Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Ontwikkelingen in emissies en concentraties van ammoniak in Nederland tussen 2005 en 2016

RIVM Rapport 2018-0163
R.J. Wichink Kruit et al.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu
*Ministerie van Volksgezondheid,
Welzijn en Sport*

Ontwikkelingen in emissies en concentraties van ammoniak in Nederland tussen 2005 en 2016

RIVM Rapport 2018-0163

Colofon

© RIVM 2018
Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), de titel van de publicatie en het jaar van uitgave.

DOI 10.21945/RIVM-2018-0163

R.J. Wichink Kruit (auteur), RIVM
R. Hoogerbrugge (auteur), RIVM
F.J. Sauter (auteur), RIVM
W.J. de Vries (auteur), RIVM
W.A.J. van Pul (auteur), RIVM

E.M. den Hoedt (redactie), RIVM

Contact:
Roy Wichink Kruit
Centrum Milieukwaliteit
Afdeling Data Milieu en Omgeving
Roy.Wichink.Kruit@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) in het kader van M/360011/Actieplan Ammoniak

Dit is een uitgave van:
Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
Nederland
www.rivm.nl

Publiekssamenvatting

Ontwikkelingen in emissies en concentraties van ammoniak in Nederland tussen 2005 en 2016

Ammoniak heeft effecten op het milieu en de volksgezondheid. Daarom meet het RIVM de concentraties van ammoniak in de lucht. Daarnaast stelt het RIVM vast hoeveel ammoniak elk jaar in Nederland door de industrie, de landbouw, het verkeer en dergelijke wordt uitgestoten (emissie). Voor de meeste luchtvervuilende stoffen zijn de ontwikkelingen van de concentraties in de lucht en de emissies met elkaar in lijn.

Sinds 2005 worden echter hogere ammoniakconcentraties in de lucht gemeten, maar zijn de vastgestelde emissies lager. Uit onderzoek van het RIVM blijkt dat driekwart van dit verschil kan worden verklaard door veranderingen in de atmosferische en chemische processen.

Door beleidsmaatregelen is de chemische samenstelling van de lucht veranderd. Er worden steeds minder zwavel- en stikstofdioxiden uitgestoten, waardoor de lucht schoner wordt. Deze gassen kunnen met ammoniak fijnstof vormen. Als er minder gassen in de lucht zijn wordt er minder fijnstof gevormd. Er blijft dan meer ammoniak in de lucht aanwezig. Dit verklaart de hogere concentratie van ammoniak in de lucht voor ongeveer 40 procent.

Een ander gevolg van de schonere lucht is dat er minder verzurende stoffen in de lucht aanwezig zijn. Hierdoor worden de bodem en de vegetatie minder zuur, met als gevolg dat er minder ammoniak kan neerslaan. Dit verklaart ongeveer 20 procent van de hogere concentratie van ammoniak. De weersomstandigheden, in combinatie met een aantal andere factoren, verklaren ook nog eens 15 procent.

De Commissie Deskundigen Meststoffenwet (CDM) heeft in een recent advies aan de minister van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) een aantal factoren aangegeven waardoor de emissies tussen 2005 en 2016 mogelijk minder zijn gedaald dan tot nu toe werd aangenomen. Een voorbeeld hiervan is de verminderde werking van combi-luchtwassers. Het RIVM heeft uitgerekend dat met deze factoren het resterende deel van het verschil te verklaren valt.

Kernwoorden: ammoniak, emissies, concentratie, luchtvervuiling

Synopsis

Developments in emissions and concentrations of ammonia in the Netherlands between 2005 and 2016

Ammonia has a deleterious effect on the environment and public health which is why the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) regularly measures the concentrations of ammonia in the air. RIVM also determines how much ammonia is emitted in the Netherlands each year by industry, agriculture, traffic, and other sources. For most air pollutants, the development of concentrations in the air and the rates of emission correspond.

Since 2005, however, higher ammonia concentrations have been measured in the air, despite registered emissions decreasing. Research completed by RIVM shows that three-quarters of this difference can be explained by changes in atmospheric and chemical processes.

