstofverbindingen van uitstoot tot depositie cruciaal. De beschikbare literatuur over het gedrag van ammoniak en stikstofoxiden in de atmosfeer en de uiteindelijke depositie is vaak wetenschappelijk en technisch van aard. Dit document beoogt een toegankelijk overzicht te bieden van de huidige wetenschappelijke kennis. Daarbij worden de relevante processen van emissie, verspreiding, chemie en depositie opeenvolgend behandeld.

Emissies

In 2020 stootte Nederland ongeveer 123 miljoen kg ammoniak (NH_3) en 210 miljoen kg stikstofoxiden (NO_x) uit. Omgerekend is dat 102 miljoen kg stikstof (N) door ammoniak (61%) en 64 miljoen kg N door stikstofoxiden NO_x (39%). Van de totale emissie van 166 miljoen kg N bestond dus 61 % uit ammoniak en 39% uit stikstofoxiden.



Figuur 1. Het verloop van de emissies van ammoniak en stikstofoxiden in Nederland tussen 2000 en 2020 in kiloton N/jaar (Bron data: Emissieregistratie).

Figuur 1 laat zien dat het grootste deel (88%) van de NH_3 emissies afkomstig is uit de landbouwsector. Bijna de helft (47%) van deze emissies zijn afkomstig van rundvee. Een kwart van de emissies is toe te wijzen aan varkens (14%) en pluimvee (10%). Kunstmestgebruik en overige landbouw dragen 8 en 9 % bij. Door een andere doorsnede te nemen kan de helft van de landbouwemissies aan stallen en de helft aan de aanwending van mest en kunstmest op

grasland en in de akkerbouw toegewezen worden. De overige emissies van NH_3 komen voornamelijk van de mest van dieren die gehouden worden in de sector ‘huishoudens’.

Stikstofoxiden (NO_x) worden met name uitgestoten bij verbrandingsprocessen. De grootste bronnen (43%) zijn gerelateerd aan verkeer en vervoer, grotendeels het wegverkeer en de binnenvaart. Gezamenlijk zijn de industrie en energieproductie verantwoordelijk voor 27% van het totaal. Tot slot is 23% afkomstig uit de landbouw door de verwarming van kassen, het gebruik van mobiele werktuigen en het vrijkomen van stikstofoxiden (NO_x) uit de bodems na bemesting. Huishoudens leveren ook een kleine bijdrage van 6,5%.

In Figuur 1 is ook te zien hoe de emissies van NH_3 en NO_x geleidelijk verminderd zijn over de afgelopen 20 jaar. De verhouding van de aandelen van NH_3 en NO_x in de totale uitstoot is over de jaren heen veranderd: emissies van NO_x zijn meer gedaald dan emissies van NH_3 . Dat komt met name door de kleiner wordende bijdrage van wegverkeer bij de emissies van NO_x .

De belangrijkste reactieve stikstofverbindingen in de atmosfeer

78% van onze atmosfeer bestaat uit het niet-reactieve gas stikstof (N_2). Reactief stikstof zijn de stikstofverbindingen die direct en indirect nodig zijn voor de groei van planten. De uitstoot van reactief stikstof gebeurt vooral in de vorm van stikstofmonoxide (NO) en in de vorm van ammoniak (NH_3). Deze stikstofverbindingen gaan chemische reacties aan in de atmosfeer, met stikstofhoudende reactieproducten als resultaat. Deze reactieproducten kunnen zowel in de vorm van gas als fijnstof zijn. De reactieproducten noemen we secundaire verbindingen, terwijl stoffen die aan de bron worden uitgestoten primaire verbindingen zijn.

Binnen de groep van de geoxideerde stikstofverbindingen (NO_y) is een groter aantal reactieproducten relevant dan binnen de gereduceerde stikstofverbindingen (NH_x). Voor ammoniak is alleen vorming van fijnstof (naar NH_4^+) van belang, terwijl de chemische omzetting van stikstofoxiden een reeks componenten oplevert (zoals HNO_3 , NO_3^- -deeltjes, en PAN). Elk van de genoemde gassen en deeltjes heeft verschillende eigenschappen, waarvan reactiviteit en oplosbaarheid een wezenlijke rol spelen in de depositieprocessen.

- NH_x = groep **gereduceerd stikstof** = NH_3 + NH_4^+
- NO_y = groep **stikstofoxiden** = NO + NO_2 + HNO_3 + NO_3^- + HNO_2 + PAN + tussenproducten

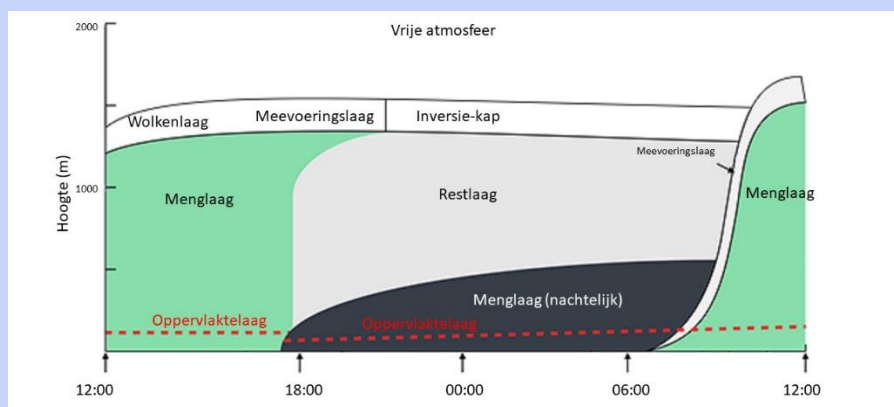
Wanneer wordt gesproken over de totale, droge of natte depositie van gereduceerd (NH_x) of geoxideerd (NO_y) stikstof, wordt de som van de stikstofdepositie van alle componenten in de betreffende groep bedoeld. Aangezien de gewichten van de verschillende moleculen verschillen, mag deze optelling alleen plaatsvinden in equivalenten ofwel molen van het element stikstof (N). ‘Mol’ is de eenheid voor de hoeveelheid van moleculen.

Let op: de gassen NO + NO_2 worden ook aangeduid als NO_x en als stikstofoxiden, gezien al deze gassen tot de groep NO_y behoren.

Verspreiding

Stikstofverbindingen die worden uitgestoten, komen niet terecht in een uniforme atmosfeer, maar in een dynamisch systeem. Driekwart van de emissies van NO_x en bijna alle emissies van NH_3 worden uitgestoten binnen een aantal meters van de grond en daarmee in de

atmosferische menglaag. De hoogte van de menglaag is variabel en wordt bepaald door de hoeveelheid turbulentie. Het principe van de menglaag is het makkelijkst uit te leggen door naar een typische 24-uurs cyclus te kijken, zoals geïllustreerd in Figuur 2. In de nacht is de menglaag normaliter laag. Na zonsopgang verwarmt de zonnestraling het aardoppervlak en daarmee de lucht daarboven. De warmere lucht begint te stijgen, dit veroorzaakt turbulentie. Doordat de intensiteit van het zonlicht toeneemt wordt dit proces steeds sterker en begint de menglaag geleidelijk te groeien in de hoogte. Rond het middaguur bereikt de straling van de zon de hoogste intensiteit, maar stijgen zowel de hoogte van de menglaag nog langzaam door tot een uur of 16:00. Aan de top van de menglaag stijgt de temperatuur met de hoogte, waardoor hier doorheen nauwelijks menging plaatsvindt. Met het dalen van de zon neemt de intensiteit van het zonlicht af, en op een gegeven moment geeft het aardoppervlak meer energie af dan het ontvangt. Daarmee begint de bodem af te koelen, gevolgd door de lucht erboven. Er ontstaat dicht bij de grond een stabiele situatie met koude lucht onder en warmere lucht erboven, waardoor ook de turbulentie is gestopt. De hoogte van de menglaag daalt zodanig snel, dat gesproken wordt van het instorten van de menglaag. Overdag is de menglaag 500 tot 1.500 meter hoog, terwijl deze in de nacht met 50 tot 300 meter doorgaans veel lager is. De top van de menglaag fungeert overdag en 's nachts als het ware als een deksel.



Figuur 2. Een schematische weergave van de 24-uurscyclus van de atmosferische menglaag. De tijd op de x-as loopt van 12:00 tot 12:00. Bron: aangepast van Stull, 1988

Ammoniak in de atmosfeer is niet 'lichter dan lucht'. Door het gebrek aan onderlinge aantrekkingskrachten tussen de moleculen, gedragen alle gassen zich in de lucht gelijk. De energie die zorgt voor de beweging van de moleculen in de lucht is vele malen groter dan de zwaartekracht die moleculen ondervinden. Dat betekent dat moleculen van verschillende gewichten niet stijgen of dalen door zwaartekracht, maar zich met de luchtstroming verspreiden in de welbekende 'pluim'. Het is dus een fabel dat ammoniak in de atmosfeer lichter is dan lucht en daardoor opstijgt. Gelukkig maar: anders zouden zwaardere moleculen, zoals koolstofdioxide (CO_2), dalen en zou al het leven op aarde stikken.

Vanaf de bron verspreiden stikstofverbindingen zich in de vorm van pluimen. Pluimen worden, afhankelijk van de hoogte van hun bron, in of boven de atmosferische menglaag geëmitteerd. Het grootste deel van de emissie vindt plaats in de menglaag. Alleen pluimen die zich binnen de menglaag bevinden, kunnen op korte afstand van de bron tot depositie leiden, afhankelijk van meteorologische omstandigheden. Pluimen boven de menglaag zullen normaliter ver weg worden getransporteerd. De richting waarin de pluim zich beweegt wordt bepaald door de heersende windrichting. De mate van turbulentie en de ruwheid van het aardoppervlak bepaalt met welke amplitude de pluim zal meanderen en dus hoe snel de pluim breder en hoger zal worden met de afstand tot de bron. Om de initiële verspreiding van luchtvervuiling

te beoordelen is het daarom nodig om pluimen in kaart te brengen met metingen en modelberekeningen.

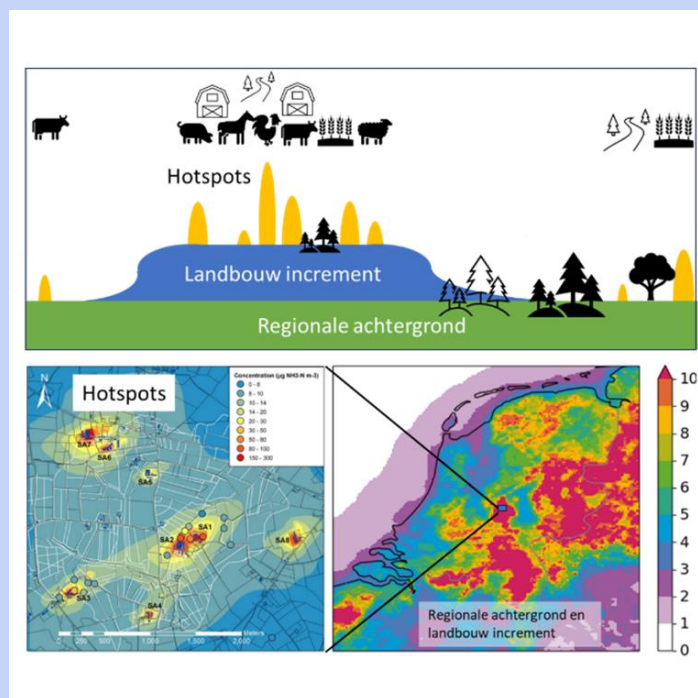
Een momentopname van een pluim laat een complex patroon zien van variërende concentraties als gevolg van de chaotisch bewegende luchtwervels. Wanneer men deze momentopnames over de periode van een uur middelt is het resultaat een zogenoemde Gaussische pluim. Het 'Gaussische pluimmodel' is een veelgebruikte mathematische en statistische benadering om een pluim te modelleren. Het is de basis van een groot aantal verspreidingsmodellen, waaronder AERIUS dat de verspreiding en depositie ten gevolge van emissiebronnen berekent.

Pluimen van ammoniak en stikstofoxiden zijn steeds nauwkeuriger te karakteriseren dankzij de nieuwste meettechnieken met onder meer onze mobiele meetwagen en met remote sensing vanuit vliegtuigen en satellieten. Het toepassen van snelle en precieze instrumenten heeft als groot voordeel dat de gegevens van individuele bronnen niet uitgesmeerd worden over de lange meetperiodes van klassieke metingen met passieve meettechnieken. Daarmee wordt de detectiegrens lager en zijn pluimen op grotere afstanden tot bronnen te identificeren en te bemeten.

Vanuit het beeld van een enkele pluim is af te leiden hoe de jaargemiddelde concentratieverdeling van ammoniak of stikstofdioxide er over een groter gebied grofweg uitziet. Allereerst neemt de jaargemiddelde concentratie met afstand vanaf de bron sterk af. Doordat de pluim ook in de hoogte verdunt, neemt in de eerste kilometers de jaargemiddelde concentratie aan de grond nog sneller af dan op basis van de omtrek alleen.

Wanneer de wind over het jaar even vaak uit alle richtingen zou waaien, zou de gemiddelde concentratie op een given afstand vanaf de bron in alle richtingen gelijk zijn en daarmee in alle richtingen gelijk afnemen. Op een kaart zou dat resulteren in cirkelvormige isolijnen. Dat zijn hoogtelijnen met een gelijke concentratie. In werkelijkheid komt zuidwestenwind vaker voor dan andere richtingen. Hierdoor zijn de isolijnen om de bron in realiteit niet rond, maar ellipsvormig.

De concentratieverdeling kan dus gezien worden als een regionale achtergrondconcentratie met daarbovenuit de bijdrage van (alle bronnen in) een brongebied, het sector-increment genoemd, en daar bovenuit de bijdragen per individuele bron ofwel 'hotspots', zoals te zien in Figuur 3 (top). Dit concept is geldig voor zowel stikstofoxiden als ammoniak. De som van de regionale achtergrond en het increment van hele brongebied wordt populair wel de 'deken' genoemd. In de praktijk is deze dus variabel, zowel jaargemiddeld over het land als van dag tot dag.



Figuur 3. Hotspot, sector-increment, en regionale achtergrond, en hoe deze zich tot elkaar verhouden. Bron: TNO

Metingen en modelberekeningen tonen een weergave van atmosferische processen, zoals de concentratie en depositie van een gas. Metingen en modellen vullen elkaar aan, omdat zij verschillende doelen dienen. Metingen geven een beeld van concentraties of deposities, en modellen kwantificeren de fysische processen die deze beelden beïnvloeden. Modellen worden gevalideerd met metingen.

Het meten van de droge depositie, de directe opname in de vegetatie en de bodem, is complex en kostbaar, waardoor weinig metingen beschikbaar zijn. Natte depositie is gemakkelijk meetbaar, maar wordt slechts op een tiental punten in Nederland gemeten.

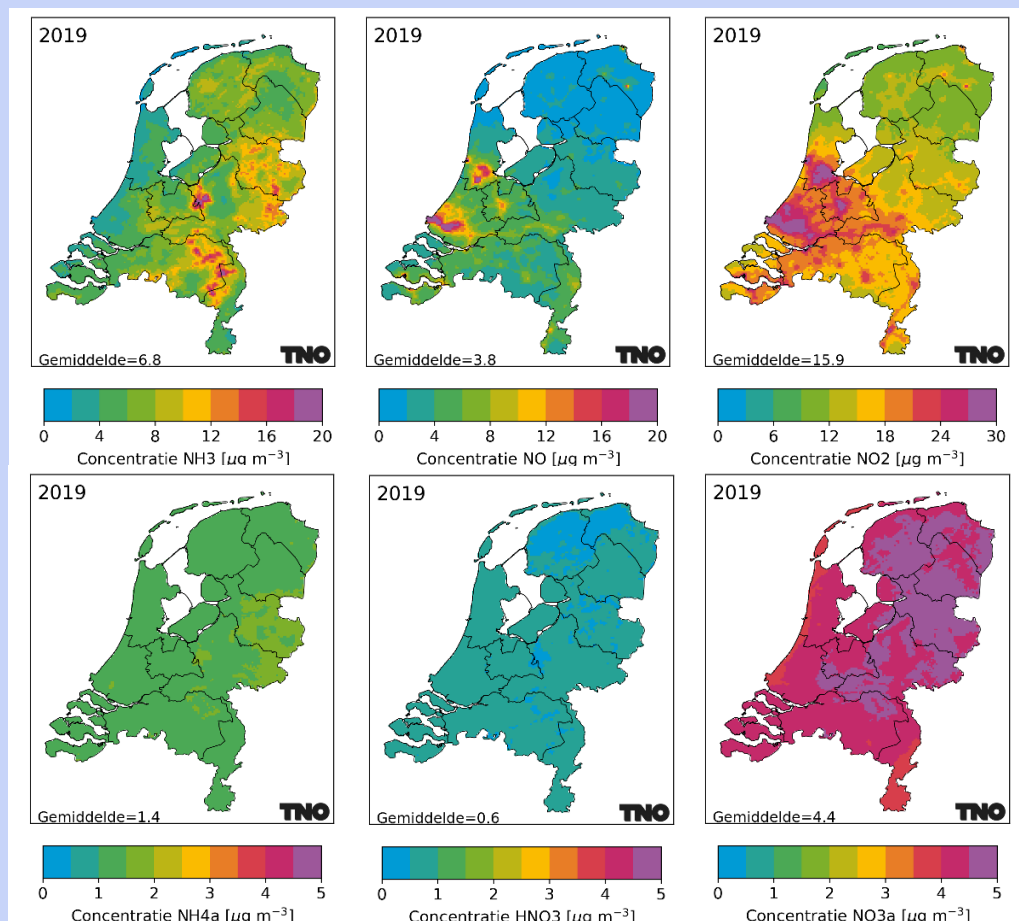
Met enkel deze natte depositiemetingen is het niet mogelijk de totale depositie van Nederland in kaart te brengen. Daarom worden in Nederland, en internationaal, modellen ingezet om de stikstofdepositie te berekenen. Op deze manier is er een optimaal inzicht in zowel de gemeten beelden, als in de processen die deze beïnvloeden. Dit laatste is met name van belang voor de identificatie en ontwikkeling van potentiële mitigerende maatregelen, en voor het vooraf toetsen van maatregelen op hun effectiviteit en doelmatigheid.

Chemische omzettingen

Na emissie van NH_3 en NO en tijdens de verspreiding van deze verbindingen vinden er in de lucht ook nog chemische omzettingen plaats. Voor ammoniak speelt alleen de chemische omzetting naar ammonium in fijnstof een rol. Voor stikstofoxiden laten de belangrijkste chemische omzettingen na emissie zich in vier stappen beschrijven:

1. De snelle omzetting van NO naar NO_2 direct na emissie door reactie met ozon (O_3)
2. De instelling van het fotochemisch evenwicht tussen NO , NO_2 en O_3
3. De omzetting naar salpeterzuur (HNO_3) en kleine hoeveelheden van reservoirstoffen
4. De formatie van nitraat (NO_3^-) in fijnstof

Figuur 4 toont kaarten van de gemodelleerde jaargemiddelde concentraties van stikstofverbindingen in Nederland.



Figuur 4. Jaargemiddelde concentraties van componenten van NH_x en NO_y in Nederland, berekend met LOTOS-EUROS. Het jaar 2019 is gekozen omdat dit meteorologisch een gemiddeld jaar is zonder effecten van COVID-19. De weergegeven concentraties bevatten de volledige molecuulgewichten, niet alleen het gewicht van het stikstof (N) in deze verbindingen. Data: LOTOS-EUROS, 2022. Bron: TNO

Depositie

Depositie van stikstof is de verwijdering van stikstofverbindingen uit de atmosfeer naar het aardoppervlak. Het aardoppervlak omvat de bodem, wateroppervlakten en vegetatie en combinaties daarvan. Voor Nederland zijn twee typen depositie van belang:

1. **Natte depositie** betreft de hoeveelheid stikstofhoudende verbindingen die door regen, sneeuw of hagel uit de atmosfeer verwijderd wordt.
2. **Droge depositie** betreft de hoeveelheid stikstofhoudende verbindingen die aan het aardoppervlak door directe opname verwijderd wordt.

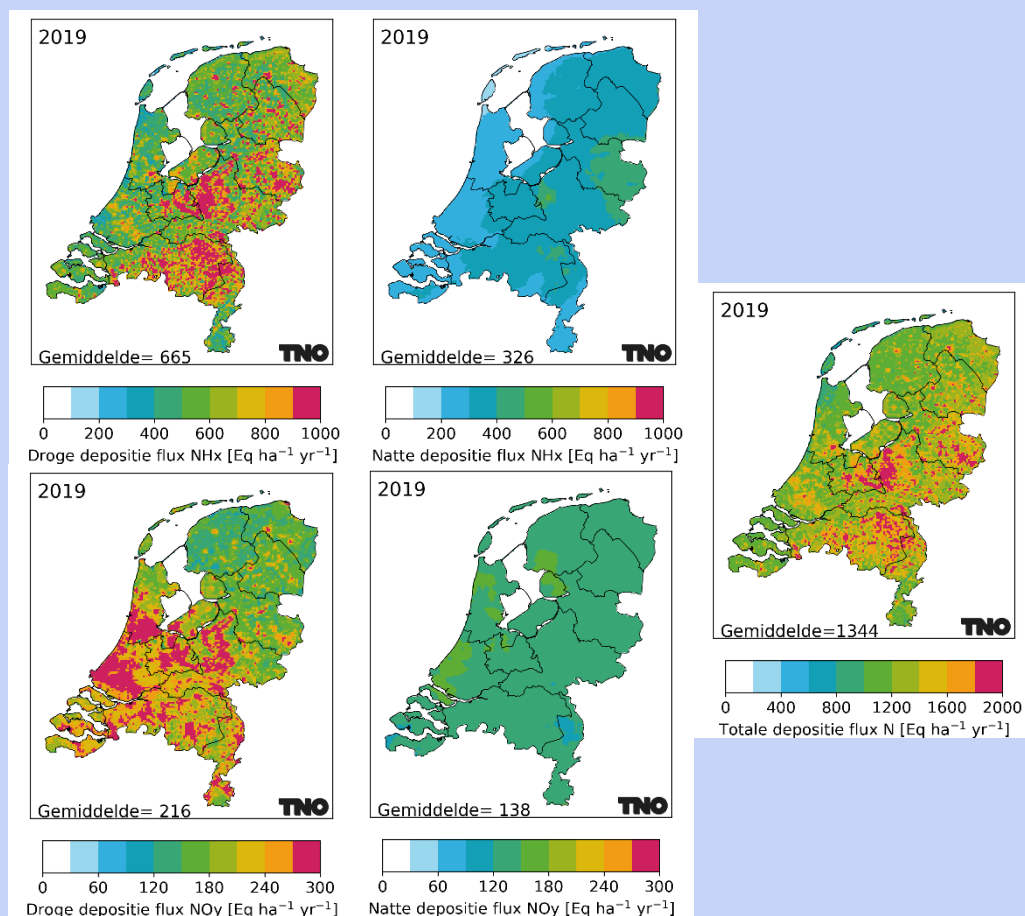
Natte depositie is afhankelijk van de neerslaghoeveelheid en met name de frequentie. Een stof kan immers niet uitregenen wanneer het niet regent. In Nederland regent het ongeveer 8% van de tijd. Het regent maar ruwweg op een derde van de dagen noemenswaardig ($>1\text{mm/dag}$). Het aantal dagen dat het geheel droog is, is echter ongeveer 120 dagen, ook ongeveer een derde van de dagen. Gemiddeld worden goed oplosbare stoffen dus elke drie dagen volledig uitgewassen. De lengte van droge perioden varieert van uren tot weken, wat betekent dat stoffen die voornamelijk nat deponeren (zoals fijnstof) vaak over vele dagen met

de wind meegevoerd kunnen worden. Gassen die niet wateroplosbaar zijn, zoals stikstofmonoxide (NO), regenen niet uit.

Droge depositie betreft de directe verwijdering van een gas aan het oppervlak vanuit atmosfeer, zonder tussenkomst van neerslag. Droge depositie vindt continu plaats en wordt berekend door de concentratie van een gas of deeltje in de lucht te vermenigvuldigen met de snelheid waarmee de droge depositie plaatsvindt. Drie processen beïnvloeden de droge depositiesnelheid. Ten eerste de snelheid waarmee gassen en deeltjes vanaf een gegeven hoogte naar het oppervlak wordt getransporteerd. Ten tweede de diffusiesnelheid van het gas of deeltje door een dun laagje met stilstaande lucht direct aan het oppervlak. Ten derde de opnamesnelheid als gevolg van mechanismen in de vegetatie of aan het oppervlak zelf. Deze drie processen, die gezamenlijk de totale droge depositiesnelheid bepalen, kunnen gecombineerd plaatsvinden. De droge depositiesnelheid is in deze processen afhankelijk van de weersomstandigheden, de grootte van deeltjes, de reactiviteit en wateroplosbaarheid van gassen en van het soort oppervlak dat het gas of deeltje opneemt. De typische droge depositiesnelheden verschillen sterk tussen de stikstofhoudende verbindingen en verschillende landgebruikstypes. Zo zijn de droge depositiesnelheden van salpeterzuur (HNO_3) en ammoniak (NH_3) vele malen groter dan die van andere stikstofverbindingen. Alle verbindingen laten zien dat de droge depositiesnelheid lager is bij oppervlakken met lage ruwheid, zoals gras, dan bij oppervlakken met een hoge ruwheid, zoals bossen. Door het vallen van bladeren in de winter is de droge depositie naar een loofbos lager dan een dennenbos.

De totale depositie en de bijdragen van de verschillende stoffen en processen over Nederland kan alleen berekend worden met een model. De gemodelleerde data in dit rapport zijn berekend met het LOTOS-EUROS model. In dit model wordt aan de hand van de emissies in Nederland en geheel Europa, het weer en de procesbeschrijvingen de depositie naar 10 landgebruiksklassen berekend. De uurlijkse berekeningen worden gemiddeld of opgeteld om tot een plaatje over het hele jaar te komen.

Figuur 5 toont door TNO berekende verdelingen van droge en natte depositie van NH_x en NO_y , evenals de totale depositie van reactief stikstof over Nederland. De berekende droge depositie is voor zowel NH_x als NO_y tweemaal groter dan de natte depositie. Hierbij is de droge depositie van NO_y hoog rondom stedelijke gebieden, en de droge depositie van NH_3 hoog rondom gebieden met intensieve veehouderij. De kleurenschaal voor NH_x kent een andere schaal dan die voor NO_y om helder inzicht te geven van de resultaten. De bijdrage van NH_x aan de totale N-depositie in Nederland is in deze figuren 74% terwijl die van NO_y 26% bedraagt. Op grote delen van de Veluwe, het grootste natuurgebied van Nederland, komt vanuit de atmosfeer ongeveer 30 kilogram N per hectare per jaar terecht.



Figuur 5. Gemodelleerde kaarten van de droge en natte depositie van NH_x (boven) en NO_y (onder) over Nederland in 2019 in mol N/ha/jaar. De vijfde kaart toont de totale N-depositie over Nederland. Het jaar 2019 is gekozen omdat dit meteorologisch een gemiddeld jaar is zonder effecten van COVID-19. Eq = equivalenten = mol N. Data: LOTOS-EUROS, 2022. Bron: TNO

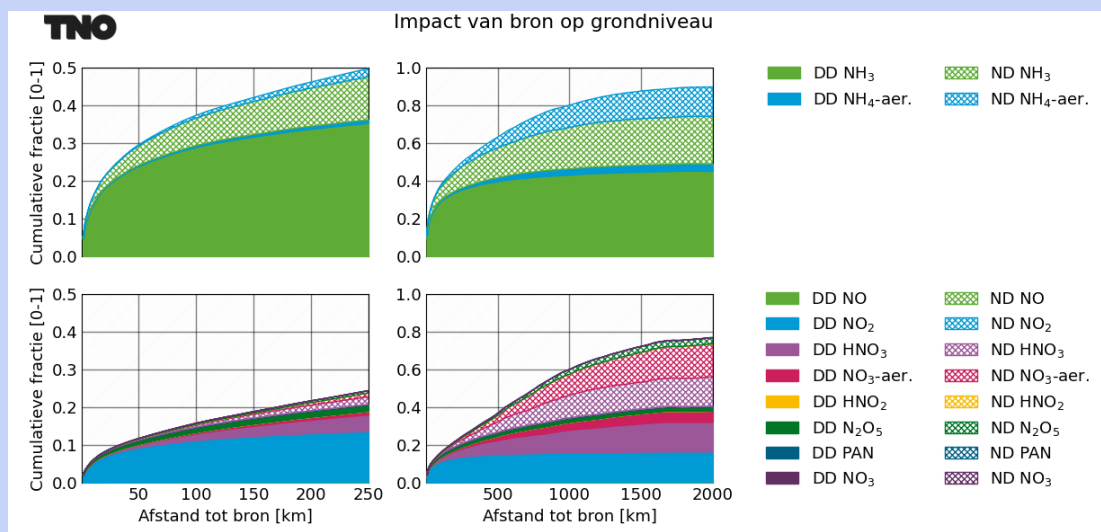
Het proces van verspreiding van ammoniak en stikstofoxiden in pluimen is voor deze gassen gelijk. Toch deponereert meer ammoniak op korte afstand van de bron dan stikstofoxiden, al wil dat niet zeggen dat ammoniak bijna geheel op korte afstand deponereert. In tegendeel, de fractie die binnen een paar kilometer van de bron van ammoniak deponereert is klein. Ongeveer 25% van een ammoniakemissie slaat binnen 25 km van de bron neer. Voor stikstofoxiden is dit percentage een factor drie kleiner (8%). Dit wordt geïllustreerd in Figuur 6. Het verschil in reikwijdte tussen ammoniak (NH_3) en stikstofoxiden (NO_y) heeft drie oorzaken.

Ten eerste is de wateroplosbaarheid van een gas bepalend voor het directe neerslaan aan het oppervlak (droge depositie) en de opname van het gas in regen (natte depositie). Ammoniak is goed oplosbaar en de stikstofoxiden NO en NO_2 zijn dat niet. Daardoor kan ammoniak direct na emissie droog of nat deponeren, terwijl de droge en natte depositie voor NO en NO_2 niet of veel langzamer gebeurt. Door de omzetting van NO en NO_2 naar salpeterzuur (HNO_3) ontstaat een verbinding die snel droog en nat deponereert, net als ammoniak.

De tweede oorzaak is dat ammoniak en salpeterzuur (HNO_3) samen fijnstof vormen in de vorm van ammoniumnitraat. Terwijl ammoniak en HNO_3 zeer snel deponeren, deponereert dit fijnstof juist langzaam. Omdat er in Nederland veel meer ammoniak beschikbaar is ten opzichte van salpeterzuur (HNO_3), heeft de vorming van fijnstof vooral een groot effect op de transportafstand van stikstofoxiden. Er blijft er een grote hoeveelheid snel deponeerbare ammoniak over, terwijl de enige verbinding in de groep van stikstofoxiden die snel deponereert (HNO_3), juist wordt omgezet naar het langzaam deponeerbare fijnstof.

De derde oorzaak is dat een kwart van de stikstofoxiden op hoogte wordt uitgestoten, vaak door hoge schoorstenen, terwijl bijna alle ammoniak dicht bij de grond wordt geëmitteerd. De emissies op hoogte vinden een belangrijk deel van het jaar plaats boven de menglaag. Hierdoor kunnen deze niet op korte afstand van de bron naar het oppervlak transporteren, maar leggen ze grote afstanden afleggen voordat ze deponeren.

Deze drie oorzaken zijn gezamenlijk verantwoordelijk voor het gegeven dat de depositie van NH_x gemiddeld genomen dicht bij de bron gebeurt dan de depositie van stikstofoxiden (NO_y).



Figuur 6. Gemodelleerde depositie van NH_x (boven) en NO_y (onder) op afstand van een individuele, lage bron (emissie op 10 m hoogte). De bron van NH_x is uit de landbouwsector, de bron van NO_y is uit de industriële sector. De droge depositie (DD) wordt weergegeven in de dichte kleur van de betreffende stof, de natte depositie (ND) wordt weergegeven met de geruite arcering in de kleur van de desbetreffende stof. 'aer' weergeeft deeltjes (aerosol). Data: LOTOS-EUROS, 2022. Bron: TNO

We hopen dat u aan de hand van deze samenvatting meer inzicht heeft gekregen in de processen die de emissie, verspreiding, chemische omzetting en depositie van stikstofverbindingen beïnvloeden en verklaren. In het hoofdrapport wordt deze materie verder uitgediept.

Begrippenlijst

Antropogene emissie	Emissie veroorzaakt door menselijk handelen, in sectoren als landbouw, industrie en verkeer.
Atmosferische menglaag	De onderste atmosferische laag rondom het aardoppervlak. Overdag vindt in deze laag een sterke menging plaats door turbulente luchtwervels. De hoogte (of 'diepte') en mate van turbulentie wordt sterk beïnvloed door het opwarmen en afkoelen van het aardoppervlak.
Concentratie	De hoeveelheid gas of deeltjes in de lucht, vaak uitgedrukt in microgram per kubieke meter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of in een mengverhouding zoals parts per billion (ppb).
Deeltjes	Vaste deeltjes of vloeibare druppeltjes in de lucht van variërende grootten, ook aangeduid als fijnstof of 'particulate matter' (PM) of aerosol.
Depositie	De verwijdering van gasen en deeltjes uit de atmosfeer naar het oppervlak. De totale depositie bestaat uit: droge depositie, natte depositie, en occulte depositie. Vaak uitgedrukt in equivalenten per hectare per jaar ($\text{eq}/\text{ha}/\text{jr}$) of kilogram stikstof per hectare per jaar ($\text{kg N}/\text{ha}/\text{jr}$).
Depositiesnelheid (V_d)	Een maat voor de snelheid waarmee gasen en deeltjes worden verwijderd uit de atmosfeer en neerslaan op het oppervlak.
Dispersie	De verspreiding en het transport van gasen en deeltjes in de atmosfeer nadat deze geëmitteerd zijn.
Droge depositie	De directe verwijdering van gasen en deeltjes aan het oppervlak vanuit de atmosfeer, waarbij neerslag geen rol speelt.
Emissie	De uitstoot van al dan niet verontreinigende gasen en deeltjes in de atmosfeer. De emissie vindt plaats vanuit een bron, zoals een schoorsteen, stal of voertuig.
Gaussisch pluimmodel	Een model dat de verspreiding van een emissie door de atmosfeer beschrijft. Beïnvloed door de turbulentie in de atmosfeer, ontstaat een statistisch normaal verdeelde concentratiepluim in de windrichting. De berekende concentraties zijn altijd een gemiddelde van minimaal een uur. Het model staat aan de basis van veel bestaande luchtkwaliteitsmodellen.
Natte depositie	De verwijdering van deeltjes en gasen uit de atmosfeer (naar het oppervlak) door neerslag, doorgaans bepaald door de opname in en neerslag uit wolken- en regendruppels.
NH_x	Groep van gereduceerde stikstofverbindingen van soortgelijke aard, waaronder ammoniak (NH_3).

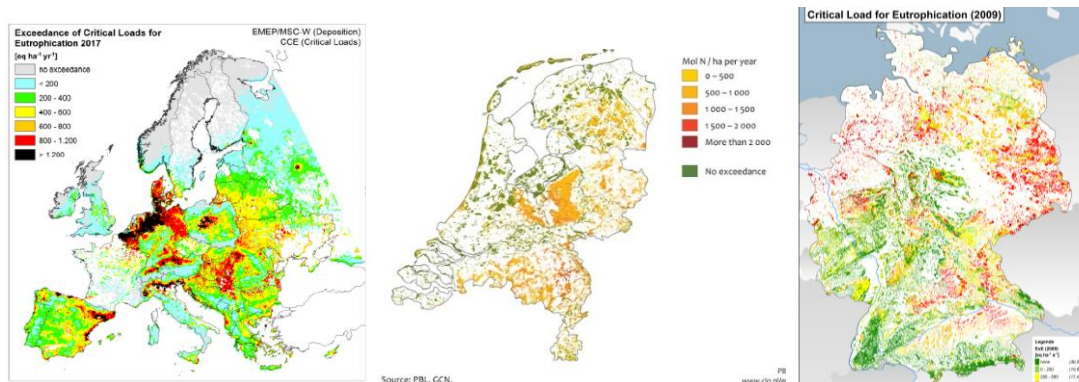
NO _x	Verzamelnaam voor de gassen NO en NO ₂ , die nauw met elkaar verbonden zijn. De concentratie of emissie van NO _x is de som van de concentraties of emissies van NO en NO ₂ , uitgedrukt in equivalenten NO ₂ .
NO _y	Groep van geoxideerde stikstofverbindingen van soortgelijke aard, waaronder NO, NO ₂ , NO ₃ ⁻ en HNO ₃ .
Oppervlak	Grensvlak tussen de aarde en de atmosfeer. Hier wordt zowel de bodem, wateroppervlakken en de daarop groeiende vegetatie bedoeld.
Pluim	De fysieke uiting van een gas dat zich vanuit een puntbron verspreidt.
Puntbron	Een bron met een specifieke locatie.
Reactief stikstof	Alle stikstofverbindingen behalve moleculair stikstof (N ₂). Reactief stikstof is direct of indirect nodig en beschikbaar voor leven op aarde.
Turbulentie in de atmosfeer	Bewegingen van de lucht, onder andere veroorzaakt door verschillen in temperatuur, windsnelheid en de aanwezigheid van obstakels (ruwheid van het oppervlak). Turbulentie kenmerkt zich door chaotisch en onvoorspelbaar gedrag.

1 Inleiding

Het gedrag van de stikstofverbindingen in de atmosfeer hangt van veel variabelen af, waarbij de bronkarakteristieken, het weer, het landgebruik en de mate van luchtvervuiling doorslaggevende rollen spelen. De relevante processen zijn die van emissie, verspreiding, chemie en depositie. De mate van invloed van deze processen is voor verschillende stikstofverbindingen niet gelijk. Bij het definiëren van stikstofreducerende maatregelen en de doelmatigheid daarvan, is helder en eenduidig inzicht in het gedrag van stikstofverbindingen in de totale keten van uitstoot tot depositie van cruciaal belang. Het doel van dit rapport is het verschaffen van een toegankelijk overzicht in het gedrag van stikstofverbindingen in de atmosfeer.

Het element stikstof is onmisbaar voor leven op aarde. De biologische beschikbaarheid van dit element is van nature echter beperkt. Door de grootschalige intensivering van de landbouw en het gebruik van fossiele brandstoffen voor onze energievoorziening, pompt de mens een veelvoud aan biologisch beschikbaar stikstof in het natuurlijke systeem. De uitstoot van ammoniak en stikstofoxiden naar de atmosfeer heeft grote nadelige effecten op de biodiversiteit in ecosystemen. Wanneer de uitgestoten stikstofverbindingen vanuit de atmosfeer neerslaan op ecosystemen door natte en droge depositie, kan vermistening (overaanbod van voedingsstoffen) en verzuring van bodem en water optreden. Samen met andere relevante factoren als verdroging, versnippering van natuurgebieden, insecticidegebruik en homogenisering van agrarisch landgebruik, hebben vermistening en verzuring een negatieve uitwerking op de instandhouding van natuur in Nederland.

In Nederland wordt geschat dat de kritische depositiewaarde (KDW) voor reactief stikstof op 72% van de natuur op land wordt overschreden. De kritische depositiewaarde is de grens waarboven het risico bestaat dat de kwaliteit van het habitat significant wordt aangetast door de vermestende en/of verzurende invloed van atmosferische stikstofdepositie. Nederland is niet het enige Europese land waarbij deze problematiek speelt. Recente studies laten zien dat het percentage van het oppervlak aan natuur waar de KDW overschreden wordt heel vergelijkbaar is in alle andere Europese landen, met uitzondering van Noord-Scandinavië. Wel is het zo dat de mate van overschrijding in Nederland groter is dan gemiddeld. Van de Nederlandse natuurgebieden met overschrijding, overschrijdt de stikstofdepositie in bijna de helft van de gevallen de KDW met een factor 2-3 (zie Figuur 7). De rode vlek boven Nederland is te verklaren door het feit dat Nederland en omliggende regio's tot de regio's met de hoogste dichtheid van mensen, dieren en economische activiteit in Europa behoren. De Nederlandse emissies van de totale hoeveelheid stikstof per hectare zijn het hoogst van Europa, bijna vier keer de gemiddelde waarde. Toch is de exacte herkomst van de stikstofdepositie in Nederlandse natuur niet eenvoudig te duiden, aangezien de onderliggende oorzaken en processen die een rol spelen complex zijn.



Figuur 7. Overzicht van de overschrijding van de kritische depositiewaarde voor vermisting in Europa, Nederland en Duitsland. Bronnen: EMEP, PBL, UBA

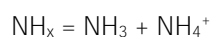
Om de oorzaken voor de stikstofdepositie te ontrafelen en de impact van nieuwe projecten of maatregelen te kunnen inschatten is het nodig de keten van emissie tot depositie te begrijpen. Het gedrag van de stikstofverbindingen in de atmosfeer hangt van veel variabelen af, waarbij de bronkarakteristieken, het weer, het landgebruik en de mate van luchtvervuiling een doorslaggevende rol spelen. De relevante processen zijn die van emissie, verspreiding, chemie en depositie. Het belang van deze processen is voor de verschillende verbindingen van stikstof niet gelijk. De levensduur van de verschillende relevante componenten in de atmosfeer varieert van uren tot weken. De concentraties en deposities van stikstofverbindingen zijn dan ook zeer variabel in ruimte en tijd. De beschikbare literatuur over het gedrag van ammoniak en stikstofoxiden in de atmosfeer en de resulterende stikstofdepositie is vaak wetenschappelijk en technisch van aard. Het ontbreken van een toegankelijk overzicht van de huidige wetenschappelijke consensus kan besluitvorming rondom stikstofproblematiek in de weg staan. Bij het definiëren van maatregelen en de doelmatigheid daarvan, is een helder en eenduidig inzicht in het gedrag van stikstofverbindingen in de totale keten van uitstoot tot depositie van cruciaal belang.

Dit document beoogt dit inzicht te verschaffen voor een geïnteresseerd publiek, op basis van de wetenschappelijke consensus aangaande het gedrag van stikstofverbindingen in de atmosfeer en de uiteindelijke verwijdering uit de atmosfeer. Daarbij worden de relevante processen van emissie, verspreiding, chemie en depositie opeenvolgend behandeld. Afsluitend volgt een hoofdstuk dat de invloed van de processen op de transportafstanden in samenhang beschrijft.

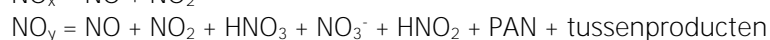
2 Stikstofverbindingen in de atmosfeer

In de atmosfeer is stikstof vooral aanwezig in het niet-reactieve (chemisch inerte) elementair gas stikstof (N_2). Het is met 78% het hoofdbestanddeel van onze atmosfeer. N_2 kan maar door een zeer klein aantal organismen gebruikt worden. Deze organismen zetten in de natuurlijke stikstofcyclus kleine hoeveelheden N_2 om in reactief stikstof. Reactief stikstof zijn de stikstofverbindingen die direct en indirect nodig zijn voor de groei van planten. In feite omvat reactief stikstof alle stikstofverbindingen behalve N_2 . De aantasting van de biodiversiteit in natuurgebieden door de effecten van vermeting en verzuring, wordt veroorzaakt door de emissies door menselijk handelen van 'reactief stikstof', vooral in de vorm van stikstofmonoxide (NO) en ammoniak (NH_3). Deze stikstofverbindingen gaan chemische reacties aan in de atmosfeer. Dit levert stikstofhoudende reactieproducten op, ofwel, secundaire verbindingen. Om het gedrag van alle betrokken stikstofverbindingen en de rapportages over stikstofdepositie te interpreteren, is het noodzakelijk de relevante verbindingen te introduceren en enkele begrippen uit te leggen.

Emissies van ammoniak (NH_3) komen voornamelijk voort uit de veehouderij en komen vrij uit stallen, de mestopslag, en bij het uitrijden of verspreiden van mest en kunstmest op akkers en grasland. Ammoniak is de belangrijkste base in de atmosfeer en is goed wateroplosbaar. Opgelost in (regen)water vormt het ammonium (NH_4^+). Ammonium wordt ook gevormd wanneer ammoniak reageert met zuren tot fijnstof. Deze twee stoffen samen worden ook aangeduid als gereduceerd stikstof (NH_x):



Het aantal verbindingen dat tot de stikstofoxiden gerekend kan worden is veel groter. NO_x is de gangbare aanduiding van de som van de gasen stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO_2). Het merendeel van de NO_x emissie vindt plaats als NO dat gevormd wordt tijdens verbrandingsprocessen. De hitte die bij de verbranding vrijkomt zorgt voor een chemische reactie waarbij het stikstofgas (N_2) en de zuurstof (O_2) uit de lucht uit elkaar vallen en (deels) recombineren tot NO en geringe hoeveelheden NO_2 . Na uitstoot worden NO en NO_2 in de atmosferische chemie veelvuldig in elkaar omgezet. Daarnaast worden deze stoffen verder geoxideerd naar reactieproducten zoals salpeterzuur (HNO_3), salpeterigzuur (HNO_2), peroxyacetyl-nitraat (PAN) en nitraat in fijnstof (NO_3^-). Daarbij spelen allerhande tussenproducten een rol. De chemie van stikstofoxiden is dus veel complexer dan die van ammoniak. Wanneer deze stoffen oplossen in (regen)water, worden ze teruggevonden in de vorm van nitraat (NO_3^-). De geëmitteerde stikstofoxiden en de reactieproducten worden aangeduid als de 'geoxideerde stikstofverbindingen' (NO_y). Er worden dus twee stofgroepen gehanteerd:



Wanneer er wordt gesproken over de totale, droge of natte depositie van gereduceerd (NH_x) of geoxideerd (NO_y) stikstof wordt dus de som van de depositie van de componenten van de

betreffende groep bedoeld. Normaliter wordt het aantal moleculen van een stof aangeduid in de eenheid 'mol', waarbij elke verbinding een gewicht heeft van een bepaald aantal gram per mol. Let op dat de verschillende verbindingen verschillende gewichten hebben omdat zij uit verschillende combinaties van elementen bestaan. Hierdoor kunnen de emissies en concentraties van deze stoffen niet zomaar opgeteld worden om de hoeveelheid stikstof (N) te bepalen. Om deze reden wordt de depositie van NH_x en NO_y normaliter uitgedrukt in termen van het totale aantal mol, ofwel equivalenten N, of de totale massa van het element N. Voor verdere uitleg, zie de textbox over eenheden.