The chemical composition of the air has changed in response to policy measures. Less sulphur and nitrogen oxide is being emitted, which makes the air cleaner. But these gases can form particulate matter with ammonia and, if less particulate matter is formed, more ammonia remains in the air. This explains about 40 percent of the increased concentration of ammonia in the air.

Another consequence of the cleaner air is that it now contains fewer acidifying substances. This makes the soil and the vegetation less acidic, with the result that less ammonia can be deposited. This explains about 20 percent of the difference; weather conditions, combined with a number of other factors, explain another 15 percent.

In a recent recommendation to the Minister of Agriculture, Nature and Food Quality (LNV), the Scientific Committee of the Manure Act (CDM) put forward a number of factors that might have caused emissions to decrease between 2005 and 2016 at a lower rate than previously assumed. One example of these is the reduced effect of combi-air scrubbers. RIVM has calculated that the remaining part of the difference can be explained by these factors.

Keywords: ammonia, emissions, concentration, air pollutants

Inhoudsopgave

Samenvatting — 9

1 Inleiding — 11

2 Processen die de ammoniakconcentratie in de lucht beïnvloeden — 15

3 Rapportage van emissies — 17

4 Het meten van ammoniakconcentraties — 19

5 Gemeten en berekende ammoniakconcentraties — 21

6 Onzekerheden in de ammoniakemissies — 27

7 Geografische verschillen — 29

8 Onderbouwing van de statistische significantie — 31

9 Conclusies — 33

10 Literatuur — 35

Bijlage 1: Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN) — 38

Bijlage 2: NH_3 als beste indicator voor de NH_3-emissies — 39

Bijlage 3: Atmosferische chemie – secundaire inorganische aerosolformatie in OPS — 40

Bijlage 4: Including the effect of co-deposition in modeling the surface-atmosphere exchange of ammonia — 43

Bijlage 5: Overzicht van bijdrages aan verklaring verschil door het OPS-model — 47

Bijlage 6: Het verloop van de verschillen tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties in de tijd — 48

Bijlage 7: Berekening van de p-waarde — 49

Bijlage 8: Gebruikte afkortingen — 50

Samenvatting

Ammoniak speelt een belangrijke rol bij diverse milieuvraagstukken. Zo is ammoniak één van de componenten die betrokken is bij de vorming van fijnstof in de lucht. Fijnstof is schadelijk voor de volksgezondheid. Ammoniak heeft ook invloed op de water- en bodemkwaliteit doordat het vanuit de lucht naar het oppervlak wordt getransporteerd (natte en droge depositie). Verhoogde stikstofdepositie draagt bij aan verzuring, vermesting en een afname van de biodiversiteit. Er zijn in 1992 in Rio de Janeiro wereldwijde afspraken gemaakt om het verlies van biodiversiteit tegen te gaan, het biodiversiteitsverdrag. In Europa is een netwerk van natuurgebieden aangewezen, Natura 2000, die beschermd moeten worden op grond van de Vogelrichtlijn (1979) en de Habitatrichtlijn (1992). Het Programma Aanpak Stikstof (PAS) is het beleid waarmee Nederland het hoofd biedt aan de problematiek rond stikstof en Natura 2000.

Concentraties en emissies van ammoniak lopen uiteen
De ammoniakconcentratie in de lucht wordt gemeten om te volgen welk effect maatregelen hebben gehad, die zijn genomen om de schadelijke effecten van ammoniak terug te dringen. Hiervoor zijn twee meetnetten beschikbaar: het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN).
Daarnaast wordt elk jaar vastgesteld op basis van registraties hoeveel ammoniak er in Nederland wordt uitgestoten (ammoniakemissie). Dit wordt gerapporteerd door de Emissieregistratie (ER), de gerapporteerde ammoniakemissie.
Als de metingen van de ammoniakconcentraties en de gerapporteerde emissies naast elkaar worden gezet, dan is te zien dat deze vanaf 2005 uiteen lopen. De concentraties vertonen een stijgende lijn, terwijl de emissies een dalende lijn vertonen. In deze studie is dit nader onderzocht.