Officieel wordt lachgas (N_2O) ook tot reactief stikstof gerekend. Echter, lachgas is inert op het niveau van de atmosfeer waarin wij leven, de troposfeer, en neemt alleen deel aan de atmosferische chemie in de atmosferische laag daarboven, de stratosfeer. Het speelt dus geen rol in de stikstofdepositie en de biodiversiteitsproblematiek, maar komt uit dezelfde landbouwbronnen en is een belangrijk broeikasgas.

De derde groep van stikstofverbindingen in de atmosfeer is organisch stikstof. Dit betreft organische nitraten en amines, waarover echter weinig bekend is. Daarom worden deze in dit rapport buiten beschouwing gelaten.

Uitgelicht: Een verscheidenheid aan eenheden

Door de verschillende wetenschapsgebieden die zich met reactief stikstof bezighouden worden er ook verschillende eenheden gebruikt voor de rapportage van emissies, concentraties en depositiefluxen. Aangezien er meerdere definities gehanteerd worden kan dat tot onbegrip leiden.

De **emissie** van stikstofverbindingen wordt doorgaans uitgedrukt in kilogrammen van de betreffende vorm waarin reactief stikstof voorkomt. De emissie van ammoniak wordt in gewicht NH_3 per tijdseenheid gerapporteerd (kg/jaar), terwijl de emissie van stikstofoxiden per definitie als de massa van NO_2 wordt gerapporteerd. Wanneer je deze in termen van reactief stikstof wilt vergelijken, dan dien je deze eerst naar kilogram of mol elementair stikstof (N) om te rekenen. Het is dus belangrijk te weten dat de gewichten van de moleculen van de diverse stikstofverbindingen verschillen. Een kilogram NH_3 bevat 0,82 kilogram N en een kilogram NO_2 bevat 0,30 kilogram N.

De **concentratie in de lucht** wordt doorgaans uitgedrukt in het aantal microgrammen van de betreffende stof in een kubieke meter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) lucht bij standaard druk en temperatuur. Het is niet gebruikelijk deze in eenheden N uit te drukken. Wel wordt door atmosferisch chemici vaak nog met mengverhoudingen gewerkt, zoals het aantal moleculen per miljard moleculen lucht ofwel parts per billion (ppb).

De droge en natte **depositiefluxen** worden voor NH_x , NO_y of N normaliter uitgedrukt in kilogram stikstof per hectare per jaar (kg N/ha/jaar) of in equivalenten per hectare per jaar (eq/ha/jaar), waarbij een equivalent gelijk staat aan 1 mol N.

Om het gemakkelijker te maken de hoeveelheid stikstof te vergelijken, wordt er soms voor gekozen om te spreken van bijvoorbeeld $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_x\text{-N}$, $\text{HNO}_3\text{-N}$ of $\text{NO}_y\text{-N}$. Op deze manier wordt aangeduid dat er slechts gesproken wordt van het stikstof-aandeel binnen het betreffende molecuul, en zijn de betreffende emissies, concentraties of fluxen direct onderling vergelijkbaar.

Het gedrag van de stikstofverbindingen in de atmosfeer hangt sterk van de stofeigenschappen af die in Tabel 1 getoond worden. Met name de wateroplosbaarheid speelt een grote rol en verschilt sterk tussen de componenten. Zo is stikstofmonoxide niet wateroplosbaar, terwijl ammoniak en salpeterzuur zeer goed wateroplosbaar zijn.

Tabel 1. Een overzicht van de groepen NH_x en NO_y en bijbehorende eigenschappen. Bron: TNO

Groep	Verbinding	Naam	Vorm	Molgewicht	Wateroplosbaar
NH_x	NH_3	Ammoniak	Gas	17	Goed
	NH_4^+	Ammonium	Opgelost ¹	18	-
NO_y	NO	Stikstofmonoxide	Gas	30	Zeer slecht
	NO_2	Stikstofdioxide	Gas	46	Zeer slecht
	HNO_3	Salpeterzuur	Gas	63	Goed
	HNO_2	Salpeterigzuur	Gas	47	Matig
	PAN ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$)	Peroxy-acetyl-nitraat	Gas	121	Matig
	NO_3^-	Nitraat	Opgelost ¹	62	-

¹ Opgelost in water: dit kan in regenwater zijn, of in druppeltjes die fijnstof vormen. Fijnstof wordt ook aerosol genoemd en vaak wordt de notatie aNH_4 of aNO_3 gebruikt om deze aan te duiden.

Uitgelicht: Ammoniak in de atmosfeer is niet “lichter dan lucht”

Hoewel het molecuul ammoniak lichter is dan het gemiddelde gewicht van lucht, stijgt het na emissie niet recht omhoog in de atmosfeer. Gassen in de atmosfeer zijn onder invloed van meteorologie zeer gemengd, en het gemiddelde gewicht van lucht is dus een gewogen gemiddelde van de beschikbare gassen in de atmosfeer.

Een gas ontstaat door het toevoegen van energie aan een vloeistof. Wanneer genoeg energie wordt toegevoegd, beginnen de moleculen zo snel te bewegen dat de afstand tussen de moleculen groeit en er zich een gas vormt. Op dat moment zijn er, in tegenstelling tot in een vloeistof, nauwelijks meer onderlinge aantrekkingskrachten tussen de moleculen in het gas. Dit gebeurt bijvoorbeeld bij het koken van water, waarbij de verhitting zorgt voor het ontstaan van waterdamp. In de atmosfeer ontvangen lucht moleculen deze energie uit straling van de zon, of van infrarode straling uit de aarde. Door het gebrek aan onderlinge aantrekkingskrachten in gassen, gedragen alle moleculen zich in de lucht gelijk en zijn hun (mol)gewichten niet relevant voor de verdere verspreiding. Daarnaast zijn er maar enkele moleculen ammoniak of stikstofoxiden per miljard moleculen in de lucht te vinden. De energie die zorgt voor de beweging van de moleculen in een gas is vele malen groter dan de zwaartekracht die moleculen ondervinden. Dat betekent dat moleculen van verschillende gewichten niet stijgen of dalen door zwaartekracht, maar zich met de luchtstroming verspreiden in de welbekende ‘pluim’. Zwaartekracht wordt pas relevant bij deeltjes van +/-10 μm in diameter. Deze deeltjes zijn een factor 1000 groter dan gasvormige moleculen. Het is dus een fabel dat ammoniak lichter is dan lucht en daardoor in de atmosfeer opstijgt. Gelukkig maar: anders zouden zwaardere moleculen, zoals koolstofdioxide (CO_2), dalen en zou al het leven op aarde stikken.

3 Nederlandse emissies

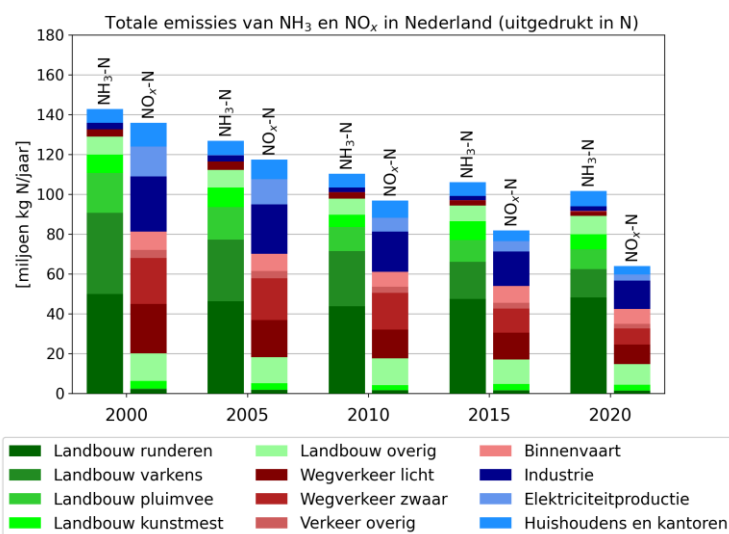
In 2020 stootte Nederland ongeveer 123 miljoen kg NH_3 en 210 miljoen kg NO_x uit. Omgerekend is dat 102 miljoen kg stikstof (N) in de vorm van NH_3 (61%) en 64 miljoen kg N in de vorm van NO_x (39%) en dus 166 miljoen kg N in totaal.

Figuur 8 laat zien dat het grootste deel (88%) van de NH_3 emissies afkomstig is uit de landbouwsector. Bijna de helft (47%) van deze emissies zijn afkomstig van rundvee. Een kwart van de emissies is toe te wijzen aan varkens (14%) en pluimvee (10%). Kunstmestgebruik en overige landbouw dragen 8 en 9 % bij. Door een andere doorsnede te nemen kan de helft van de landbouwemissies aan stallen en de helft aan de aanwending van mest en kunstmest op grasland en in de akkerbouw toegewezen worden. De overige emissies van NH_3 komen voornamelijk van de mest van dieren die gehouden worden in de sector 'huishoudens'.

Stikstofoxiden (NO_x) worden met name uitgestoten bij verbrandingsprocessen. De grootste bronnen (43%) zijn gerelateerd aan verkeer, grotendeels het wegverkeer en de binnenvaart. Gezamenlijk zijn de industrie en energieproductie verantwoordelijk voor 27% van het totaal. Tot slot is 23% afkomstig uit de landbouw door de verwarming van kassen, het gebruik van mobiele werktuigen en het vrijkomen van NO_x uit de bodem na bemesting. Huishoudens leveren ook een kleine bijdrage van 6,5%.

In Figuur 8 is ook te zien hoe de emissies van NH_3 en NO_x geleidelijk verminderd zijn over de afgelopen 20 jaar, door genomen maatregelen. De verhouding van de aandelen van NH_3 en NO_x in de totale uitstoot is over de jaren heen veranderd: emissies van NO_x zijn meer gedaald dan emissies van NH_3 . Dat komt met name door de kleiner wordende bijdrage van wegverkeer bij de emissies van NO_x .

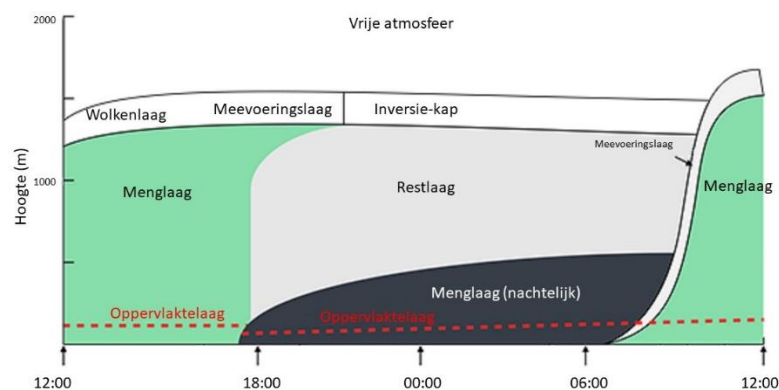
Gedetailleerde inzichten in de emissies van ammoniak en stikstofoxiden zijn beschikbaar bij [Emissieregistratie](#) (RIVM).



Figuur 8. Het verloop van de emissies van ammoniak en stikstofoxiden in Nederland tussen 2000 en 2020 in kiloton N/jaar (Bron data: Emissieregistratie).

4 Verspreiding

Vanaf de bron verspreiden stikstofverbindingen in de vorm van pluimen door de atmosfeer. Om de initiële verspreiding van luchtvervuiling te beoordelen is het daarom nodig om pluimen in kaart te brengen met metingen en modelberekeningen. De manier waarop pluimen zich verspreiden wordt bepaald door de emissiehoogte en door de meteorologische omstandigheden van de atmosferische laag waarin zij zich bevinden. Pluimen worden, afhankelijk van de hoogte van hun bron, in of boven de atmosferische menglaag geëmitteerd. Het grootste deel van de emissie vindt plaats in de menglaag. Alleen pluimen die zich binnen de menglaag bevinden, kunnen op korte afstand van de bron tot depositie leiden, afhankelijk van meteorologische omstandigheden. Pluimen boven de menglaag zullen normaliter ver weg worden getransporteerd. Het is daarom noodzakelijk kennis te hebben van de menglaag, de verspreiding van pluimen, en de bronkarakteristieken.



Figuur 9. Een schematische weergave van de 24-uurscyclus van de atmosferische menglaag. De tijd op de x-as loopt van 12:00 tot 12:00. Bron: aangepast van Stull, 1988

4.1 De menglaag

De atmosferische menglaag is een onderdeel van de troposfeer, de onderste laag van de atmosfeer. Stromen van lucht, temperatuur en vocht in de menglaag zijn van grote invloed op het weer in de leefomgeving. Daarmee zijn deze meteorologische factoren van directe invloed op de verspreiding en depositie van stikstofverbindingen. De hoogte van de menglaag, ook wel 'diepte' genoemd, kent een sterke dagelijkse cyclus en varieert met het seizoen. De variatie in hoogte van de menglaag wordt bepaald door de mate van aanwezige turbulentie. Turbulentie is het chaotisch opstijgen en dalen van lucht, hetgeen veroorzaakt wordt door de opwarming van het aardoppervlak door de zon en de afgifte van deze warmte aan de lucht erboven. De resulterende luchttrillingen zijn bijvoorbeeld zichtbaar boven asfalt op een hete dag.

Het principe van de menglaag is het makkelijkst uit te leggen door naar een typische 24-uurs cyclus te kijken, zoals geïllustreerd in Figuur 9. In de nacht is de menglaag normaliter laag. Na zonsopkomst warmt het oppervlak steeds meer op door de straling van de zon. Door het opwarmen van het oppervlak, verwarmt ook de lucht daarboven. De warmere lucht begint te stijgen, dit veroorzaakt turbulentie. Doordat de intensiteit van het zonlicht toeneemt wordt dit

proces steeds sterker en begint de menglaag geleidelijk te groeien in de hoogte. Ook trekt de wind aan. Rond het middaguur bereikt de straling van de zon de hoogste intensiteit. De opwarming van het aardoppervlak is dan maximaal. Toch stijgen zowel de hoogte van de menglaag en de temperatuur nog langzaam door tot 16:00 uur. De menglaag bereikt dan een maximale hoogte. Afhankelijk van omstandigheden is deze 500 tot 1500 meter diep. Aan de top van de menglaag begint de temperatuur met de hoogte te stijgen, waardoor hier doorheen geen turbulente menging plaatsvindt. Het is als het ware een deksel. Met het dalen van de zon neemt de intensiteit van het zonlicht af, en op een gegeven moment geeft het oppervlak meer energie af dan het ontvangt. Daarmee begint de bodem af te koelen, gevolgd door de lucht erboven. Er ontstaat aan het begin van de avond dicht bij de grond een stabiele situatie met koude lucht onder en warmere lucht erboven, waardoor ook de turbulentie is gestopt. Ook de horizontale windsnelheid neemt af. De hoogte van de menglaag daalt zodanig snel, dat gesproken wordt van het instorten van de menglaag. Het afkoelen gaat de hele nacht door, vooral bij helder weer. De menglaag is in de nacht typisch 50 tot 300 meter hoog. Er ontstaat door het instorten van de menglaag ook een restlaag tussen de nachtelijke menglaag en de top van de menglaag overdag. Bij het groeien van de menglaag de volgende dag kan de verontreiniging die hierin gevangen zit weer in de menglaag opgenomen worden.

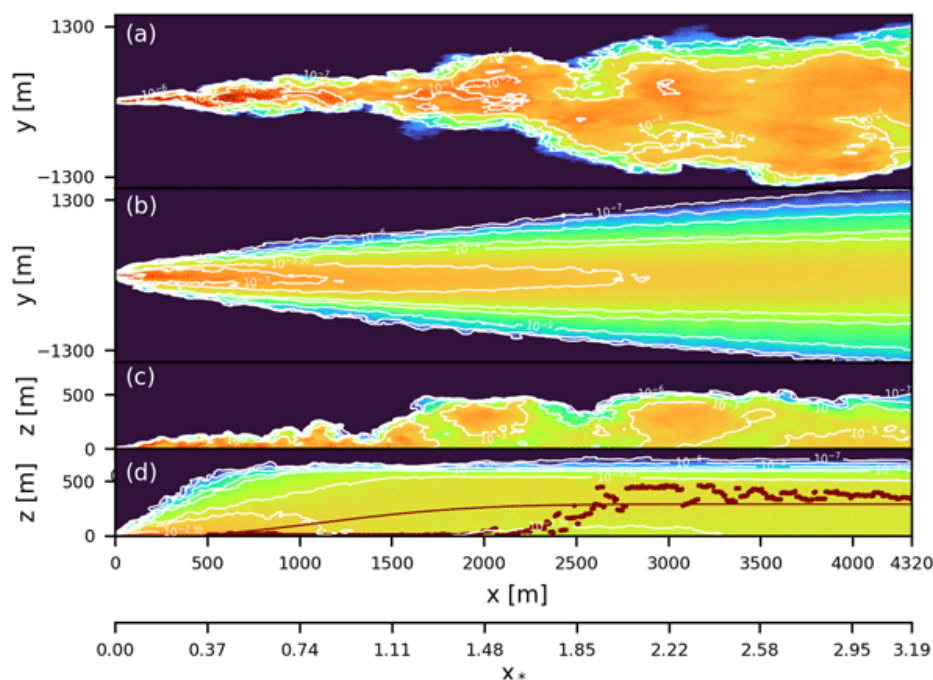
De menglaag overdag in de zomer is doorgaans hoger dan die in de winter, omdat de hoeveelheid zonlicht in de winter veel kleiner is. Ook wolken spelen een rol bij de dynamiek van de menglaag, omdat deze overdag de inkomende straling van de zon en 's nachts de uitgaande straling van de aarde verminderen. Bij bewolkt weer is de 24-uurs variatie van de hoogte van de menglaag dus niet zo sterk als bij helder weer. Daarnaast speelt de beschikbaarheid van vocht een rol. De energie van zonlicht kan ook gebruikt worden om water te verdampen, in plaats van de warmte direct af te geven. De menglaag boven zee of IJsselmeer is in de zomer dan ook typisch lager dan boven land, omdat water minder snel opwarmt dan land en er veel energie in de verdamping van het water wordt gebruikt.

4.2 Belang van emissiehoogte

De hoogte waarop een emissie effectief plaatsvindt heeft een grote invloed op het verspreidingspatroon van ammoniak en stikstofoxiden. Het gaat daarbij in eerste instantie om de fractie van de emissie van een bron die binnen de menglaag geëmitteerd wordt. De effectieve hoogte van de uitstoot wordt bepaald door de uitstoothoogte en de eventuele pluimstijging. De uitstoothoogte is de hoogte van de bron zelf. Dit kunnen de hoogte van de uitlaat van een auto, de schoorsteenhoogte van een huis of industrie, of het maaiveld bij veldemissies zijn. Schoorstenen van energiecentrales en grote industrie variëren typisch van 50 tot 300m hoogte. Bij stabiele weerscondities en een ondiepe menglaag kunnen dergelijke uitstoothoogtes al genoeg zijn om de emissie boven de grenslaag te laten plaatsvinden. De initiële hoogte van de emissie kan hoger zijn dan de uitstoothoogte. Door het debiet en de verticale snelheid van de uitstoot kan de pluim een stuk boven de schoorsteen uit stijgen. Als de temperatuur van de uitgestoten gassen hoger is dan die van de omgevingslucht, vormt deze als het ware een bel warme lucht, die doorstijgt tot de pluim is afgekoeld tot de omgevingstemperatuur van de koelere lucht eromheen. Dit vindt met name plaats bij condities met weinig wind. De pluim kan zo honderden meters doorstijgen en de effectieve uitstoothoogte sterk vergroten. Hoe hoger de schoorsteen en hoe warmer de uitgestoten lucht hoe hoger de uitstoot effectief plaatsvindt. Zo zal de pluim vaker door de inversie aan de top van menglaag stoten en erbovenuit komen. Het afkoelen van de pluim gaat een stuk sneller bij hoge windsnelheden dan bij weinig wind. De snelle verdunning bij hoge windsnelheden zorgt er dan voor dat de pluim zich vrij horizontaal van de schoorsteen weg beweegt.

Hier dient opgemerkt te worden dat de bovenstaande redenering voor pluimstijging geldt voor stationaire bronnen. Bij bewegende bronnen zoals auto's en vliegtuigen speelt pluimstijging geen rol aangezien zich door de snelle beweging geen warme bellen kunnen opbouwen. De beweging van de bron staat als het ware gelijk aan het effect van een zeer hoge windsnelheid bij een stilstaande bron. Daarnaast zal de turbulentie die veroorzaakt wordt door de frictie van voer- en vliegtuigen zelf extra menging veroorzaken, omhoog en omlaag.

De effectieve emissiehoogte (uitstoothoogte plus pluimstijging) in verhouding tot de hoogte van de menglaag bepaalt welk deel van de tijd de emissie in de menglaag plaatsvindt. De emissies van NO_x uit energiecentrales komen in de winter en 's nachts dus vaak boven de menglaag uit. Overdag zal deze emissie vaker in de menglaag plaatsvinden, vooral in de zomer. Alleen dan kan de pluim op relatief korte afstand van de bron het oppervlak bereiken. In tegenstelling, de emissies van ammoniak uit stallen vinden plaats nabij het oppervlak zonder warmte-inhoud, dus op relatief lage temperatuur. Deze uitstoot vindt dus altijd plaats in de menglaag. Hetzelfde geldt bijvoorbeeld voor de verkeersemissies van NO_x . Wanneer we deze informatie aan de emissies relateren dan geldt dat ammoniak doorgaans in de menglaag geëmitteerd wordt, terwijl een belangrijk deel (~27 %) van de emissies van NO_x een behoorlijk deel van het jaar boven de menglaag plaatsvinden.



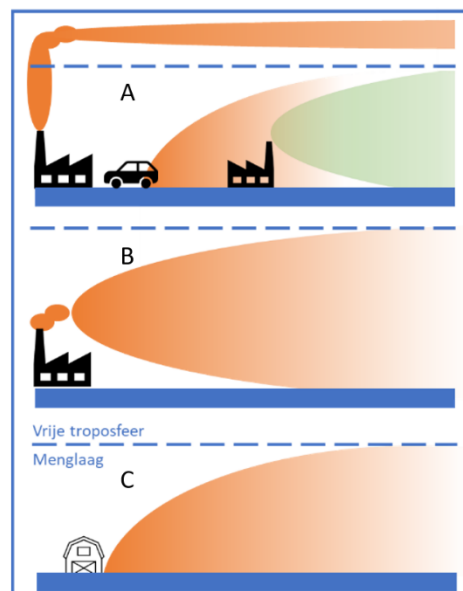
Figuur 10. Verspreiding van gemodelleerde pluimen vanuit verschillende aanzichten. Bron: Ražnjević et al., 2022

4.3 Pluimen

Vanaf de bron verspreiden stikstofverbindingen in de vorm van pluimen. Voor emissies in de menglaag wordt het traject dat ammoniak of stikstofoxiden afleggen in de lucht voor het overgrote deel bepaald door de (on)stabiliteit van de menglaag. Wanneer een gas wordt geëmitteerd in de atmosfeer, zal het gas vanaf de bron meanderen en verdunnen: er ontstaat een pluim. Soms zijn pluimen zichtbaar met het blote oog, zoals bij fabrieken, maar veelal zijn pluimen dat niet, zoals bij stalemissies.