Atmosferische en chemische processen
De concentratie van ammoniak in de lucht is een resultante van diverse atmosferische en chemische processen. Uiteraard zijn de emissies en de verspreiding vanaf de emissiebron zeer belangrijk. Daarnaast vinden er in de lucht atmosferische en chemische processen met ammoniak plaats. Ammoniak kan met andere stoffen reageren en fijnstof vormen. Het is dan niet meer als ammoniak in de lucht aanwezig en leidt dus tot lagere ammoniakconcentraties.
Daarnaast kan ammoniak neerslaan op het aardoppervlak en op gewassen. Dit kan in een droge en natte vorm (respectievelijk droge en natte depositie).

OPS-model
Vanwege de processen in de atmosfeer, kunnen de jaarlijks vastgestelde gerapporteerde ammoniakemissies niet zomaar vergeleken worden met de gemeten ammoniakconcentraties. De emissies moeten worden omgerekend naar concentraties. Het RIVM heeft hiervoor het OPS-model ontwikkeld. Dit model wordt jaarlijks bijgewerkt met de nieuwste wetenschappelijke inzichten en is recentelijk onderworpen aan een

internationale review. In dit model zijn de belangrijkste atmosferische en chemische processen opgenomen. Vervolgens kan met het OPS-model worden nagegaan wat de invloed van die processen is op de berekende concentraties. Met andere woorden, welke factoren spelen een rol en in welke mate.

Atmosferische en chemische processen verklaren driekwart
Uit de berekeningen met het OPS-model zijn drie belangrijke factoren naar voren gekomen: de chemische samenstelling van de lucht, de invloed van andere stoffen op de depositie en de weersomstandigheden.

Als eerste blijkt dat de chemische samenstelling van de lucht in de afgelopen jaren is veranderd en daarmee de omzetting van ammoniak naar de fijnstof. Er worden steeds minder zwavel- en stikstofdioxiden uitgestoten en daardoor wordt de lucht schoner. Deze gassen kunnen met ammoniak fijnstof vormen. Als er minder fijnstof wordt gevormd, dan blijft er meer ammoniak in de lucht aanwezig. Dit verklaart de toegenomen concentratie ten opzichte van de verminderde uitstoot van ammoniak in de lucht voor ongeveer 40 procent.
Een ander gevolg van de schonere lucht is dat er minder verzurende stoffen in de lucht aanwezig zijn. Hierdoor worden de bodem en de vegetatie minder zuur, met als gevolg dat er minder ammoniak kan neerslaan. Dit verklaart ongeveer 20 procent van het verschil.
Veranderende weersomstandigheden en overige factoren, waaronder veranderingen in verspreiding van emissies vanuit stallen en bij aanwenden van mest, verklaren nog eens ongeveer 15 procent. Bij elkaar kunnen de atmosferische en chemische processen in het OPS-model ongeveer driekwart van het verschil verklaren.

De Commissie Deskundigen Meststoffenwet heeft in een recent advies een aantal factoren aangegeven (o.a. verminderde werking combi-luchtwassers) waardoor de emissies tussen 2005 en 2016 mogelijk minder sterk zijn gedaald. Het resterende verschil van een kwart kan worden verklaard door aan te nemen dat de emissiedaling in de periode 2005-2016 minder is geweest dan tot nu toe is aangenomen.

Met het OPS-model is ook gekeken of er binnen Nederland nog geografische verschillen zijn. Deze zijn er vrijwel niet, alleen aan de kust is er een behoorlijk verschil tussen de trends in de gemeten en berekende ammoniakconcentraties.

1 Inleiding

Ammoniak speelt een belangrijke rol bij milieuvraagstukken. Zo kan het fijnstof vormen in de lucht door te reageren met zwavel- en stikstofoxiden. Fijnstof in de lucht kan schadelijke effecten op de volksgezondheid hebben.

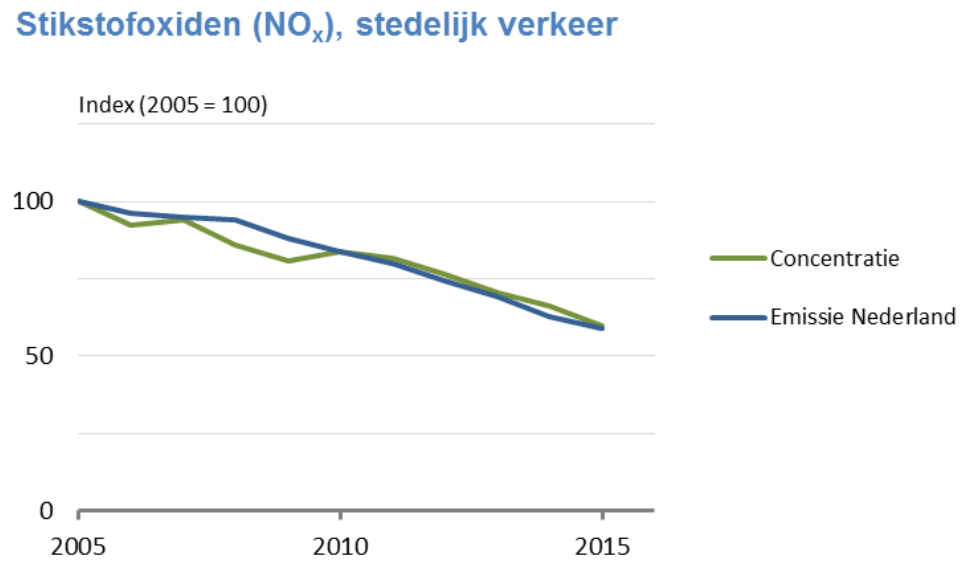
Ammoniak heeft ook invloed op de water- en bodemkwaliteit doordat het vanuit de lucht op de aarde en op gewassen kan neerslaan (depositie). Dit kan in een natte vorm, bijvoorbeeld als het regent (natte depositie) of in een droge vorm (droge depositie).
Ammoniak is een belangrijke bron van stikstofdepositie; de chemische samenstelling van ammoniak is NH_3 (een stikstofatoom met 3 waterstofatomen). De andere belangrijke bron wordt gevormd door stikstofoxide (NO) en stikstofdioxide (NO_2), samen NO_x geheten, afkomstig van verkeer en industrie.

Verhoogde stikstofdepositie draagt bij aan verzuring en vermesting. Bij verzuring worden de omstandigheden in de bodem zuurder. Bij vermesting worden er meer voedingsstoffen aan de bodem toegevoegd. Beide processen kunnen leiden tot een afname van de biodiversiteit. Er zijn in 1992 in Rio de Janeiro wereldwijde afspraken gemaakt om het verlies van biodiversiteit tegen te gaan, het biodiversiteitsverdrag. In Europa is een netwerk van natuurgebieden aangewezen, Natura 2000, die beschermd moeten worden op grond van de Vogelrichtlijn (1979) en de Habitatrichtlijn (1992). Het Programma Aanpak Stikstof (PAS) is het beleid waarmee Nederland het hoofd biedt aan de problematiek rond stikstof en Natura 2000. In Nederland en in Europa wordt al enkele decennia beleid gevoerd om de negatieve effecten van stikstof op onze leefomgeving terug te dringen. Dit wordt vooral gedaan door maatregelen te nemen die voorkomen dat stikstof in de lucht terecht komt. Enerzijds zijn er maatregelen genomen om de NO_x-emissies van de industrie en het verkeer terug te dringen. Anderzijds zijn er maatregelen genomen om de NH_3-emissies van de landbouw terug te dringen.