Verschillende atmosferische processen zijn verantwoordelijk voor het verloop van de pluim. De richting waarin de pluim zich beweegt wordt bepaald door de heersende windrichting. De mate van turbulentie en de ruwheid van het oppervlak bepaalt met welke amplitude de pluim zal meanderen en dus hoe snel de pluim breder en hoger zal worden met de afstand tot de bron. In Figuur 11 (panels a en c) wordt een voorbeeld gegeven van de verbreding van de pluim benedenwinds van een oppervlaktebron. Door de chaotisch bewegende wervels laat een momentopname van de concentratieverdeling in een horizontaal vlak op een gegeven hoogte (panel a) of in een verticale vlak benedenwinds (panel c) een complex patroon zien van variërende concentraties. Wanneer men deze momentopnames over de periode van een uur middelt is het resultaat een Gaussische pluim. Deze pluim volgt het principe dat de concentratieverdelingen rond de as van de pluim zowel in verticale als horizontale richting de vormen van Gaussische verdelingen volgen. Voor een lage bron is dit geïllustreerd in Figuur 10 b en d. In dit voorbeeld is de verontreinigende stof na 1500 meter over de volledige diepte van de menglaag (ca 500 m) verdund, waarna verdere verdunning alleen in de breedte optreedt.

Figuur 11a-c tonen impressies van de vorm van pluimen van verschillende brontypen en -hoogten. Driekwart van de NO_x en bijna al het NH_3 wordt uitgestoten dichtbij de grond en zal zich gedragen als gedetailleerd in Figuur 10 en vereenvoudigd weergegeven in Figuur 11c. De concentratie van de het gas is hoog vlak bij de bron, en het gas verspreidt zich onder invloed van turbulentie door de menglaag. De hoogte van de menglaag bepaalt in grote mate de resulterende concentratie op enige afstand. Bij een ondiepe menglaag zal de resulterende concentratie hoger zijn op grotere afstand dan wanneer de menglaag hoger is. De windsnelheid bepaalt mede hoe snel de verdunning plaatsvindt. Bij een hogere windsnelheid wordt de emissie over een groter volume lucht verdeeld en wordt de concentratie lager.



Figuur 11. Schematische weergave van pluimen van verschillende hoogtes en hoe deze zich verspreiden onder invloed van de turbulentie in de atmosferische menglaag. Bron: TNO

Een kwart van de NO_x -emissies en industriële NH_3 -emissies vindt plaats uit hoge bronnen. Voor een hoge bron die binnen de menglaag emitteert geldt dat het enige tijd duurt voordat de pluim (op een gegeven afstand van de bron) het oppervlak bereikt, zie Figuur 11b. Als vuistregel geldt dat het 10 minuten duurt voor stijgende lucht om van de onder- naar de bovenkant van de menglaag (of andersom voor dalende lucht) te geraken. Daarmee duurt het typisch 20 minuten om een pluim over de hele diepte van de menglaag te verdunnen. Bij een windsnelheid van 5-15 km/u komt dat overeen met een afstand van 2-5 km tot de bron. De invloed van de uitstoothoogte binnen de menglaag is op grotere afstanden dus nihil. Let wel dat de verdunning in het horizontale vlak en dus het transport gewoon verder gaat.

Wanneer de emissie effectief boven de menglaag plaatsvindt, zoals de hoge bron in Figuur 11a, dan kan deze pluim doorgaans grote afstanden afleggen alvorens de stikstofverbindingen verwijderd worden. De stabiele gelaagdheid boven de menglaag zorgt er voor dat een pluim relatief smal blijft en er het grootste deel van de tijd geen menging terug

naar de menglaag plaatsvindt. De inversie vormt een barrière. De transportafstand wordt vergroot doordat het vaak veel harder waait boven de menglaag dan erbinnen. Om een indruk te geven, het duurt gemiddeld twee weken om het noordelijk halfrond op onze breedtegraad rond te gaan in de vrije troposfeer. Daarbij bevinden regenwolken zich vaak aan de top van de menglaag wat betekent dat stikstofverbindingen die in de vrije troposfeer terecht zijn gekomen minder snel uitregenen. De stoffen kunnen terugkeren in de menglaag en naar het oppervlak door mengprocessen bij warmte- en koudefronten, bergen en (onweers-)buien. Het duurt dan ook lang voordat stikstofverbindingen die boven de menglaag zijn uitgestoten in contact komen met het oppervlak of een regenbui. In de tussentijd kunnen ze honderden tot duizenden kilometers afleggen. De consequentie is dat emissies in Nederland boven de menglaag veelal in het buitenland gedeponeerd worden. Dit is bijvoorbeeld ook de reden waarom de emissies van vliegverkeer boven 3000 voet (= 914 m, ongeveer de gemiddelde menglaaghoogte) niet meegenomen worden in berekeningen op lokaal of nationaal niveau.

4.4 Metingen van individuele pluimen

Ammoniak (NH_3)

Aan de hand van snelle en precieze metingen is het mogelijk om met mobiele metingen pluimen op te sporen of op een vaste locatie te detecteren wanneer de pluim het meetpunt bereikt. De mogelijkheid om een pluim te detecteren op een bepaalde afstand van de bron is afhankelijk van verschillende factoren:

1. De sterkte van de emissie. De concentratie in een pluim is exact evenredig met de bronsterkte. Het is dus gemakkelijker een grote bron te detecteren dan een kleine.
2. De meetgevoeligheid van de apparatuur. Signalen die binnen de onzekerheid ('ruis') van het meetinstrument vallen, kunnen niet aan een bron worden toegewezen.
3. De concentratie van de pluim. Deze moet hoger zijn dan de variatie in de achtergrondconcentratie.
4. De weersomstandigheden. Pluimen die minder verdunnen, kunnen eerder detecteerbaar zijn.
5. De dichtheid van verschillende bronnen. Pluimen van geïsoleerde bronnen zijn makkelijker te karakteriseren, dan die van overlappende pluimen in een gebied met veel bronnen.

In de praktijk wordt vaak gewerkt met passieve metingen, welke typisch gebruikt worden om gemiddelde concentratiewaarden over 2 tot 4 weken te bepalen. De consequentie is dat een signaal van een enkele pluim sterk wordt uitgesmeerd. Op een vast meetpunt met tweewekelijkse metingen kan het bijvoorbeeld zijn dat een meetapparaat slechts een paar uur in de pluim van een nabijgelegen bron staat. Stel dat van het totaal aantal uren dat twee weken beslaat, dat zijn 336 uren, de variatie in de windrichting zo was dat een pluim met $100 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_3$ slechts tien uur het meetpunt bereikt. Een snel instrument zou gedurende die tien uur $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ meten, en gedurende de resterende 326 uur een gemiddelde achtergrondconcentratie van $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Met een passieve meting wordt in dit geval een gemiddelde over twee weken van $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bepaald. Het signaal van de bron is dus 100 maal kleiner dan met uurlijkse metingen en het is maar de vraag of deze bijdrage statistisch onderscheiden kan worden van de variatie in de achtergrondconcentratie. Daarbij is wel op te merken dat de kans dat de pluim een stationair meetpunt raakt afneemt met de afstand van het meetpunt tot de bron (de omtrek van de cirkel wordt steeds groter).

Er zijn nog weinig mobiele metingen aan pluimen van NH_3 beschikbaar, omdat deze metingen door verschillende factoren bemoeilijkt worden. Ten eerste is ammoniak moeilijk te meten en zijn de traditionele nat-chemische methoden niet snel genoeg en te fragiel om te gebruiken

voor mobiele metingen. Dit nadeel is niet aanwezig bij optische meetinstrumenten, waarvan de ontwikkeling de laatste jaren zeer snel gegaan is. Met deze precieze en snelle optische instrumenten zijn metingen op bewegende voertuigen en vliegtuigen mogelijk geworden.

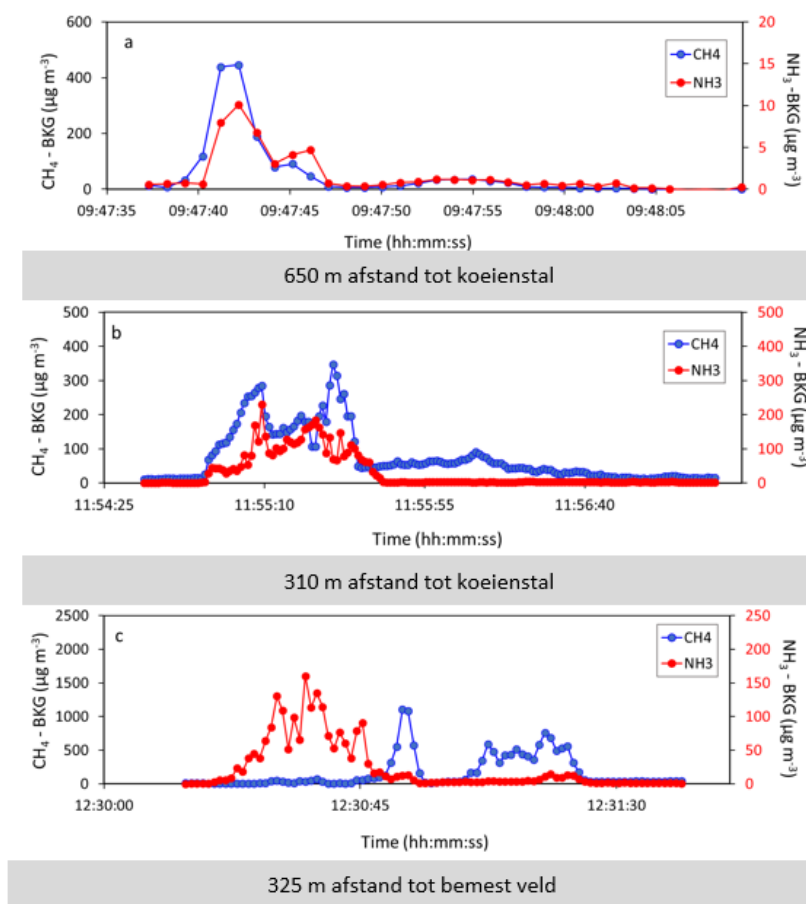
In 2023 zijn voor het eerst mobiele metingen gedaan aan pluimen van NH_3 vanuit landbouwbronnen met de meetwagen van TNO. Er is een route gemaakt om de Veluwe en Figuur 12 geeft de gemeten ammoniakconcentraties op een klein deel van de route weer. Op de bewuste meetdag was de windrichting zuidwest. De metingen laten om de zoveel tijd sterke verhogingen in de gemeten concentraties zien. De meetwagen meet dan een doorsnede van de pluimen dichtbij de grond. De ammoniakverdeling in een gebied bestaat dus uit een achtergrondconcentratie, ook wel populair ‘de deken’ genoemd, met daar bovenop de verhogingen door pluimen uit individuele bronnen (stal, opslag of veld). Door rekening te houden met de windrichting is het voor veel van de pieken mogelijk om de bijbehorende bron aan te wijzen. Het nauwkeurig terugrekenen van de bijbehorende emissie is nog in de onderzoeksfase. In Figuur 13 worden drie gemeten pluimen weergegeven, waarbij naast ammoniak ook de methaanconcentratie is opgegeven. Methaan komt vooral van rundvee, en is niet aanwezig in emissies van bemeste velden of in pluimen van pluimveehouderijen. Het kan dus gebruikt worden om de bron beter te duiden. De drie voorbeelden laten zien dat er voor de verschillende bronnen concentraties van circa $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ op meer dan 300 meter afstand van de bron gemeten worden, terwijl bij een andere, kleinere bron een signaal van ongeveer $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ op 650 m gedetecteerd kan worden. Op deze rit werden tientallen bronnen op deze wijze geïdentificeerd. Met signalen van meer dan $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ op 300 m valt in te schatten dat deze bronnen ook op enkele kilometers te detecteren moeten zijn. Lopende metingen op station Loobos laten variaties in gemeten ammoniakconcentraties zien van tientallen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ op minuten basis, terwijl dit station op meer dan een kilometer van de dichtstbijzijnde bron ligt.



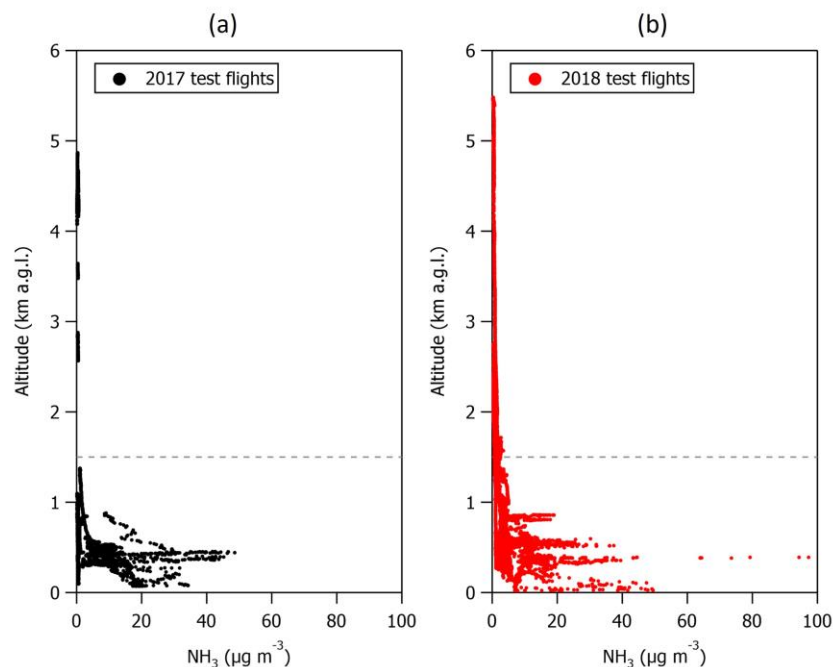
Figuur 12. Weergave van gemeten NH_3 -concentraties op een route in Gelderland in 2023. Bron: TNO

Recent zijn er ook vliegtuigmetingen uitgevoerd in de Verenigde Staten, die het beeld van de verspreiding van ammoniak in de menlaag tonen. In Figuur 14 zijn de gemeten ammoniakconcentraties gedurende een aantal vluchten weergegeven als functie van de vlieghoogte. Aangezien de vlieghoogte werd gevarieerd heeft elke punt in de figuur dus een unieke locatie. De gemeten NH_3 -concentraties uitgezet op de x-as tonen uitslagen van tientallen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wanneer het vliegtuig door pluimen vloog. De achtergrondconcentratie was gedurende de

vluchten maar enkele $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De hoogte van menglaag is aangegeven met een grijze stippellijn. Deze meetgegevens illustreren dus ook dat ammoniak voornamelijk in de menglaag te vinden is. De concentraties boven de menglaag zijn zeer laag. De gemeten concentraties op lage hoogte tijdens het opstijgen en landen, tonen de aanwezigheid van boerderijen in nabijheid van het vliegveld. Verticale profielen van NO_2 tonen eenzelfde patroon van hoge concentraties in de menglaag, en lage concentraties daarboven.

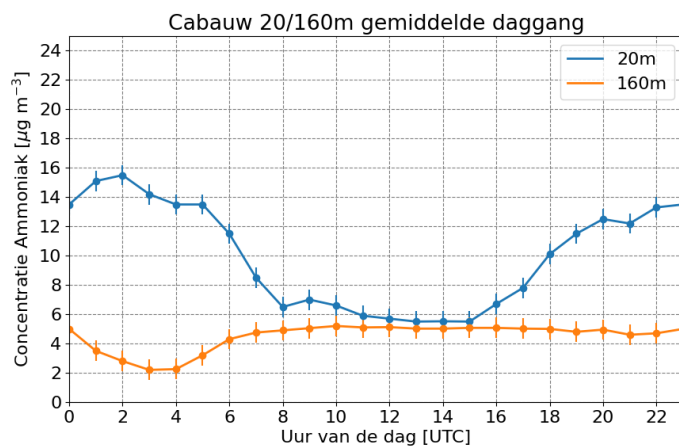


Figuur 13. Deze figuur toont gemeten concentraties van NH_3 gemeten in de pluimen van runveehouderijen op een afstand van 650m (a) en 310 m (b) en van een bemest veld op een afstand van 325 meter (c). Bron: TNO



Figuur 14. Vliegtuigmetingen in Colorado (USA) tonen de verticale profielen van van NH_3 (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) tijdens a) twee vluchten in 2017 en b) twee vluchten in 2018. De grijze stippellijn toont de geschatte hoogte van de menglaag ten tijde van de metingen. Bron: Pollack et al., 2019

Om de rol van de menglaag verder te illustreren laten we de resultaten van een meetcampagne op de meettoren van Cabauw zien, waarbij gedurende een zomer de ammoniakconcentraties op 20 en op 160 meter hoogte zijn gemeten. In Figuur 15 wordt de gemiddelde dagelijkse gang in de ammoniakconcentratie getoond. De rol van de menglaag is duidelijk te herkennen in het verschil tussen de metingen op de twee hoogten. Overdag is de menglaag het diepst. De hele toren staat dan in de menglaag en de concentraties op beide hoogtes zijn vrijwel gelijk. Aan het begin van de avond stort de menglaag in en raken de luchtlagen op de twee meethoogten ontkoppeld. De continue emissies aan de grond laten de concentraties op 20 m stijgen. Deze geraken niet op 160 m hoogte, waardoor een groot concentratieverschil ontstaat. Wanneer na zonsopkomst de menglaag weer dieper wordt, komen de gemeten concentraties weer bij elkaar wanneer de hele toren zich weer in de menglaag bevindt.

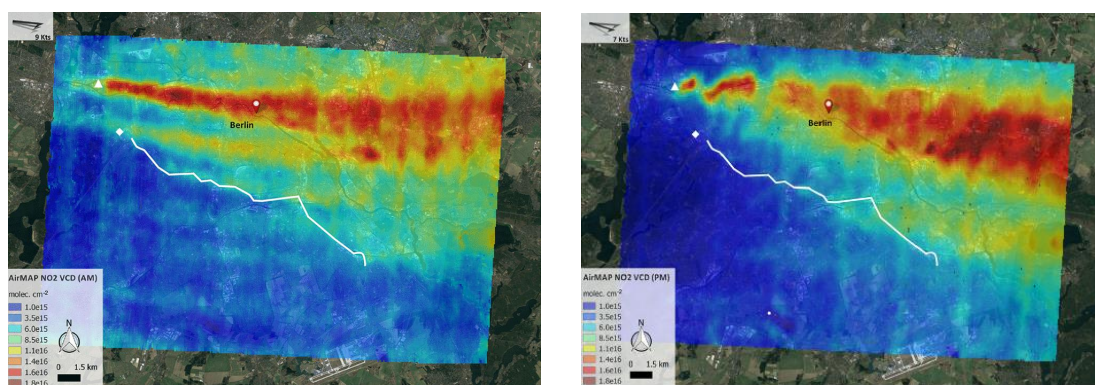


Figuur 15. De gemiddelde dagelijkse gang in gemeten NH_3 concentraties over een periode van mei tot oktober op de meetlocatie Cabauw. Bron: Dammers, 2017

Stikstofdioxide (NO_2)

Er bestaat een uitgebreid portfolio aan metingen van pluimen van NO_2 . Ten eerste zijn puntbronnen van NO_2 vaak ontzettend groot en makkelijk te detecteren. Hierbij kan bijvoorbeeld worden gedacht aan de emissies van een energiecentrale. Ten tweede is er veel aandacht geweest voor verspreiding rond wegen, omdat luchtkwaliteitsnormen lokaal werden overschreden. Ten derde is er internationaal gezien veel interesse in het meten van NO_2 , omdat het een cruciaal gas voor de ozonproblematiek en NO_x gezien wordt als een indicator voor verbrandingsemissies van CO_2 . Ten vierde zijn er voor de specifieke chemische eigenschappen van dit gas nauwkeurige, specifieke en snelle meettechnieken beschikbaar. Pluimen van NO_2 worden over heel de wereld vaak gemeten met ‘remote sensing’-technieken, ofwel, technieken waarbij de hoeveelheid NO_2 vanaf een afstand gemeten wordt. Zo bestaan er veel vliegtuigcampagnes die metingen van de totale hoeveelheid NO_2 onder het vliegtuig verrichten, waarbij op enkele kilometers hoogte gevlogen wordt. Zo kunnen opnames gemaakt worden met een veel hogere ruimtelijke resolutie dan met satellietmetingen mogelijk zijn.

Figuur 16 toont een voorbeeld van een resultaat van een vliegtuigcampagne met remote sensing technieken. De figuur toont de gemeten hoeveelheid NO_2 in de onderste 3 kilometer boven Berlijn in de lente van 2016. De grootste pluim komt uit een grote kolencentrale in het westen van de stad. Deze metingen illustreren mooi het breder worden van de pluim met afstand tot de bron. Wanneer de pluim in oostelijke richting de binnenstad bereikt, wordt deze ook gemengd met stedelijke emissies, zoals die van verkeer, hetgeen een verhogend effect heeft op de hoeveelheid NO_2 in de kolom. In de ochtend (links) is menglaag nog ondiep, waardoor de pluim zich boven de menglaag bevindt en getransporteerd wordt in een rechte lijn vanaf de bron. In de middag (rechts) is de menglaag verder ontwikkeld en bevindt de pluim zich erin, waardoor deze zich horizontaal en verticaal sneller verspreidt en meandert. De figuur toont een verspreiding van de pluim die zichtbaar is tot zeker 30 kilometer, maar die verder lijkt te gaan buiten het weergegeven meetgebied. Deze studie vermeldt inderdaad nog verhoogde gemeten waarden van NO_2 op 65 kilometer afstand benedenwinds van deze bron. In de ochtend is ook een pluim van een verwarmingscentrale zichtbaar die kennelijk in de middag niet operationeel was. Satellietbeelden uit andere studies tonen aan dat NO_2 -pluimen vanuit gebieden met veel grote bronnen honderden kilometers vanaf de emissie nog hun structuur tonen in metingen.



Figuur 16. Metingen van de totale hoeveelheid NO_2 in de kolom onder een vliegtuig (in moleculen per cm^2) tijdens een ochtendvlucht (links) en middagvlucht (rechts) over Berlijn in 2016. De witte driehoek geeft de locatie van een kolencentrale weer, de lijn geeft een snelweg weer en de witte diamant geeft de locatie van een kleinere verwarmingscentrale weer. Bron: Tack et al., 2019

Uitgelicht:

De rol van metingen en modelberekeningen

Al het geëmitteerde reactief stikstof in de vorm van NH_3 en NO_x slaat uiteindelijk weer neer: het deponeren. Om inzicht te krijgen in de mate van depositie kan deze worden gemeten. Echter, het meten van de droge depositie, de directe opname in de vegetatie en de bodem, is complex en kostbaar. Er zijn om die reden bijna geen gemeten tijdreeksen beschikbaar. Natte depositie is gemakkelijk meetbaar, maar wordt slechts op een tiental punten in Nederland gemeten. Met enkel de natte depositiemetingen is het niet mogelijk de totale depositie van Nederland in kaart te brengen. Daarom worden in Nederland, en internationaal, modellen ingezet om de stikstofdepositie te berekenen.

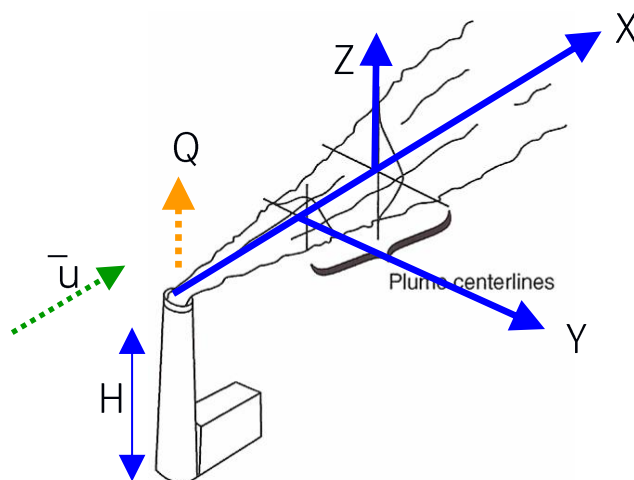
Deze modellen berekenen de droge en natte depositie van de relevante stikstofverbindingen. Dit gebeurt op basis van de best beschikbare gegevens over bronnen, emissies en hun verspreiding door de atmosfeer. Daarbij wordt rekening gehouden met de chemische omzettingen van stikstof en met het weer, zoals windkracht, windrichting, regen, etc. Beschikbare metingen worden gebruikt om de modellen te toetsen. Modellen zijn daarnaast noodzakelijk om de effecten van maatregelen en nieuwe ontwikkelingen door te rekenen. Modellen stellen ons in staat te begrijpen welke emissies verantwoordelijk zijn voor welke deposities. Op deze manier vullen metingen en modellen elkaar aan.

4.5 Theoretisch modelleren van een pluim

Om een pluim kwantitatief te beschrijven, zijn modellen ontwikkeld die de concentratie van een verontreiniging in een pluim berekenen als functie van de afstand tot de bron. Deze modellen worden gevoed met meteorologische informatie van voorgaande jaren en emissiegegevens. Een veelgebruikte mathematische en statistische benadering om een pluim te modelleren, is het 'Gaussisch pluimmodel' en is de mathematische basis van een groot aantal verspreidingsmodellen. Ook het Nederlandse OPS-model, dat binnen het voor vergunningverlening gebruikte rekeninstrument AERIUS wordt gebruikt om de verspreiding en depositie van (nieuwe) bronnen te berekenen, is op dit model gebaseerd. Deze benadering is wereldwijd veelgebruikt, omdat het een robuuste theoretische en snelle manier is om de realiteit te benaderen, en vervolgens te vergelijken met metingen.

Het Gaussisch pluimmodel beschrijft volgens basisregels uit de statistiek een voorspelling over de uurgemiddelde verspreiding van NO_x of NH_3 . Deze basisregels zijn die van de normale verdeling, zoals omschreven door de wiskundige Gauss. De normale verdeling toont dat wanneer veel willekeurige, onafhankelijke gebeurtenissen worden herhaald, zoals het veelvuldig gooien met meerdere dobbelstenen, de kans op een specifieke uitkomst de vorm volgt van de normale verdeling. In de Gaussische pluim wordt deze normale verdeling toegepast in de horizontale en verticale richting, om de breedte en hoogte van de pluim statistisch te benaderen. In de praktijk betekent dit dat wanneer er meer turbulentie is en de luchtbewegingen groter zijn, de pluim sneller breed en diep wordt, en de concentratie per volume dus lager. Wanneer de windsnelheid hoog is en de turbulentie relatief laag, wordt de pluim juist smaller. De parameters voor de Gaussische pluim zijn veelal afgeleid uit metingen in windtunnels. De benodigde informatie over de stabiliteit van de atmosfeer wordt bepaald uit (gemeten of gemodelleerde) meteorologische gegevens en de ruwheid van het landgebruik benedenwinds van de bron.

De figuur hiernaast geeft de Gaussische pluim benadering schematisch weer. U geeft de windrichting en snelheid weer voor de bepaling van de middenlijn X . Z geeft de verticale doorsnede van de pluim aan. Dwars op de middenlijn in de richting van Y en Z bevinden zich Gaussische verdelingen die gebruikt worden in de uiteindelijke berekening van concentratie C op een receptor locatie te bepalen. Om de effectieve emissiehoogte te bepalen is informatie over de uitstoothoogte (H) nodig en moet de pluimstijging berekend worden aan de hand van de warmteinhoud (Q).



In principe berekent deze methode de pluimverspreiding van een inerte stof, dat wil zeggen, een stof die geen chemische reacties aan kan gaan in de atmosfeer. Het is dus niet mogelijk chemie of depositie expliciet mee te nemen in de berekening. Daarom wordt de verspreiding van NO_x berekend en wordt deze daarna vertaald naar de concentraties van NO en NO_2 . Dit gebeurt aan de hand van theoretische of empirische relaties. In realiteit laten chemische omzettingen en/of depositie de totale massa van het initiële gas in de pluim afnemen met afstand. Deze afname is in het Gaussisch pluimmodel alleen te verrekenen door op grotere afstand van de bron een steeds kleinere bronsterkte te gebruiken in de berekening. Deze correctie wordt brondepletie genoemd. Om een schatting van de depositie te maken, is het een gangbare praktijk om een effectieve droge depositiesnelheid toe te passen. Het vaststellen van een representatieve waarde hiervoor is echter niet eenvoudig.

4.6 Hoe ziet de concentratieverdeling over een groter gebied eruit?

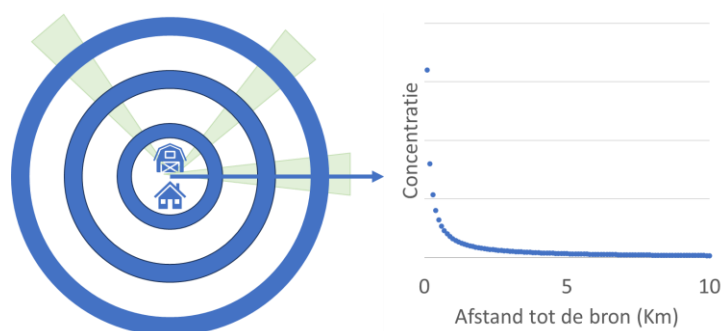
Vanuit het beeld van een enkele pluim is te verklaren hoe de concentratieverdeling over een groter gebied er grofweg jaargemiddeld uitziet. Allereerst neemt de jaargemiddelde concentratie met afstand vanaf de bron sterk af. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 17 (rechts). De depositie is binnen de eerste kilometers van de bron klein ten opzichte van de totale emissie. Wanneer we deze depositie negeren dan is de totale massa in een pluim constant. Op elke afstand kan men een cirkel om de bron trekken waardoorheen deze massa (=emissiesterkte) getransporteerd wordt. Het gemiddelde daarvan neemt af met de omtrek van die cirkel, wat een exponentieel afvallende concentratie als functie van afstand tot de bron oplevert, zoals te zien aan de rechterkant van Figuur 17. Doordat de pluim ook in de hoogte verdunt, neemt in de eerste kilometers de jaargemiddelde concentratie aan de grond nog sneller af dan op basis van de omtrek alleen.

Wanneer de wind over het jaar even vaak uit alle richtingen zou waaien, zou de gemiddelde concentratie op een given afstand over de hele omtrek gelijk zijn en daarmee in alle richtingen gelijk afnemen. Op een kaart zou dat resulteren in cirkelvormige isolijnen. Isolijnen zijn hoogtelijnen met een gelijke concentratie. In werkelijkheid komen bepaalde windrichtingen vaker voor dan andere. Hierdoor zijn de isolijnen om de bron in realiteit niet rond, maar

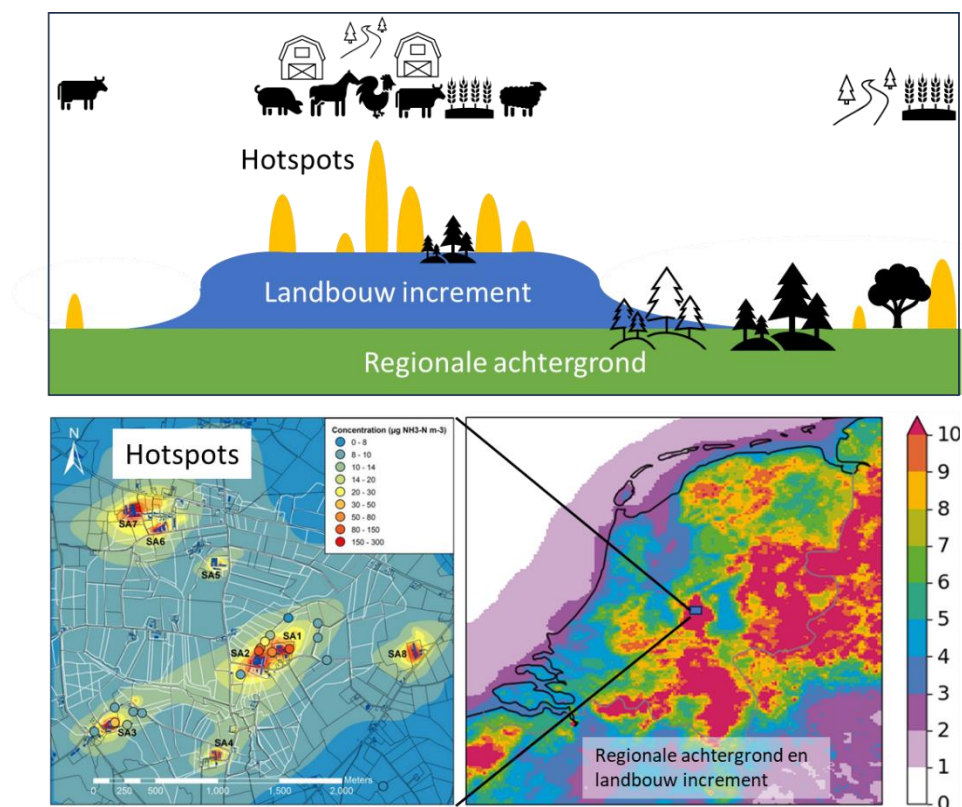
ellipsvormig. Deze ellipsen zijn herkenbaar in de concentratieverdelingen rondom elke stal in Figuur 18 (linksonder). De sterk verhoogde concentraties nabij de bron zijn waarneembaar als hotspots. Wanneer in een gebied een grote groep bronnen ligt, tellen de exponentieel afnemende concentratieverdelingen van de individuele bronnen op tot een totaal. Door de som van de bijdragen van de bronnen zal de gemiddelde concentratie tussen de bronnen hoger worden dan in het gebied daarbuiten. Vanaf de rand van het brongebied nemen de concentratiebijdragen van alle bronnen met afstand af tot het brongebied af. Dit is vaak zichtbaar bij grote natuurgebieden waarin nauwelijks bronnen van stikstofverbindingen zijn, zoals in de Veluwe. Dit is te zien in de afnemende jaargemiddelde concentratie van NH_3 rondom dit natuurgebied (Figuur 18 rechtsonder). Het afnemen van de concentraties van NO , NO_2 en NH_3 wordt verder versterkt door depositie en chemische omzettingen (zie volgende hoofdstukken). Deze regionale achtergrond is de basis waarboven de impact van de gecombineerde bronnen van het volgende brongebied uitsteken. Hoe ver de gebiedsgemiddelde concentratie van de gecombineerde bronnen er in het volgende gebied erbovenuit steken en dus hoe groot het increment is, is afhankelijk van de emissiesterkte in het gebied.

De concentratieverdeling kan dus gezien worden als een regionale achtergrondconcentratie met daarboven de bijdrage van (alle bronnen in) een brongebied, het increment genoemd, en daarboven de bijdragen per individuele bron ofwel 'hotspots', zoals geïllustreerd in Figuur 18 (top). Dit plaatje is geldig voor zowel stikstofoxiden als ammoniak, waarbij de locaties van de brongebieden in Nederland natuurlijk anders zijn (zie Figuur 22). Daarbij zijn er voor NO_x ook lijnbronnen aanwezig, zoals een snelweg, welke gezien kan worden als een rij van puntbronnen. De som van de regionale achtergrond en het increment van hele brongebied wordt populair wel de 'deken' genoemd. In de praktijk is deze deken dus variabel, zowel jaargemiddeld over het land als van dag tot dag.

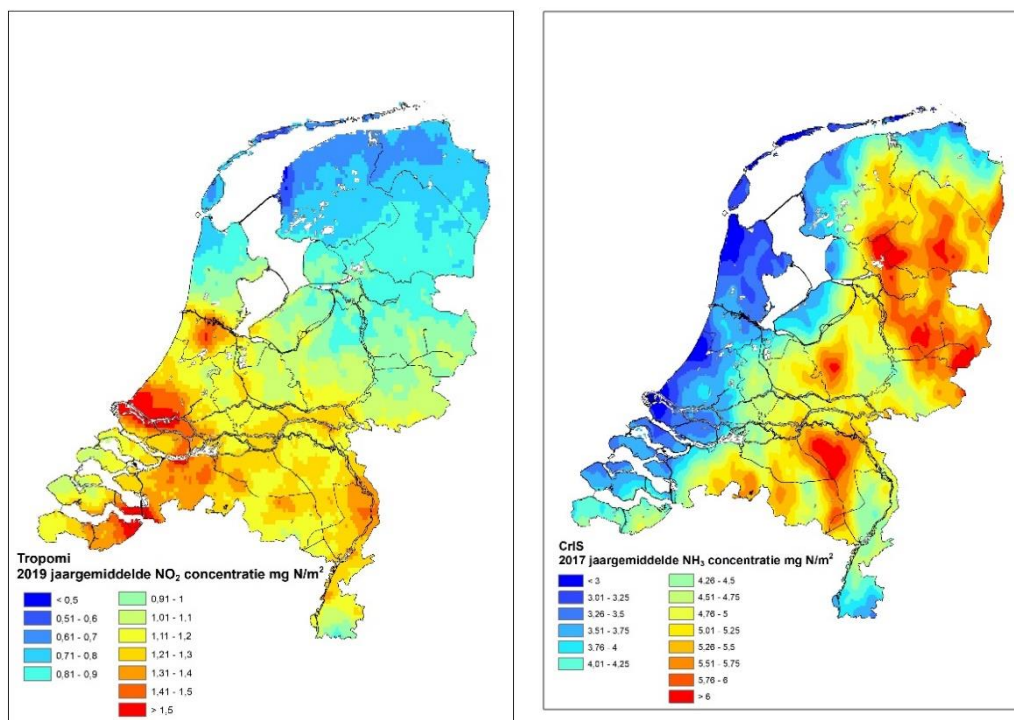
Stikstofdioxide (NO_2) en ammoniak (NH_3) worden beide waargenomen vanuit de ruimte. Satellieten geven dagelijkse informatie voor heel Nederland met een ruimtelijke resolutie van ongeveer 5 km tot 10 km. Daarmee geven deze satellietgegevens inzicht in de regionale achtergrond en de brongebieden van deze verbindingen. Figuur 19 illustreert a.d.h.v. van deze satellietgegevens dat de brongebieden voor ammoniak en stikstofoxiden van elkaar verschillen. Waar de emissies van stikstofoxiden het grootst zijn in urbane en geïndustrialiseerde gebieden, bv in de Randstad, zijn de emissies van ammoniak het hoogst in de gebieden met intensieve veehouderij, zoals de Peel en de Gelderse Vallei.



Figuur 17. Illustratie van het oppervlak van een cirkel op verschillende afstanden tot de bron en het effect van het oplopende oppervlak op de concentratie als functie van afstand tot de bron. Bron: TNO



Figuur 18. Schematische weergave van de opbouw van een concentratieverdeling in een gebied op basis van bijdragen van de regionale achtergrond, een increment door een brongebied als geheel en de bijdragen van individuele bronnen. Bron: TNO en INRAE.



Figuur 19. TROPOMI NO₂-jaargemiddelde (links) en CrIS NH₃-jaargemiddelde boven Nederland. Bron: TROPOMI NO₂ (KNMI, ESA) en CrIS NH₃ (TNO, Environment and Climate Change Canada).

5 Chemische omzettingen

Na emissie van NH_3 , NO en NO_2 en tijdens de verspreiding van deze verbindingen vinden er in de lucht chemische omzettingen plaats. De verbindingen die gevormd worden noemen we secundaire verbindingen, waarbij de term primaire verbindingen refereert naar de stoffen die aan de bron uitgestoten worden. De belangrijkste omzettingen van stikstofoxiden in de atmosfeer na emissie laat zich in vier stappen beschrijven:

1. De snelle omzetting van NO naar NO_2 direct na emissie door reactie met ozon;
2. De instelling van het fotochemisch evenwicht tussen NO , NO_2 en O_3 ;
3. De omzetting naar salpeterzuur (HNO_3) en kleine hoeveelheden van reservoirstoffen;
4. De formatie van nitraat (NO_3^-) in fijnstof.

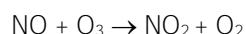
Voor ammoniak is alleen de omzetting naar ammonium in fijnstof van belang waarbij naast salpeterzuur ook zwavelzuur (H_2SO_4) een rol speelt. Hieronder geven we een overzicht van de belangrijkste omzettingen voor stikstofoxiden en ammoniak.

5.1 Omzettingen van stikstofoxiden

In deze sectie beschrijven we de eerste drie stappen van omzetting van stikstofoxiden in de atmosfeer na emissie tot de vorming van salpeterzuur (HNO_3).

Ozontitratie

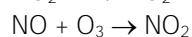
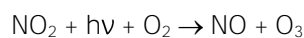
De emissie van stikstofoxiden vindt voor het overgrote deel (~97%) plaats in de vorm van stikstofmonoxide (NO). Alleen voor dieselverkeer ligt dit percentage lager (75-80%), en wordt dus een behoorlijk deel direct als stikstofdioxide (NO_2) uitgestoten. Wanneer NO wordt uitgestoten reageert het in de pluim vrijwel direct met de aanwezige ozon (O_3) tot NO_2 . Dit proces wordt ozontitratie genoemd en vindt altijd plaats.



Door deze snelle reactie worden er in grote delen van het jaar lage concentraties van NO gemeten. Zolang er ozon beschikbaar is en door de mengingsprocessen aangevoerd wordt vindt deze snelle omzetting plaats. Echter, bij stabiele situaties (in de winter of de nacht) kan het voorkomen dat alle beschikbare ozon in de ondiepe menglaag weg reageert. Als gevolg vindt dan geen chemische omzetting meer plaats van NO naar NO_2 . Alleen in die omstandigheden worden hoge NO -concentraties van tientallen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten. Direct bij de bron, bijvoorbeeld aan een drukke weg tussen bebouwing, treedt deze situatie vaker op. Over het algemeen wordt de uitgestoten NO echter snel omgezet in NO_2 .

Fotochemisch evenwicht

Benedenwinds van bronnen valt NO_2 onder invloed van zonlicht ($h\nu$) langzaam uit elkaar, waarbij NO en O_3 gevormd worden. Het gevormde NO reageert weer snel met ozon terug naar NO_2 . Er ontstaat overdag een cyclus tussen de vorming van NO en NO_2 :

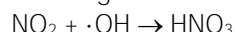


Doordat deze stoffen constant in elkaar omgezet worden is er overdag altijd een beetje NO aanwezig in de achtergrond, met een maximum overdag wanneer de straling van de zon piekt. Deze cyclus wordt ook wel aangeduid als het fotochemisch evenwicht en speelt een centrale rol in de chemie van de atmosfeer.

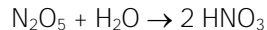
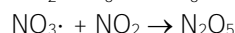
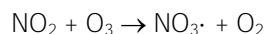
Omzetting naar HNO₃

Aangezien NO niet en NO₂ slecht oplosbaar in water is, leveren droge en natte depositie een relatief kleine bijdrage (~20%) aan de verwijdering van deze primaire verbindingen uit de atmosfeer. Het belangrijkste proces (~80%) waarmee NO_x in de atmosfeer verloren gaat is chemische omzetting, meestal door de vorming van salpeterzuur (HNO₃). De oxidatie van NO₂ tot salpeterzuur verloopt via verschillende chemische routes.

Overdag is de belangrijkste route de reactie van NO₂ met het OH-radicaal:



OH is een radicaal, wat inhoudt dat het een vrij elektron heeft en erg reactief is. Aangezien het OH-radicaal met veel gassen snel reageert, is de levensduur ervan in de atmosfeer ongeveer een seconde. Onder invloed van zonlicht wordt het OH radicaal continu gevormd. Deze formatie valt stil als het donker is, waardoor het beschikbare OH weg reageert en de concentratie van OH 's nachts nul wordt. In de nacht wordt HNO₃ dan ook heel anders gevormd dan overdag. In het donker is het reactiemechanisme via de distikstofpentaoxide (N₂O₅) belangrijk. Deze route omvat de volgende stappen:



De formatie van HNO₃ via dit reactiemechanisme vindt alleen 's nachts plaats, omdat de betrokken tussenproducten (het NO₃-radicaal en N₂O₅) beide direct uiteenvallen onder invloed van zonlicht.

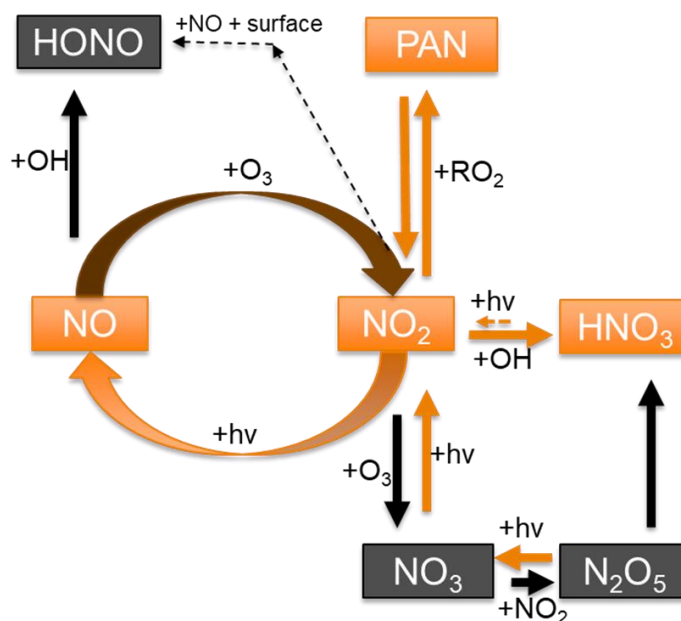
Voor de vorming van HNO₃ tonen eerdere modelstudies aan dat in Nederland in de zomer het mechanisme dat overdag plaatsvindt dominant is, terwijl in de herfst, winter en voorjaar het mechanisme zoals gedurende de nacht domineert. De halfwaardetijd van NO₂ in de atmosfeer varieert tussen de 2 en 12 uur, met een typische waarde van 4 uur. Dit betekent dat 15-30% per uur wordt omgezet naar HNO₃. Een heel klein deel van HNO₃ kan overdag door fotolyse, het uiteenvallen van moleculen onder invloed van zonlicht, worden omgezet in NO₂. De reactie is echter zo traag, dat veruit het meeste HNO₃ wordt verwijderd door natte en droge depositie of wordt omgezet in nitraat (NO₃⁻), als onderdeel van fijnstof.

Omzetting naar reservoirstoffen PAN en HONO

Hoewel het grootste deel van NO_x reageert naar salpeterzuur, wordt een klein deel ook opgeslagen in peroxy-acetyl-nitraat (PAN) en salpeterigzuur (HNO₂, ook aangegeven als HONO). Deze verbindingen worden aangeduid als 'reservoirs': ze hebben namelijk, in tegenstelling tot HNO₃, een vrij lange levensduur. De levensduur van PAN is sterk afhankelijk van de temperatuur. Bij hogere temperaturen kan dit een levensduur zijn van dagen, maar bij lage temperaturen kan de levensduur oplopen tot meerdere maanden. Daarom kan PAN zeer grote afstanden afleggen. Deze reservoirstoffen vallen uiteindelijk op grote afstand van de bron weer uiteen, waarbij NO_x weer vrijkomt. Vervolgens wordt NO_x volgens het eerder beschreven proces weer tot HNO₃ geoxideerd en in die vorm verwijderd door depositie of omgezet naar nitraat in fijnstof. De kennis omtrent de vorming en depositie van HONO is veel minder en zeer onzeker.