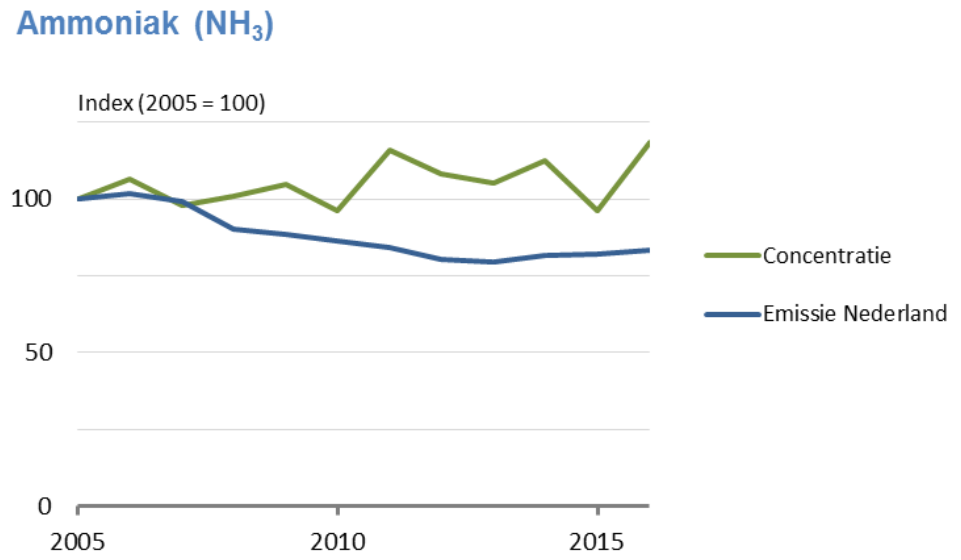
Om de ammoniakproblematiek in beeld te brengen en te kunnen volgen zijn er twee meetnetten ingericht, het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN). Het LML meet op een groot aantal plekken in Nederland de luchtconcentraties van veel verschillende stoffen waaronder NO_x en NH_3. Daarnaast meet het MAN sinds 2005 in een groot aantal Natura 2000-gebieden de NH_3-concentraties (zie Bijlage 1 voor verdere informatie over het LML en het MAN). Deze metingen worden aangeleverd aan het Compendium voor de Leefomgeving (CLO). Het CLO presenteert het tijdsverloop van deze metingen samen met de de gerapporteerde (vastgestelde) emissies die de Emissieregistratie (ER) aanlevert. Naast ammoniak doet het CLO dit ook voor andere stoffen waaronder stikstofoxiden, zwaveloxiden, en fijnstof.

Voor de meeste stoffen in het CLO zijn de ontwikkelingen van de gerapporteerde emissies in lijn met de ontwikkelingen in de gemeten

luchtconcentraties (zie bijvoorbeeld Figuur 1 voor $NO_{x)}$. Dit geldt echter niet voor ammoniak (zie Figuur 2).



Figuur 1. Verloop van de genormaliseerde gemeten NO_x-concentratie en de gerapporteerde NO_x-emissie van stedelijk verkeer in Nederland tussen 2005-2015 (http://www.clo.nl/indicatoren/nl0081-relatie-ontwikkelingen-emissies-en-luchtkwaliteit).



Figuur 2. Verloop van de genormaliseerde gemeten NH_3-concentratie en de gerapporteerde NH_3-emissie in Nederland tussen 2005-2016 (http://www.clo.nl/indicatoren/nl0081-relatie-ontwikkelingen-emissies-en-luchtkwaliteit).

De vraag dient zich aan hoe het komt dat de ontwikkeling in de tijd van de gerapporteerde emissies van ammoniak niet overeenkomt met de ontwikkeling in de concentratiemetingen.

In 2017 heeft het RIVM al onderzocht waar het verschil tussen de trends in gerapporteerde ammoniakemissies en gemeten ammoniak-concentraties tussen 1990 en 2014 vandaan komt[1]. Dit onderzoek heeft uitgewezen dat de chemische omstandigheden van de atmosfeer en de weersomstandigheden een belangrijke invloed hebben op de ontwikkeling van de ammoniakconcentraties.

Het ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) heeft het RIVM vervolgens gevraagd om de concentraties over de periode 2005-2014 nader te onderzoeken en te duiden. Voor de huidige studie is de onderzochte tijdsperiode uitgebreid met twee jaren, van 2005-2016. Ook is er naar een groter aantal meetlocaties gekeken (35 in plaats van 8).