Overzicht chemie

Figuur 20 geeft een vereenvoudigd overzicht van de chemie van stikstofoxiden.

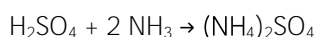


Figuur 20. Een vereenvoudigd overzicht van de chemische omzettingen van stikstofoxiden. Processen die overdag plaatsvinden zijn in oranje weergegeven. Hv betekent zonnestraling. Bron: TNO

5.2 Omzetting naar fijnstof uit NH_3 en NO_y

De chemische omzetting die relevant is voor ammoniak (NH_3) is de vorming van ammonium (NH_4^+) in fijnstof. NH_3 is de belangrijkste base in de atmosfeer. Wanneer een base in contact komt met een zuur, vormen deze samen een zout. NH_3 als base reageert in atmosferische context voornamelijk met zwavelzuur (H_2SO_4) en salpeterzuur (HNO_3). Hierbij worden twee verschillende ammoniumzouten in fijnstof gevormd, respectievelijk ammoniumsulfaat en ammoniumnitraat. Deze reacties verwijderen dus ammoniak uit de gasfase. De gevormde ammoniumzouten verspreiden zich verder als onderdeel van fijnstof door de atmosfeer en worden ook als zodanig verwijderd. Hieronder volgt een korte verdieping op de vorming van deze twee ammoniumzouten.

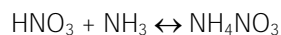
Ammoniumsulfaat vormt door reactie van ammoniak met zwavelzuur (H_2SO_4). H_2SO_4 is een reactieproduct van zwaveldioxide (SO_2) dat vrijkomt bij verbranding van zwavelhoudende brandstoffen zoals kolen en zware stookolie. Het zuur kent een heel lage dampdruk, waardoor het na formatie direct condenseert naar fijnstof. H_2SO_4 wordt dus nooit in de gasfase gemeten. Aangezien H_2SO_4 een zogeheten sterk zuur is, wordt deze door NH_3 direct geneutraliseerd tot ammoniumsulfaat: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Er zijn twee moleculen NH_3 nodig om een molecuul H_2SO_4 te neutraliseren:



De fractie ammoniak die naar ammoniumsulfaat wordt omgezet wordt dus bepaald door de concentratie van het benodigde H_2SO_4 . Nadat erkend is dat zwaveldioxide sterk tot de problematiek van verzuring in Europa bijdroeg, zijn de emissies van deze stof sinds de jaren

tachtig van de vorige eeuw door succesvol beleid met meer dan 90% gedaald. Het belang van dit proces tot fijnstof vorming is daardoor ook enorm afgenomen.

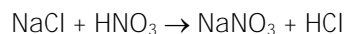
De tweede reactie die tot een ammoniumzout in fijnstof leidt is de reactie van salpeterzuur met ammoniak tot ammoniumnitraat: NH_4NO_3 . De bijbehorende reactievergelijking is:



In tegenstelling tot ammoniumsulfaat is ammoniumnitraat semi-vluchtig, waarbij een evenwicht zal worden bewaard met de gasvormige tegenhangers. Dit is belangrijk om de variatie in de concentraties van deze stof te begrijpen. De vorming van ammoniumnitraat is effectief bij lage temperaturen, terwijl de dampdruk bij zomerse temperaturen te hoog is voor een efficiënte formatie (zie tekstbox). Bij lage temperaturen is ammoniumnitraat stabiel en wordt de vorming beperkt door de beschikbaarheid van HNO_3 of NH_3 . In Nederland zijn de concentraties van HNO_3 normaliter een stuk lager dan die van NH_3 . Dit betekent dat HNO_3 in de herfst, winter en het voorjaar snel omgezet wordt naar fijnstof en daarmee een deel van de NH_3 uit de gasfase bindt. In de zomer gebeurt dit veel minder efficiënt door de hoge temperaturen overdag.

De omzettingssnelheid van NH_3 naar NH_4^+ in fijnstof hangt dus af van de snelheid waarmee H_2SO_4 en HNO_3 gevormd worden en van de temperatuur die bepaalt hoeveel van het HNO_3 verder reageert naar fijnstof. Uit berekeningen met de modellen OPS en LOTOS-EUROS komen omzettingssnelheden die gemiddeld over Nederland rond de 7% per uur zijn. De procentuele omzetting is lager dan gemiddeld in de gebieden met intensieve veehouderij omdat dat niet de regio's zijn met veel NO_x of SO_2 emissies en dus niet de regio's met de grootste productie van de zuren. Daarnaast zijn de concentraties van NH_3 daar het hoogst, wat een lagere procentuele omzettingssnelheid oplevert. In stedelijke gebieden met weinig NH_3 en grote bronnen van NO_x en SO_2 , zoals in de Randstad, zijn de omzettingssnelheden hoger dan gemiddeld. Binnen het jaar verschillen de omzettingssnelheden ook. Deze zijn het hoogste in de winter, wanneer de emissies van ammoniak relatief laag zijn en die van NO_x en SO_2 groter dan gemiddeld zijn. Lagere waarden worden voor het voorjaar (door grote bijdrage mestaanwending) en de zomer berekend (omdat ammoniumnitraat niet erg stabiel is).

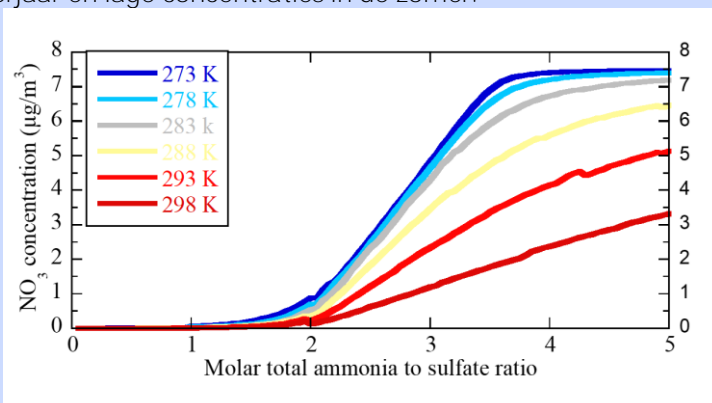
Condensatie van ammoniumsulfaat en ammoniumnitraat op reeds bestaande aerosol of fijnstof vindt plaats waar het grootste oppervlak beschikbaar is, namelijk op de kleinste deeltjes. Deze ammoniumzouten worden daarom voornamelijk gevonden in de fijne fijnstoffractie ($\text{PM}_{2.5}$). Er is echter ook een reactie-pad dat leidt tot natriumnitraat in de grove fijnstoffractie. Zeezout werkt als een put voor salpeterzuur (en ver op zee ook voor zwavelzuur). Bij een reactie met salpeterzuur komt HCl vrij:



In tegenstelling tot ammoniumnitraat is natriumnitraat een niet-vluchtige verbinding. De reactie van salpeterzuur met zeezout is daarom onomkeerbaar. Het grootste deel van de zeezoutmassa en oppervlak, en dus ook het resulterende nitraat, bevindt zich in de grove fijnstoffractie. Een soortgelijke reactie kan ook met bodemstof plaatsvinden. De reacties van salpeterzuur kunnen dus leiden tot nitraat in zowel de fijne als grove fijnstoffractie, waar het geassocieerd is met respectievelijk ammonium, en zeezout en stof. Dit kan leiden tot een seizoensgebonden variatie in de grootte van het nitraat, waarbij fijn ammoniumnitraat overheerst in de winter en grof nitraat in de zomer, zoals werd waargenomen in Spanje.

Uitgelicht: ammoniumnitraat

In fijnstof, dat vooral bestaat uit kleine vaste deeltjes maar deels ook uit kleine druppeltjes, is ammoniumnitraat opgelost in een mengsel van componenten, waaronder ammoniumsulfaat. De oplossing van salpeterzuur en ammoniak in dergelijke sterk geconcentreerde oplossingen is sterk afhankelijk van de samenstelling, relatieve vochtigheid en temperatuur. Salpeterzuur zal bijvoorbeeld nauwelijks oplossen in een oplossing van zwavelzuur. Alleen wanneer ammoniak het zwavelzuur geneutraliseerd heeft, kan salpeterzuur oplossen in het fijnstof. Daarom wordt ammoniumnitraat alleen efficiënt gevormd als de verhouding tussen ammoniak en sulfaat groter is dan 2, d.w.z. als al het zwavelzuur omgezet is naar ammoniumsulfaat. Dit gedrag van ammoniumnitraat wordt geïllustreerd in Figuur 21, waar de hoeveelheid nitraat in een aerosol wordt weergegeven als functie van de temperatuur en de beschikbaarheid van ammoniak. De resultaten zijn berekend met een thermodynamische evenwichtsmodule. Wanneer de ratio op de x-as groter dan 2 is wordt effectief ammonium nitraat gevormd vooral bij temperaturen lager dan 20 graden Celsius. Bij hoge temperaturen, d.w.z. overdag in de zomer, is er veel meer ammoniak nodig om tot een bepaalde ammoniumnitraatconcentratie te komen dan in de winter. Daarom vertonen de ammoniumnitraatconcentraties in de meeste regio's, waaronder Nederland, een sterke seizoensgebonden cyclus, met hoge concentraties in herfst, winter en voorjaar en lage concentraties in de zomer.



Figuur 21. Ammoniumnitraatvorming als functie van de molaire verhouding tussen de totale beschikbare ammoniak en sulfaat bij verschillende temperaturen (RH = 80%). Bron: TNO

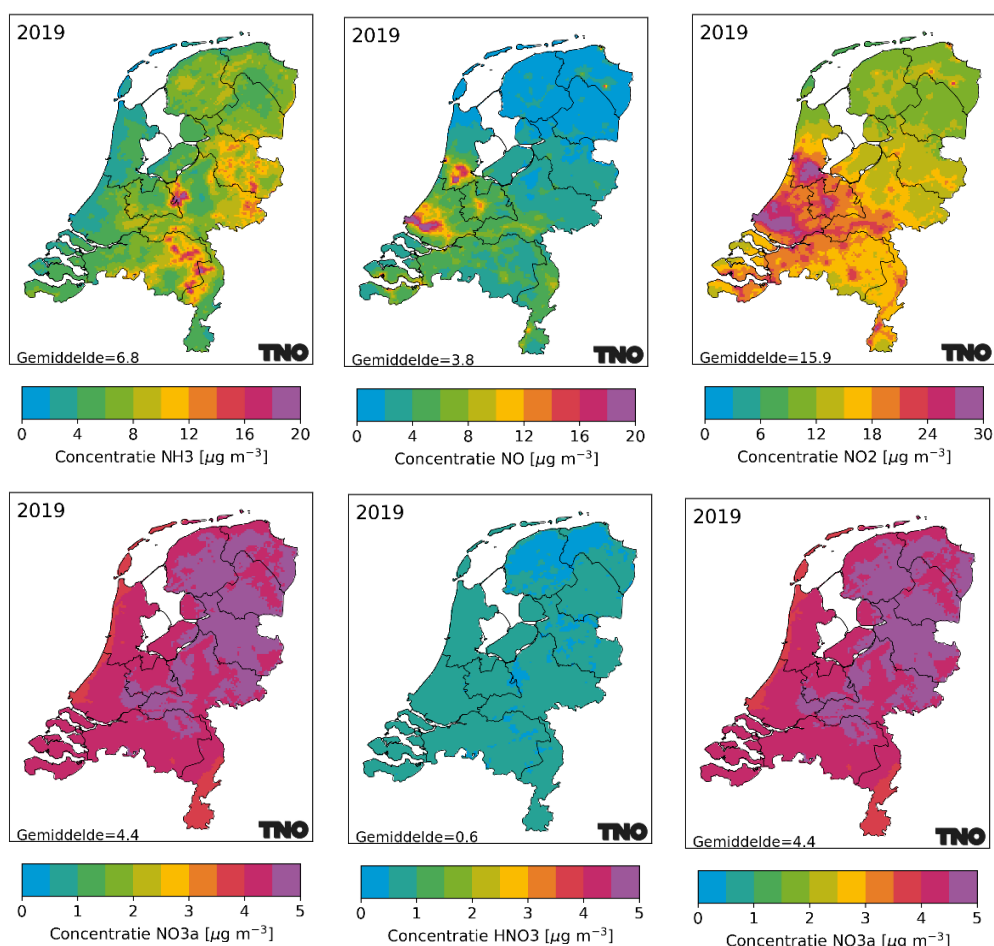
Voor genoemde effecten hebben als gevolg dat de concentraties van ammoniumnitraat niet evenredig zullen veranderen met concentratieveranderingen van de precursoren. Anders gezegd leidt een afname van 50% in de concentratie van ammoniak niet tot afname van 50% van de concentratie van ammoniumnitraat.

5.3 Ruimtelijke verdelingen van primaire en secundaire verbindingen

De chemische omzettingen van stikstofoxiden en ammoniak hebben belangrijke consequenties voor de concentratie-verdelingen over Nederland, zie Figuur 22. Deze figuur toont de met het LOTOS-EUROS model berekende jaargemiddelde concentraties voor het jaar 2019. Het model bevat de relevante procesbeschrijvingen en berekent de concentraties en depositie aan de hand van de emissies en weersgegevens van het betreffende jaar 2019. De

kaarten voor 2019 vertonen een grote mate van gelijkenis met de verdelingen voor 2016, 2017 en 2018. Na emissie wordt NO vrijwel gelijk omgezet naar NO₂. Hoge concentraties van NO zijn dan ook voorbehouden aan de brongebieden. De steden en hoofdwegen zijn duidelijk zichtbaar in de jaargemiddelde velden. De concentratieverdeling van NO₂ laat ook het typische patroon van een primaire stof met afvallende concentraties met afstand tot de brongebieden zien. Toch vallen de concentraties veel minder scherp af dan die van NO. Voor beide stoffen geldt dat de concentraties met name in de randstad relatief hoog zijn, door de sterke concentratie van verkeer, transport, industrie en woningen. De concentratiekaart voor ammoniak laat ook de sterk afvallende concentratie weg van de brongebieden zien. In deze kaart zijn duidelijk de maxima rond de gebieden met intensieve veehouderij te zien, zoals de Peel, de Gelderse vallei en oostelijk Nederland.

Omdat de omzetting van NO₂ naar salpeterzuur enige uren duurt vertoont het jaargemiddelde veld van salpeterzuur een veel vlakker beeld. Een groot deel van het salpeterzuur wordt vastgelegd in fijnstof. De jaargemiddelde concentraties van nitraat en ammonium in fijnstof laten dan ook vergelijkbaar beeld zien met relatief weinig variatie over Nederland. Dit geldt generiek voor stoffen die niet heel snel gevormd worden en dit zien we ook terug in de gelijk verdeelde en lage concentratievelden van bijvoorbeeld PAN (niet weergegeven).



Figuur 22: Jaargemiddelde concentraties van componenten van NH_x en NO_y in Nederland, berekend met LOTOS-EUROS. Het jaar 2019 is gekozen omdat dit meteorologisch een gemiddeld jaar is zonder effecten van COVID-19. De weergegeven concentraties bevatten de volledige molecuulgewichten, niet alleen het gewicht van het stikstof (N) in deze verbindingen. Data: LOTOS-EUROS, 2022. Bron: TNO

6 Depositie

De verwijdering van stikstofverbindingen vanuit de atmosfeer naar het oppervlak van de aarde wordt depositie genoemd. Het oppervlak behelst bodems, wateroppervlakten en vegetaties, of combinaties daarvan. Deze verwijdering vindt via verschillende processen plaats. Drie typen depositie worden hierbij onderscheiden:

1. **Natte depositie** betreft de hoeveelheid stikstofhoudende verbindingen die door regen, sneeuw of hagel uit de atmosfeer verwijderd wordt.
2. **Droge depositie** betreft de hoeveelheid stikstofhoudende verbindingen die aan het oppervlak door directe opname, en dus niet gefaciliteerd door neerslag, verwijderd wordt.
3. **Occulte depositie** vindt plaats wanneer wolken die stikstofverbindingen bevatten tegen het oppervlak schuiven in een bergachtig landschap.

Door het platte landschap van Nederland zijn hier alleen de droge en natte depositie relevant, die in dit hoofdstuk verder beschreven worden.

6.1 Natte depositie

Natte depositie betreft de hoeveelheid stikstofhoudende verbindingen die door regen, sneeuw of hagel uit de atmosfeer verwijderd wordt. Twee processen worden onderscheiden: uitregenen en uitwassen. Uitregenen betreft de opname van gasvormige componenten en deeltjes in de wolke druppels zelf die (deels) uitregenen. Het uitwassen vindt plaats onder de wolken en betreft de opname van gassen en deeltjes door de vallende neerslag. Natte depositie is afhankelijk van de wateroplosbaarheid van een gas en van de frequentie en hoeveelheid van regenval. In tegenstelling tot droge depositie is natte depositie onafhankelijk van het type oppervlak.

De opname van gasvormige stikstofverbindingen in wolken- en regendruppels is sterk afhankelijk van de wateroplosbaarheid van deze gassen. Gassen die sterk wateroplosbaar zijn, zoals ammoniak en salpeterzuur, worden effectief opgelost en nat gedeponeerd, terwijl gassen die niet wateroplosbaar zijn, zoals stikstofmonoxide, niet uitregenen en dus ook niet nat deponeren. In de regen is ammoniak opgelost in de vorm van ammonium, en worden stikstofoxiden opgelost in de vorm van nitraat.

De opname van fijnstof in wolken en regendruppels is sterk afhankelijk van de grootte van de deeltjes. In het algemeen is deze opname niet erg efficiënt. Desalniettemin is natte depositie toch het voornaamste verwijderingsmechanisme van fijnstof in de atmosfeer, omdat de droge depositie van deeltjes zeer langzaam gaat.

Natte depositie is afhankelijk van de neerslaghoeveelheid en met name de frequentie. Een stof kan immers niet uitregenen wanneer het niet regent. In Nederland regent het ongeveer 8% van de tijd. Het regent maar ruwweg op een derde van de dagen noemenswaardig (>1mm/dag). Het aantal dagen dat het geheel droog is, is echter ongeveer 120 dagen, ook ongeveer een derde van de dagen. Gemiddeld worden goed oplosbare stoffen dus elke drie dagen volledig uitgewassen. De lengte van droge perioden varieert van uren tot weken, wat betekent dat stoffen die voornamelijk nat deponeren (zoals fijnstof) vaak over vele dagen met de wind meegevoerd kunnen worden. Overigens sneeuwt het ongeveer op tien dagen per jaar,

wat illustreert dat depositie door sneeuw geen grote rol speelt. Stevige buien en onweersbuien komen vooral in de zomer voor, terwijl in de herfst en winter er meer grijze regendagen met langdurige neerslag zijn.

Wanneer het vaker regent kan er meer reactief stikstof deponeren. In Nederland valt niet overal evenveel regen. De totale neerslagsom varieert tussen ongeveer 750 mm/jaar in de droogste gebieden, Noord-Limburg en noordelijker aan de Duitse grens, tot circa 950 mm/jaar in de natste gebieden, zoals het Westland, de Veluwe en Zuid-Limburg. De variatie in neerslaghoeveelheden is zichtbaar in de gemeten natte depositiefluxen.

De tegenstelling in oplosbaarheid van ammoniak enerzijds en NO en NO₂ anderzijds, heeft als consequentie dat de ruimtelijke verdelingen van de natte depositiefluxen er anders uitzien. De ruimtelijke verdeling van de natte depositie van NH_x laat een grote overeenkomst met die van de ammoniakconcentratie zien, aangezien NH₃ goed oplost in (regen)water. De hoogste natte depositie van NO_y wordt niet gemeten boven de brongebieden van NO en NO₂ maar daar waar de meeste regen valt. Ten eerste is dit te verklaren doordat NO en NO₂ nauwelijks oplossen in regenwater. Ten tweede is dit te verklaren doordat de concentraties van de twee componenten die het meeste bijdragen aan de natte depositie van NO_y, nitraat in fijnstof en salpeterzuur (HNO₃), over Nederland weinig variatie vertonen. De hoeveelheid neerslag bepaalt dan grotendeels waar de natte depositie van NO_y plaatsvindt.

Stikstofverbindingen kunnen door verticaal transport of door emissie boven de regensystemen uitkomen en wanneer dit gebeurt kan geen natte depositie plaatsvinden. Doorgaans bevinden uitregende wolken zich aan de top van de menglaag, met uitzondering van sterk convectieve (onweers)buien, die zich daarboven in de vrije troposfeer kunnen bevinden. De meeste stikstofverbindingen binnen de menglaag worden dan ook effectief verwijderd door regen. Wanneer stikstofverbindingen in de vrije troposfeer terechtkomen, neemt de levensduur van deze verbindingen sterk toe. Gemiddeld zal het dan weken duren voordat deze stoffen weer in de menglaag of in een convectieve bui terechtkomen, en uitregenen. Een klein deel van de geëmitteerde stikstofverbindingen kan zich zo over een groot deel van het noordelijk halfrond verspreiden.

6.2 Droge depositie

Droge depositie betreft de directe opname van ammoniak, stikstofoxiden en stikstofhoudende deeltjes uit de atmosfeer in de bodem, het oppervlaktewater, of de vegetatie. Afhankelijk van oppervlakte-eigenschappen, zoals landgebruik, soort vegetatie, de aanwezige hoeveelheid stikstof in plant en bodem en de heersende meteorologische condities, zoals turbulentie en temperatuur, vindt er bij een gegeven luchtconcentratie meer of minder uitwisseling met het oppervlak plaats. Daarbij is de verwijdering aan het oppervlak sterk afhankelijk van de wateroplosbaarheid of reactiviteit van de betreffende stikstofverbinding.

De droge depositie wordt doorgaans bepaald door de concentratie van een gas op een bepaalde hoogte te vermenigvuldigen met de bijbehorende droge depositiesnelheid. Wanneer een gas of deeltje beschouwd wordt dat zich op bijvoorbeeld 20 meter boven het oppervlak bevindt, dan zijn er drie processen die bepalen hoe snel deze aan het oppervlak verwijderd kan worden. Deze drie processen zijn:

1. De snelheid waarmee de stof vanaf deze hoogte naar het oppervlak wordt getransporteerd.
2. De diffusiesnelheid door het laminaire laagje lucht aan het oppervlak.
3. De opnamesnelheid aan het oppervlak zelf (bodem, water of vegetatie).

Hier gaan we nader in op deze drie processen.

1. De snelheid waarmee een stof vanuit hoogte naar het oppervlak wordt getransporteerd

Belangrijk te realiseren is dat de snelheid van transport naar het oppervlak (in technische termen uitgedrukt in aerodynamische weerstand) voor alle gassen en kleine deeltjes gelijk is. Deze snelheid hangt af van de gedragingen van wervels in de atmosfeer, oftewel, turbulentie. De turbulentie wordt bepaald door zowel de stabiliteit van de atmosfeer, als door de ruwheid van het oppervlak en daarmee het landgebruik.

Voor het transport naar het oppervlak speelt de stabiliteit van de atmosfeer een bepalende rol. Op een zomerse dag met stralend weer, is de menging overdag sterk. We spreken van een instabiele situatie met veel luchtwervels, en het transport naar het oppervlak zal snel plaatsvinden. Echter, op diezelfde dag ontstaat na zonsondergang een heel stabiele situatie omdat de bodem afkoelt door uitstraling. De turbulentie houdt dan op en het transport van luchtmoleculen naar het oppervlak wordt bepaald door diffusie, een heel langzaam proces. Over 24 uur kan er dus een enorm verschil in de snelheid optreden waarmee stoffen naar het oppervlak getransporteerd worden. We spreken van een lage aerodynamische weerstand overdag en een zeer hoge weerstand gedurende de nacht. Door het verschil in zonnestraling tussen de zomer en de winter geldt over het algemeen dat de turbulentie in de winter lager is. Daarmee is de droge depositie in de winter minder effectief door een hogere aerodynamische weerstand.

De ruwheid van het oppervlak is ook bepalend voor de turbulentie. Bij een luchtstroom over een ruw oppervlak, zoals een bos, worden door frictie veel meer luchtwervels gecreëerd dan boven een glad wateroppervlak. In principe geldt: hoe hoger de vegetatie of andere ruwheidselementen, hoe meer wervels en des te sneller het transport naar het oppervlak. Een hogere ruwheid leidt tot een lagere aerodynamische weerstand. Het landgebruiks- of vegetatietype speelt dus de hoofdrol bij het bepalen van de ruwheid en daarmee een belangrijke rol bij het bepalen van de depositiesnelheid. De ruwheid van het oppervlak is niet constant. Denk daarbij aan akkers, welke braak of bebouwd een verschillende ruwheid kennen. Ook zorgt een sneeuwdek op lage vegetatie bijvoorbeeld voor een glad oppervlak. Het verliezen van blad in de winter bij loofbomen zorgt ook voor een lagere ruwheid dan in de zomer.

2. De diffusiesnelheid door het laminaire laagje lucht aan het oppervlak

De laminaire laag is een dun laagje stilstaande lucht, direct aan het oppervlak. Door dit dunne laagje kunnen gassen alleen migreren via diffusie. Kleinere moleculen kennen een hogere diffusiesnelheid dan grotere moleculen, zodat zij door hun grootte minder laminaire weerstand ervaren. Hierdoor zullen kleinere moleculen met een lagere massa, zoals NH_3 , sneller door het laminaire laagje van het oppervlak gaan dan grotere moleculen, zoals HNO_3 . Toch is dit niet zo belangrijk omdat dit proces minder snelheidsbepalend is dan de andere twee genoemde processen.

3. De opnamesnelheid die plaatsvindt door mechanismen in de vegetatie of aan het oppervlak

De opnamesnelheid aan het oppervlak is afhankelijk van het type oppervlak en dus landgebruik, het weer en de stofeigenschappen van de verbindingen.

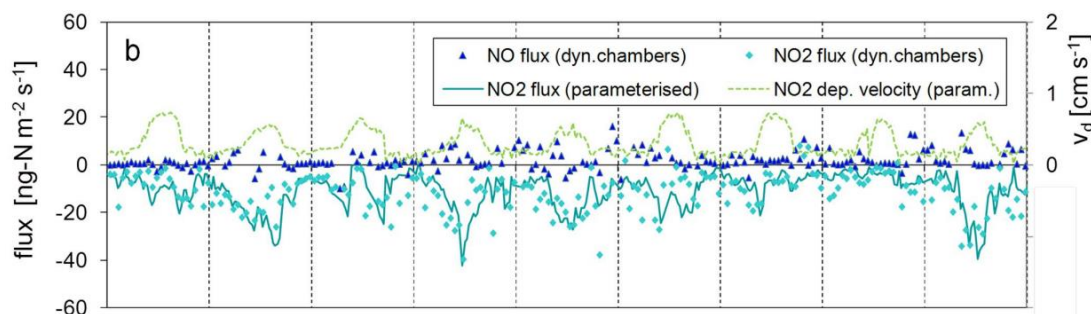
In vegetatie kunnen stoffen worden opgenomen door de huidmondjes, ook stomata genoemd. De transportsnelheid door huidmondjes van een plant bepaalt de snelheid van verwijdering van wateroplosbare gassen uit de atmosfeer. De huidmondjes reguleren de uitwisseling van gassen zoals van water, zuurstof en koolstofdioxide. Afhankelijk van externe omstandigheden staan de stomata open of dicht. Enkel wanneer de stomata open staan, kunnen gassen er doorheen transporteren. Bij effectieve fotosynthese, dus overdag, staan de stomata open. In de nacht zijn ze dicht. Daarnaast sluiten de stomata wanneer planten zich

beschermen tegen risico's op verbranding, uitdroging en bevriezing, zoals bij zeer hoge temperaturen, zeer droge condities en zeer lage temperaturen. Logischerwijs spelen stomata alleen een rol wanneer er bladeren of naalden aan de boom of plant zitten. De depositie naar loofbos in de zomer is dus veel groter dan in de winter. Wanneer een gas wateroplosbaar is, kan het worden opgenomen in de plant, wanneer het gas het binnenste van het blad heeft bereikt. Een verbinding die niet wateroplosbaar is, zoals stikstofmonoxide, kan wel door de stomata geraken, maar zal niet opgenomen worden en de omgekeerde route bewandelen, terug de atmosfeer in. De oppervlakteweerstand voor verbindingen die niet wateroplosbaar zijn is daarmee zeer hoog. Hiermee is ook de snelheid van droge depositie mede afhankelijk van de wateroplosbaarheid van gassen.

Ook kan bij vegetatie een gas of deeltje aan het externe oppervlak, de stammen of bladeren, blijven plakken. Dit proces kan ook plaatsvinden op de bodem. Slechts reactieve of plakkerige componenten kunnen hier efficiënt deponeren. Een voorbeeld hiervan is salpeterzuur. Dit gas plakt aan elk oppervlak en wordt snel verwijderd, of het nu de stam, de bodem of de huidmondjes betreft. De opname naar wateroppervlakten of dauw op planten wordt dan weer bepaald door de wateroplosbaarheid van de verbinding.

Gecombineerde weerstandseffecten

In serie zijn deze drie processen verantwoordelijk voor de snelheid waarmee droge depositie van gassen plaatsvindt. Welke stap snelheidsbepalend is hangt van de condities af en de stof. Zo wordt salpeterzuur aan het oppervlak bijvoorbeeld snel opgenomen, maar is de depositiesnelheid in de nacht, onder stabiele omstandigheden, toch laag. Omdat er dan een grote aerodynamische weerstand is, vindt er geen aanvoer van bovenaf naar het oppervlak plaats, en is er effectief gezien dus weinig depositie. De oppervlakteweerstand is zeer variabel tussen de verschillende gassen. Stoffen die niet wateroplosbaar zijn, zoals NO, zullen hierdoor niet verwijderd worden, al zullen deze bij instabiele omstandigheden snel bij het oppervlak belanden. De droge depositiesnelheid vertoont normaliter dus een sterke 24-uurscyclus, omdat de stabiliteit van de atmosfeer overdag laag is en in de nacht juist hoog, en de stomata overdag open zijn en in de nacht juist gesloten. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 23, waar de droge depositie van NO₂ wordt gegeven. Figuur 25 toont met metingen van een 24-uurscyclus van de depositie van NH₃ eenzelfde patroon. Overdag vindt de depositie van deze gassen dus snel plaats, en in de nacht juist langzaam. Dergelijke variaties treden ook op gedurende het jaar. Naast het optreden van het groeiseizoen in de zomer, vertonen de seizoenen een vergelijkbaar patroon met de dag en de nacht als gevolg van verschillen in de hoeveelheid zonlicht en de mate van turbulentie.



Figuur 23. Gemeten en gemodelleerde droge depositie flux en snelheid van NO₂ over grasland in Oensingen, Zwitserland. De depositie van NO₂ laat een dagelijkse gang zien met een grotere depositie overdag dan in de nacht. Bron: Ammann et al., 2012

Berekende droge depositie, ingedeeld op landgebruikstypen

Typische snelheden waarmee de verschillende stikstofverbindingen in Nederland deponeren op specifieke landgebruikstypen zijn in Tabel 2 opgenomen. In de procesbeschrijvingen voor droge depositie wordt de zogenoemde depositiesnelheid berekend, vaak uitgedrukt in centimeter per seconde (cm/s). In de tabel staan effectieve depositiesnelheden representatief voor Nederland. Allereerst wordt duidelijk dat NO bijna niet droog deponeert. De droge depositiesnelheid van de andere stoffen varieert met meer dan een factor 10 tussen de componenten. De volgorde van in depositiesnelheid loopt van HNO_3 via NH_3 , NO_2 , fijnstof naar NO af. Om de daadwerkelijke opname, oftewel de droge depositieflux, te bepalen, dien je deze depositiesnelheid met een typische jaargemiddelde concentratie te vermenigvuldigen. Er is dus een 10 tot 20 keer hogere concentratie van NO_2 dan HNO_3 nodig om dezelfde depositieflux te genereren. Kijkend naar de jaargemiddelde concentratiekaarten in Figuur 22 is dat over grote delen van Nederland het geval.

De natte depositieflux wordt bepaald door informatie over regenval en de wateroplosbaarheid van componenten te combineren met de concentraties van desbetreffende componenten. Daarnaast laten alle verbindingen zien dat de droge depositiesnelheid lager is bij oppervlakken met lage ruwheid, zoals gras, dan bij oppervlakken met een hoge ruwheid, zoals bossen en steden. Door het vallen van bladeren in de winter is de effectieve jaarlijkse depositiesnelheid over loofbos lager dan die over dennenbos.

Figuur 24 toont de variatie van de berekende depositiefluxen tussen de verschillende landgebruikstypen. De getoonde data illustreren dat er bijna een factor twee tussen de gemodelleerde totale en droge depositie op bos en water zit. Aan deze gegevens wordt hieronder verder gerefereerd.

Tabel 2. Overzicht van de effectieve droge depositiesnelheid voor stikstofverbindingen op verschillende landgebruikstypen (in cm/s). Deze waarden zijn afgeleid uit LOTOS-EUROS berekeningen door de gemiddelde flux te delen door de gemiddelde concentratie over Nederland. 'af' staat voor 'fine aerosol', hier gedefinieerd als $\text{PM}_{2.5}$. Bron: TNO.

	<i>Gras</i>	<i>Akkers</i>	<i>Naaldbos</i>	<i>Loofbos</i>	<i>Heide</i>	<i>Water</i>
<i>NO</i>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05
<i>NO₂</i>	0.09	0.11	0.19	0.14	0.10	0.05
<i>HNO₃</i>	1.44	1.40	1.99	1.99	1.63	0.96
<i>NO₃⁻af</i>	0.08	0.08	0.14	0.14	0.08	0.12
<i>NH₃</i>	0.40	0.50	0.92	0.67	0.44	0.59
<i>NH₄⁺af</i>	0.08	0.08	0.14	0.14	0.08	0.12

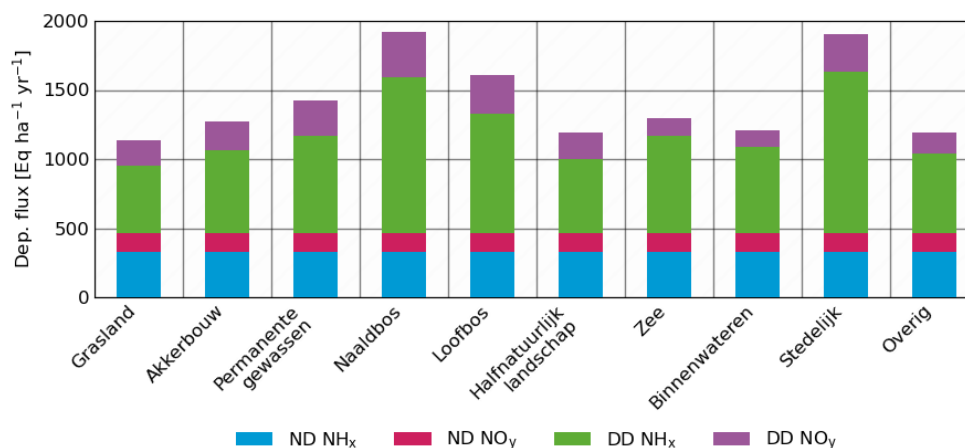
Compensatiepunt van ammoniak

Naast de hoeveelheid gas die vanuit de atmosfeer op het oppervlak deponeert, kan er ook nog emissie van bepaalde verbindingen plaatsvinden, vanuit het oppervlak naar de atmosfeer. Dit is vooral relevant voor NH_3 . Denk hierbij aan het schoonmaken met een ammonia-oplossing. Deze genereert een dampdruk die hoger is dan de ammoniakconcentratie in de lucht. Hierdoor verdampt ammoniak. Iedereen herkent de geur die dat oplevert.

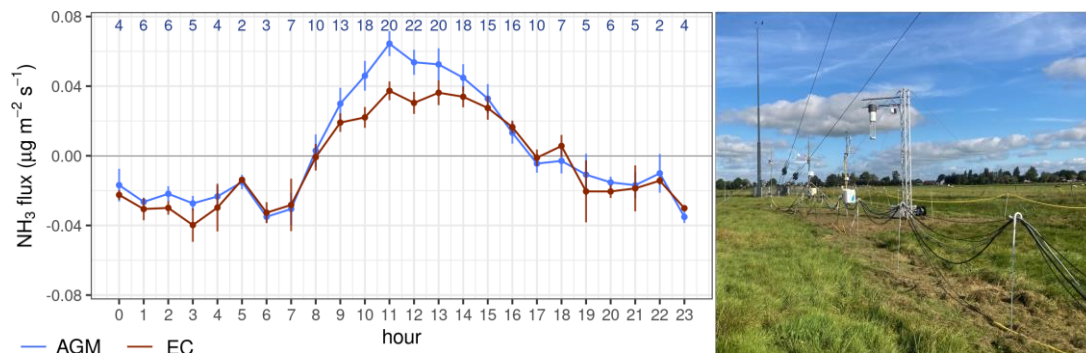
In het geval van de landbouw is dit aan de orde bij het bemesten van akkers en velden. De drijfmest bevat veel reactief stikstof in de vorm van ammonium, met een hoge dampdruk. De atmosfeer erboven bevat veel minder NH_3 dan deze dampdruk en het NH_3 damp uit naar de atmosfeer. Er vindt emissie plaats. Door turbulentie wordt deze dan omhoog gemengd. Bij hogere temperaturen en dus een hogere dampdruk en bij een sneller transport weg van het oppervlak door veel turbulentie zal er meer ammoniak verdampen dan bij koude temperaturen of stabiel weer. Dit voorbeeld van emissie vanuit een bemeste bodem kan je

ook doortrekken naar andere niet-agrarische (en natuurlijke) ecosystemen. Deze zijn continu belast met ammoniak en er bevindt zich een voorraad van ammonium in de bodem en vegetatie. Deze voorraad, met bijbehorende dampdruk, zorgt ervoor dat alternerend depositie en emissie kan plaatsvinden, afhankelijk van temperatuur en turbulentie. Vaak wordt er in belaste gebieden overdag een emissie van ammoniak gemeten en 's nachts depositie, zie Figuur 25. De dampdruk ofwel de luchtconcentratie waarbij er netto geen uitwisseling plaatsvindt heet het compensatiepunt. Het compensatiepunt hangt af van de concentratieniveaus van NH_3 in de atmosfeer en is laag in gebieden met weinig landbouw en hoog in gebieden met intensieve landbouw. In en nabij de brongebieden van NH_3 is daardoor de verwijdering aan het oppervlak bij een gegeven concentratie lager dan in afgelegen gebieden. Vaak wordt dan gezegd dat de effectieve depositiesnelheid lager is. In tegenstelling tot de effectieve droge depositiesnelheid van andere stikstofverbindingen varieert die van ammoniak dus over Nederland met maximale waarden in de natuurgebieden en minimumwaarden in de gebieden met intensieve veehouderij. Dit impliceert dan ook dat op een locatie met een gemiddelde concentratie van $6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_3$, de droge NH_3 depositie niet per se twee keer zo groot is als op een locatie met een gemiddelde concentratie van $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Depositieflex per landgebruikstype (2019)



Figuur 24. Gemiddelde totale depositie van stikstofverbindingen in Nederland over het jaar 2019 uitgesplitst per landgebruikstype. De fluxen zijn opgedeeld in gereduceerde (NH_x) en geoxideerde (NO_y) stikstofverbindingen, voor zowel natte (ND) als droge (DD) depositie. Data zijn gemodelleerd met LOTOS-EUROS. Bron: TNO



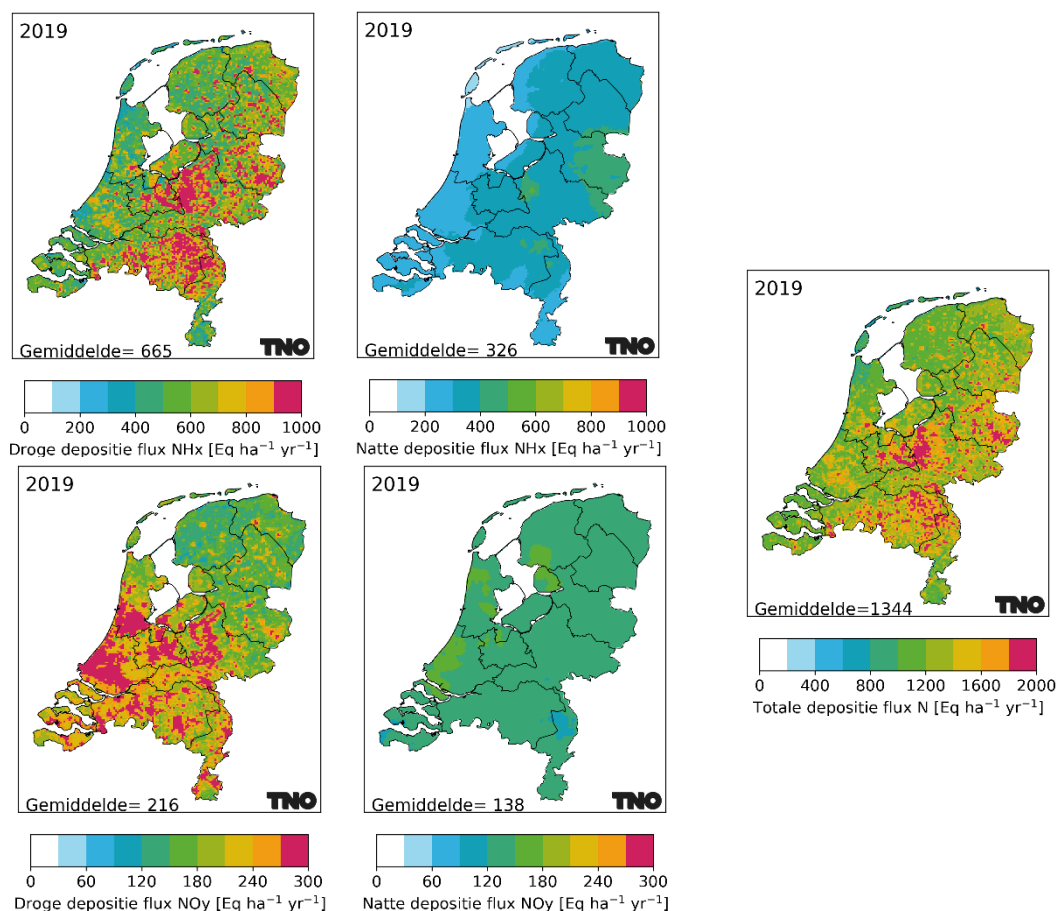
Figuur 25. Links: metingen van de gemiddelde droge depositieflux van ammoniak (NH_3) op meetstation Cabauw over een periode van 5 weken (27 augustus tot 1 oktober 2021), voor twee verschillende instrumenten (rode en blauwe lijn). Wanneer de waarden negatief zijn, vindt depositie plaats. Gemiddeld over de hele periode is in deze periode een netto depositie gemeten. Rechts: opstelling van instrumenten in dit gebied. Bron: Swart et al., 2022

6.3 Depositiekaarten van Nederland

De totale depositie en de bijdragen van de verschillende stoffen en processen over Nederland kan alleen berekend worden met een model. De gemodelleerde data in dit rapport zijn berekend met het LOTOS-EUROS model. In dit model wordt aan de hand van de emissies in Nederland en geheel Europa, het weer en de procesbeschrijvingen, de depositie naar 10 landgebruiksklassen berekend. De uurlijkse berekeningen worden gemiddeld of opgeteld om tot een plaatje over het hele jaar te komen. Er vindt geen kalibratie met concentratiemetingen plaats.

Figuur 26 toont door TNO berekende verdelingen van droge en natte depositie van NH_x en NO_y , evenals de totale N depositie over Nederland. De berekende droge depositie voor zowel NH_x als NO_y is groter dan de natte depositie. Hierbij is de droge depositie van NO_y hoog rondom stedelijke gebieden, en de droge depositie van NH_3 rondom gebieden met intensieve veehouderij. De kleurenschaal voor NH_x kent een andere schaal dan die voor NO_y om helder inzicht te geven in de resultaten. De bijdrage van NH_x aan de totale N-depositie in Nederland is in deze figuren 74% terwijl die van NO_y 26% bedraagt. Op grote delen van de Veluwe, het grootste natuurgebied van Nederland, komt vanuit de atmosfeer ongeveer 30 kilogram N per hectare per jaar terecht.

De onzekerheden in de gemiddelden over grote gebieden zijn veel kleiner dan die in de waarden voor enkele gridcellen van het model. Dat komt doordat allerlei informatie alleen regionaal of nationaal beschikbaar is en als gemiddelde wordt gebruikt of met proxies op hoge resolutie gebracht wordt. Daarbij kunnen lokale omstandigheden niet altijd goed weergegeven zijn. Het is daarom goed om niet naar de waarden van enkele cellen maar naar die van clusters van cellen te kijken.



Figuur 26. Gemodelleerde kaarten van de droge en natte depositie van NH_x (boven) en NO_y (onder) over Nederland in 2019 in mol N/ha/jaar. De vijfde kaart toont de totale N-depositie over Nederland. Het jaar 2019 is gekozen omdat dit meteorologisch een gemiddeld jaar is zonder effecten van COVID-19. Eq = equivalenten = mol N. Data: LOTOS-EUROS, 2022. Bron: TNO

Tabel 3 toont de berekende bijdragen van de verschillende stikstofverbindingen aan de gemiddelde stikstofdepositie over Nederland. Driekwart van de totale depositie van stikstof wordt veroorzaakt door gereduceerd stikstof (NH_x), waarvan 91% in de vorm van ammoniak en 9% in de vorm van ammonium in fijnstof. De laatste wordt vooral nat verwijderd terwijl ammoniak voor ruim twee-derde door droge depositie neerslaat. Een kwart van de berekende depositie wordt veroorzaakt door geoxideerd stikstof, waarbij NO_2 , HNO_3 en NO_3^- gemiddeld vergelijkbare bijdragen leveren. Ook hier wordt berekend dat binnen Nederland twee-derde van de totale depositie in de vorm van droge depositie plaats vindt. De relatief hoge bijdrage van droge depositie van NO_2 laat zich verklaren doordat Nederland een relatief hoge emissie en concentratie van NO_2 kent. Daarnaast vindt de depositie in de reactieproducten veelal plaats buiten Nederland, aangezien de afstand van een bron tot de grens of zee doorgaans beperkt is.

Tabel 3. Overzicht van de gemiddelde concentraties van stikstofverbindingen over Nederland en de gemiddelde bijdrage aan de droge en natte stikstofdepositie. Let op dat de concentraties hier uitgedrukt zijn in micromol per kubieke meter. Eq = equivalenten = mol N. Bron: TNO

Component	Naam	Vorm	Atmosferische concentratie ($\mu\text{mol N/m}^3$)	Droge depositie-snelheid Vd (cm/s)	Oplosbaarheid van gas in water	Droge depositie (eq/ha/jr)	Natte depositie (eq/ha/jr)	Totale depositie (eq/ha/jr)
NH_x	Gereduceerd stikstof	(groep)	0.48	0.44	(groep)	665	326	991
NH ₃	Ammoniak	Gas	0.40	0.51	Heel goed	645	256	901
NH ₄ ⁺ a	Ammonium-aerosol	Opgelost deeltje	0.08	0.08	Al opgelost	20	70	89
NO_y	Geoxideerd stikstof	(groep)	0.57	0.12	(groep)	216	138	354
NO	Stikstof-monoxide	Gas	0.13	0.03	Niet	13	0	13
NO ₂	Stikstof-dioxide	Gas	0.35	0.11	slecht	121	0	121
HNO ₃	Salpeterzuur	Gas	0.01	1.77	Heel goed	53	53	105
NO ₃ ⁻ a	Nitraat-aerosol	Opgelost deeltje	0.07	0.09	Al opgelost	20	58	78
N ₂ O ₅	Nitronium-nitraat	Gas	0.002	1.37	Goed	8	28	36

De concentratie van een verbinding in de lucht is het resultaat van de verhouding tussen de brontermen, het transport en de verliestermen. De brontermen zijn de emissiesterkte of chemische productie en de verliestermen zijn de chemische afbraak en de natte en droge depositie. De concentratie of de verhouding tussen de concentraties van verschillende stoffen zegt niet zo veel over de bijdrage aan de stikstofdepositie. Zo zijn concentraties hoog nabij sterke bronnen omdat ze nog niet sterk verdund zijn en is een hoge gemiddelde concentratie van een stof in de achtergrond vaak te verklaren door een inefficiënte afbraak of depositie. Dit is voor stikstofverbindingen eenvoudig te illustreren aan de hand van de concentraties van salpeterzuur. Deze is in termen van stikstofmoleculen per kubieke meter veel lager dan die van nitraat in fijnstof, maar draagt meer bij aan de totale flux van de droge depositie.

6.4 Bijdragen van individuele bronnen en sectoren

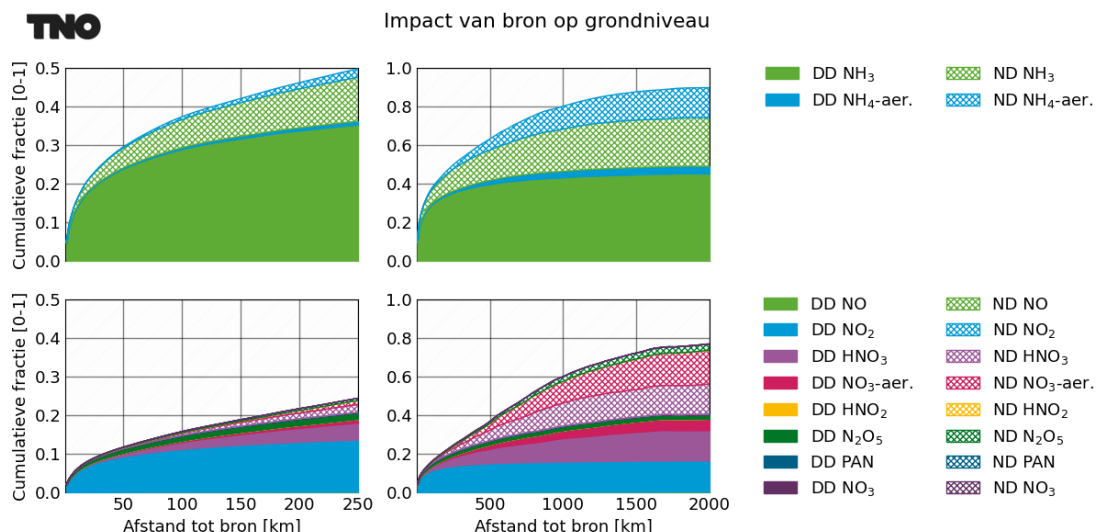
De verspreiding van ammoniak en stikstofoxiden na emissie in pluimen is precies gelijk aan elkaar. Toch deponeert er meer ammoniak op korte afstand van de bron dan stikstofoxiden, ook al wil dat niet zeggen dat ammoniak bijna geheel op korte afstand deponeert. In tegendeel, de fractie die binnen een paar kilometer van de ammoniakbron deponeert is klein. Wij hanteren een rekenregel dat 25% van een ammoniakemissie binnen 25 km deponeert (zie beneden). Voor stikstofoxiden uit lage bronnen is dit percentage een factor drie kleiner. Het verschil in reikwijdte tussen NH₃ en NO_x laat zich verklaren door drie factoren. Ten eerste is de wateroplosbaarheid van een gas belangrijk voor het directe neerslaan aan het oppervlak (droge depositie) en de opname van het gas in regen (natte depositie). Ammoniak is goed

oplosbaar en NO en NO₂ zijn dat niet. Daardoor kan ammoniak direct na emissie droog of nat deponeren, terwijl de droge en natte depositie voor NO en NO₂ niet of veel langzamer plaatsvindt. Door de omzetting van NO_x naar salpeterzuur, ontstaat een verbinding die snel droog en nat deponeert, net als ammoniak. Hier komt echter de tweede factor om de hoek kijken. Een groot deel van het jaar vormen ammoniak en HNO₃ samen fijnstof in de vorm van ammoniumnitraat. Terwijl ammoniak en HNO₃ zeer snel deponeren, deponeert dit fijnstof juist langzaam. Omdat er in Nederland veel ammoniak beschikbaar is ten opzichte van HNO₃, heeft de fijnstofformatie vooral een groot effect op de transportafstand van stikstofoxiden. Populair gezegd blijft er een grote hoeveelheid snel deponeerbare ammoniak over, terwijl de enige verbinding in de groep van stikstofoxiden (HNO₃) dat heel snel deponeert, juist wordt omgezet naar het langzaam deponeerbare fijnstof. De derde factor is dat een kwart van de stikstofoxiden op hoogte (door hoge schoorstenen) wordt uitgestoten, terwijl bijna alle ammoniak dichtbij de grond wordt uitgestoten. De emissies op hoogte vinden een belangrijk deel van het jaar plaats boven de menglaag, waardoor deze niet op korte afstand van de bron naar het oppervlak kunnen transporteren, maar juist grote afstanden afleggen voordat zij deponeren. Deze drie mechanismen zijn gezamenlijk verantwoordelijk voor het gegeven dat de depositie van NH_x dicht bij de bron plaatsvindt dan de depositie van stikstofoxiden (NO_y).

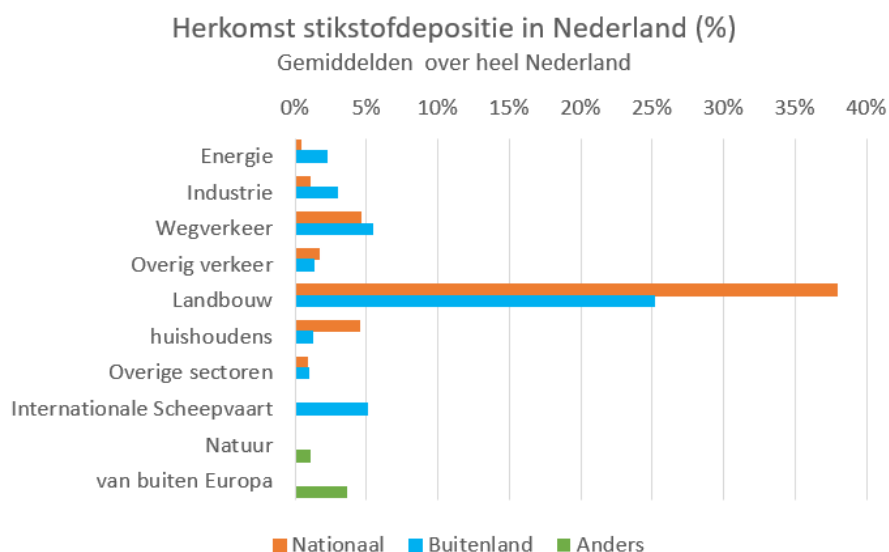
Het belang van deze factoren wordt geïllustreerd aan de hand van berekeningen voor de invloed van een enkele bron en een analyse van de bijdragen van de verschillende verbindingen en depositiepaden in Nederland.

Om de invloed van een enkele bron te bepalen worden resultaten gepresenteerd waarbij een nieuwe (lage) bron van ammoniak of stikstofoxiden is toegevoegd aan de berekening. Door deze te vergelijken met de simulatie zonder deze bron kan de bijdrage ervan bepaald worden. Figuur 27 (boven) toont de fractie van de NH₃ emissie die binnen een afstand vanaf de bron deponeert. De figuur toont dat ongeveer 25% van de geëmitteerde ammoniak binnen een afstand van 25 kilometer vanaf de bron deponeert. Het voornaamste deel hiervan is afkomstig van de droge depositie van NH₃. Een kleiner aandeel is afkomstig van de natte depositie van NH₃. De depositie van NH₄⁺-aerosolen speelt op deze afstand slechts een heel beperkte rol. Met het vergroten van de afstand neemt het beland van de natte depositie toe. Al met al, deponeert ~80% van het geëmitteerde ammoniak in de vorm van NH₃, en ongeveer 20 % als ammonium in fijnstof.

Figuur 27 toont tevens de analyse voor een lage bron van NO en NO₂ (NO_x). In deze figuur is te zien dat in eerste instantie NO_y deponeert in de vorm van NO₂. Op 25 kilometer afstand is de totale cumulatieve depositie ongeveer 8%. Na verloop van tijd wordt de invloed van de chemische omzettingen duidelijk door de toenemende bijdrage van HNO₃ aan de depositie. Vanaf 500 kilometer afstand speelt de depositie van NO₃⁻-deeltjes een steeds belangrijkere rol voor de depositie van NO_y. Doordat het enige tijd kost alvorens NO en NO₂ in de atmosfeer chemisch omzetten naar beter deponeerbare gassen, wordt stikstofoxiden verder weg van hun bron getransporteerd alvorens de depositie stijgt door de beter deponeerbare componenten HNO₃ en NO₃⁻. Van de totale emissie deponeert ongeveer 20% in de vorm van NO₂, en de rest via de reactieproducten, met name via droge en natte depositie van HNO₃ (~45%). Het feit dat de fracties niet optellen naar 1 laat zien dat een deel van de emissie ook Europa uit waait.



Figuur 27. Fractie van de totale depositie van NH_x (boven) en NO_y (onder) van een lage bron op tien meter hoogte. De emissie vanuit NH_3 en NO_x wordt gegeven binnen een bepaalde afstand tot de bron. De droge depositie (DD) wordt weergegeven in de dichte kleur van de betreffende stof, de natte depositie (ND) wordt weergegeven met de geruite arcering in de kleur van de desbetreffende stof. 'aer' weergeeft deeltjes (aerosol). Bron: TNO



Figuur 28. De relatieve bijdrage van verschillende sectoren aan de totale stikstofdepositie op Nederlands grondgebied. Er is onderscheid gemaakt tussen nationale en buitenlandse bijdragen. De categorie 'Anders' bevat natuurlijke bijdragen en transport van buiten Europa. Bron: TNO

In Figuur 28 wordt de brontoekenning berekend met LOTOS-EUROS (gemiddeld over een periode van vier jaar) weergegeven. De relatieve verdeling van de Nederlandse sectorbijdragen aan de gemodelleerde stikstofdepositie komt goed overeen met de resultaten uit de grootschalige depositiekaarten voor Nederland (GDN). Landbouw is zoals verwacht de grootste bron met een bijdrage van 63% welke is samengesteld uit een nationale (38%) en internationale (25%) component. Wegverkeer (10%) staat tweede in die ranglijst met bijna gelijke bijdragen van Nederlands en buitenlands wegverkeer. Het belang van de

buitenlandse bijdragen (39%) en internationale scheepvaart (5%) wordt met dit modelsysteem hoger ingeschat dan in de GDN. De totale nationale bijdrage is navenant lager (51%).

De bovenstaande getallen hebben betrekking op de gemodelleerde stikstofdepositie op het Nederlands grondgebied, en zijn dus niet expliciet voor stikstofgevoelige natuur. Voor het laatste is de resolutie van het LOTOS-EUROS model in deze analyse niet toereikend. De resultaten geven aan dat een aanzienlijk deel van de depositie in Nederland uit het buitenland afkomstig is.

In een TNO factsheet uit 2019 over de emissies en depositie van stikstof in Nederland hebben we al eens opgemerkt dat de brontoekenning van de beschikbare modellen onderling verschillen laten zien en dat met name de fractie van de Nederlandse emissies die in Nederland neerslaat relatief onzeker is. Gezamenlijk schetsen de drie modellen (OPS, EMEP en LOTOS-EUROS) een beeld waarbij Nederland via de atmosfeer tweemaal zoveel stikstof exporteert naar het buitenland, dan het via de atmosfeer importeert uit het buitenland. 50-70% van de stikstofdepositie in Nederland is toe te kennen aan Nederlandse bronnen. Door meerdere modellen in te zetten wordt invloed van de onzekerheden in de onderliggende kennis zichtbaar. Met name de verklaring van de verschillen tussen modelresultaten onderling en in vergelijking met metingen geeft meer grip op de materie. In dit kader is het goed te melden dat er binnen het nationaal kennisprogramma stikstof (NKS) een vergelijking van de uitkomsten van verschillende modellen lopende is waarvan de resultaten eind 2024 verwacht worden.

Uitgelicht:

Onzekerheden

In de dagelijkse praktijk is het noodzakelijk keuzes te maken op basis van beschikbare kennis. In de wetenschap is het gebruikelijk gegevens te rapporteren met een schatting van de onzekerheid van deze gegevens. Hierdoor ontstaat een spanningsveld tussen enerzijds de behoefte aan een zwart-wit antwoord en anderzijds de genuanceerde realiteit. Ook de stikstofproblematiek bevat onzekerheden in de bepaling van emissies, de bepaling van atmosferische concentraties en de processen die tot depositie leiden. Nader onderzoek kan deze onzekerheden verminderen, hetgeen de beoordeling van de effectiviteit van maatregelen en mitigatiestrategieën ten goede komt. De discussie over onzekerheden is fundamenteel in wetenschappelijk onderzoek en bevordert wetenschappelijke vooruitgang, maar laat onverlet dat de gepresenteerde hoofdlijn in dit rapport stoelt op een grote consensus. De onzekerheidsdiscussies geven een indicatie voor de mate van zekerheid ter begeleiding van praktische (beleids)keuzes die gemaakt zullen moeten worden op basis van de huidige kennis.

De onzekerheden in dit dossier hebben betrekking op:

- o De kwaliteit van de gerapporteerde emissies van NO_x en NH_3 : Deze emissies worden zeer beperkt direct gemeten aan de bron (bijv. in industrie); in vrijwel alle gevallen gaat het om schattingen door experts of de opschaling van steekproefsgewijze metingen. Voor de nationale NH_3 emissies uit landbouw wordt ingeschat dat de onzekerheid ongeveer 25% is en voor NO_x emissies uit wegverkeer wordt ingeschat dat de onzekerheid ongeveer 12% is.
- o De mate waarin de verspreiding en depositie van NH_3 , NO_x en relevante reactieproducten worden gemeten: NH_3 is een reactief gas waardoor het meten van de concentratie in de lucht moeilijk is. In Nederland zijn er slechts 8 stations waar uurgemiddelde concentraties gemeten worden. Daarnaast zijn er meer dan 300 locaties in natuurgebieden waar maandgemiddelde waarnemingen van concentraties in de lucht gedaan worden. Natte depositie is eenvoudig te meten met regenvangers en er bestaan lange tijdreeksen op 10 locaties verdeeld over het land. Zoals reeds gezegd is droge depositie zeer moeilijk te meten en duur waardoor er een beperkt aantal studies beschikbaar is. Daarnaast worden een aantal relevante stikstofverbindingen (waaronder salpeterzuur) niet standaard gemeten. Daardoor is het moeilijk de modellen te controleren op de concentraties van alle relevante stoffen en processen, met name voor de droge depositie.
- o Het begrip van de processen die tot depositie leiden: voor het berekenen van totale depositie en de beoordeling van maatregelen worden modellen ingezet. Allereerst werken de onzekerheden in de emissies direct door in de berekende concentraties en deposities van de modellen. Tussen de berekende depositie en de herkomst ervan kunnen (op basis van dezelfde emissiegegevens) ook significante verschillen zitten. Dit komt voor een belangrijk deel door verschillen in de berekening van de droge depositie en de vorming van fijnstof. Hierdoor is vooral de voorspelling waar de stikstof neerslaat aan onzekerheid onderhevig. Een voorbeeld hiervan is het resultaat voor de gemiddelde depositie in Nederland: de EMEP en LOTOS-EUROS modellen berekenen dat van de jaarlijkse Nederlandse stikstofemissie (~44 kg N/ha) 10 respectievelijk 11 kg N/ha neerslaat in Nederland, terwijl het OPS-model in de GDN uitkomt op 14 kg N/ha. Dit is een verschil tot 40%. De eerste modellen laten daarentegen een hogere import vanuit het buitenland zien, hetgeen illustreert dat het onzeker is in welke mate stikstof relatief dichtbij of verder van de bron deponiert. Deze onzekerheden zijn helaas inherent aan de stikstofproblematiek en worden deels geadresseerd in het nationaal kennisprogramma stikstof (NKS).

7 Slotwoord

We hopen dat u aan de hand van dit document meer inzicht heeft gekregen in de processen die de verspreiding, omzetting en depositie van stikstofverbindingen beïnvloeden en verklaren. In dit rapport worden resultaten van verschillende onderzoeksmethoden gebruikt om dit inzicht te illustreren. Daarbij hebben we gepoogd te putten uit materiaal dat niet standaard gebruikt wordt in de huidige discussie in Nederland om met aanvullende informatie de huidige stand van kennis op hoofdlijnen weer te geven.

In wetenschappelijke documenten is het gewoon om bij alle informatie de bron gelijk weer te geven. Dit komt de leesbaarheid echter niet ten goede. Daarom hebben we ervoor gekozen daarvan af te wijken en aan het einde van dit document de geraadpleegde bronnen te vermelden. We hopen dat deze lijst uitkomst biedt voor diegenen die zich verder willen verdiepen in deze materie.

Geraadpleegde literatuur en leeslijst

OVERZICHT STIKSTOFPROBLEMATIEK

‘European Nitrogen Assessment’ van de European Science Foundation: <http://www.nine-esf.org/node/204/ENA.html>

‘Stikstof: De sluipende effecten op natuur en gezondheid’ van Jan Willem Erisman en Wim de Vries e.a.: <https://www.biomaatschappij.nl/product/stikstof/>

‘Stikstof’ van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM): <https://www.rivm.nl/stikstof>

‘Modelling and assessment of acidifying and eutrophying atmospheric deposition to terrestrial ecosystems (PINETI2)’ (*‘Modelleren en beoordeling van verzuring en eutrofiëring door atmosferische depositie op terrestrische ecosystemen (PINETI2)’*) van de Umwelt Bundesamt (Duitse centrale milieuautoriteit): <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/modelling-assessment-of-acidifying-eutrophying>

‘PINETI-3: Modellierung atmosphärischer Stoffeinträge von 2000 bis 2015 zur Bewertung der ökosystem-spezifischen Gefährdung von Biodiversität durch Luftschadstoffe in Deutschland’ (*‘PINETI-3: Modellering van de atmosferische depositie van luchtverontreinigende stoffen ter beoordeling van de ecosysteem-specifieke bedreiging van de biodiversiteit in Duitsland voor de jaren 2000 tot 2015’*) van de Umwelt Bundesamt (Duitse centrale milieuautoriteit): <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/pineti-3-modellierung-atmosphaerischer>

BIODIVERSITEIT

‘Stikstof en natuurherstel: Onderzoek naar een ecologisch noodzakelijke reductiedoelstelling van stikstof’ van o.a. Ab van den Burg, uitgegeven door het Wereld Natuur Fonds (WNF): https://www.wwf.nl/globalassets/afbeeldingen/nieuws/nieuws-2021/210408_rapport-stikstof-van-den-burg-et-al_.pdf

PLUIMBEREKENINGEN

‘Het nieuwe nationaal model: Model voor de verspreiding van luchtverontreiniging uit bronnen over korte afstanden’ door de Commissie Onderzoek Luchtverontreiniging via Kenniscentrum Infomil: <https://www.infomil.nl/onderwerpen/lucht-water/luchtkwaliteit/regelgeving/wet-milieubeheer/beoordelen/koppeling/nieuw-nationaal/paarse-boekje/>

‘AERIUS’ van het Landelijk Informatiepunt Stikstof en Natura 2000: <https://www.aeriusproducten.nl/>

WEERGEGEVENS

‘Klimatologie – Informatie over weer in het verleden’ van het Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut (KNMI): <https://www.knmi.nl/nederland-nu/klimatologie>

Bronnen van figuren

Emissieregistratie (RIVM). <https://www.emissieregistratie.nl/>

Ammann, C., Wolff, V., Marx, O., Brümmner, C., & Neftel, A. (2012). Measuring the biosphere-atmosphere exchange of total reactive nitrogen by eddy covariance. *Biogeosciences*, 9(11), 4247–4261. <https://doi.org/10.5194/bg-9-4247-2012>

Dammers, E. (2017). *Measuring atmospheric ammonia with remote sensing: Validation of satellite observations with ground-based measurements*. Vrije Universiteit Amsterdam VU.

Pollack, I. B., Lindaas, J., Roscioli, J. R., Agnese, M., Permar, W., Hu, L., & Fischer, E. V. (2019). Evaluation of ambient ammonia measurements from a research aircraft using a closed-path QC-TILDAS operated with active continuous passivation. *Atmos. Meas. Tech.*, 12(7), 3717–3742. <https://doi.org/10.5194/amt-12-3717-2019>




Ražnjević, A., Van Heerwaarden, C., Van Stratum, B., Hensen, A., Velzeboer, I., Van Den Bulk, P., & Krol, M. (2022). Technical note: Interpretation of field observations of point-source methane plume using observation-driven large-eddy simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 22(10), 6489–6505. <https://doi.org/10.5194/acp-22-6489-2022>

Stull, R. B. (Ed.). (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8>

Tack, F., Merlaud, A., Meier, A. C., Vlemmix, T., Ruhtz, T., Iordache, M.-D., Ge, X., van der Wal, L., Schuettmeyer, D., Ardelean, M., Calcan, A., Constantin, D., Schönhardt, A., Meuleman, K., Richter, A., & Van Roozendaal, M. (2019). Intercomparison of four airborne imaging DOAS systems for tropospheric NO₂ mapping – the AROMAPEX campaign. *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(1), 211–236. <https://doi.org/10.5194/amt-12-211-2019>

CONTACT

Monique Schumans
Public Affairs

 Den Haag – Anna van Buerenplein 1
 monique.schumans@tno.nl
 +31 (0) 6 20 87 50 11

Energy & Materials Transition

Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
www.tno.nl