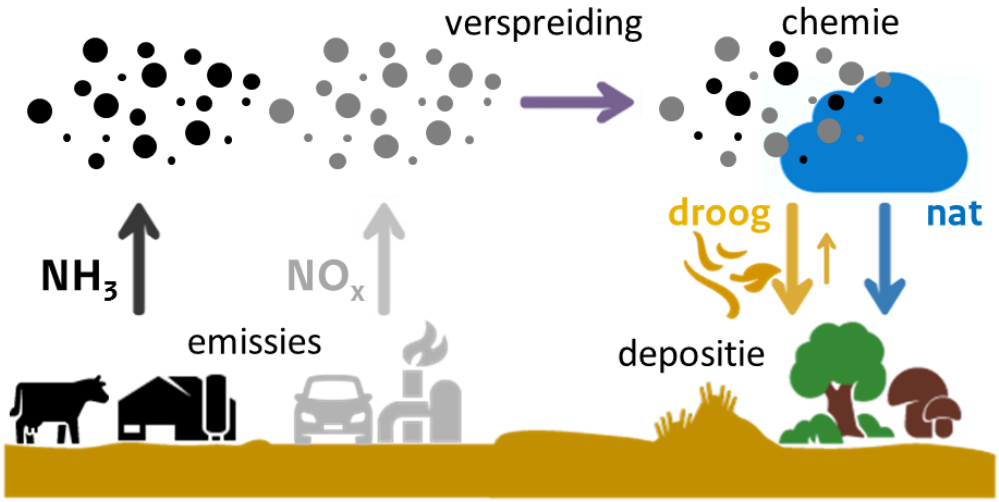
Daarnaast heeft LNV de Commissie Deskundigen Meststoffenwet (CDM) gevraagd om een analyse uit te voeren naar de werkelijke ammoniakemissies in de periode 2005-2016. De uitkomsten van deze analyse zijn verwerkt bij de duiding van de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties.

[1] Wichink Kruit et al., 2017

2 Processen die de ammoniakconcentratie in de lucht beïnvloeden

Voordat er verder wordt ingegaan op de verschillen in ontwikkelingen van concentraties en emissies, is het belangrijk te begrijpen welke processen de stikstofconcentratie (zowel van stikstofoxiden als ammoniak) in de lucht beïnvloeden. Dit is een complex geheel waarbij veel factoren een rol spelen. Figuur 3 geeft een overzicht van de belangrijkste atmosferische processen. Grofweg zijn dit er vier: emissies, verspreiding, atmosferische chemie en depositie. Gezien de vraagstelling van dit rapport gaan we vooral in op de ammoniakconcentratie in de lucht.

Emissies
Ten eerste zijn het de emissies zelf, die invloed hebben op de stikstofconcentratie. Immers, zonder emissies komt er geen stikstof in de atmosfeer. Deze emissies hebben verschillende bronnen. NO_x worden vooral door het verkeer en de industrie uitgestoten, terwijl NH_3 vooral vanuit de landbouw komt.
De belangrijkste emissiebronnen van NH_3 zijn de stallen waarin de dieren gehuisvest zijn en het land waarover mest uit de stallen verspreid wordt (mestaanwending). Beide routes veroorzaken ieder ruim 40% van de totale Nederlandse ammoniakemissie uit de landbouw[2].



Figuur 3. Schematisch overzicht van emissie, verspreiding, chemie en depositie van reactief stikstof.

[2] Er is een verschil in de bijdragen van de verschillende soorten emissie aan de concentratie in de lucht: stalemissies dragen per geëmitteerde hoeveelheid ammoniak meer bij aan de concentraties in de lucht dan aanwendingsemissies. Dit komt doordat aanwendingsemissies doorgaans overdag plaatsvinden onder weersomstandigheden waarbij veel atmosferische menging en transport mogelijk is. Hierdoor wordt de geëmitteerde ammoniak meer verspreid en is de invloed op de concentraties kleiner dan bij stalemissies die het gehele jaar door plaatsvinden.

Verspreiding
Eenmaal in de atmosfeer worden de stikstofgassen verdund en door de wind over een groot gebied verspreid. Hoe de uitstoot zich verspreidt, hangt af van het type bron, de weersomstandigheden en de omgeving.

Atmosferische chemie
Ammoniak kan met andere stoffen reageren en fijnstof vormen. Het is dan niet meer als ammoniak in de lucht aanwezig. Fijnstof kan grotere afstanden afleggen dan ammoniak.

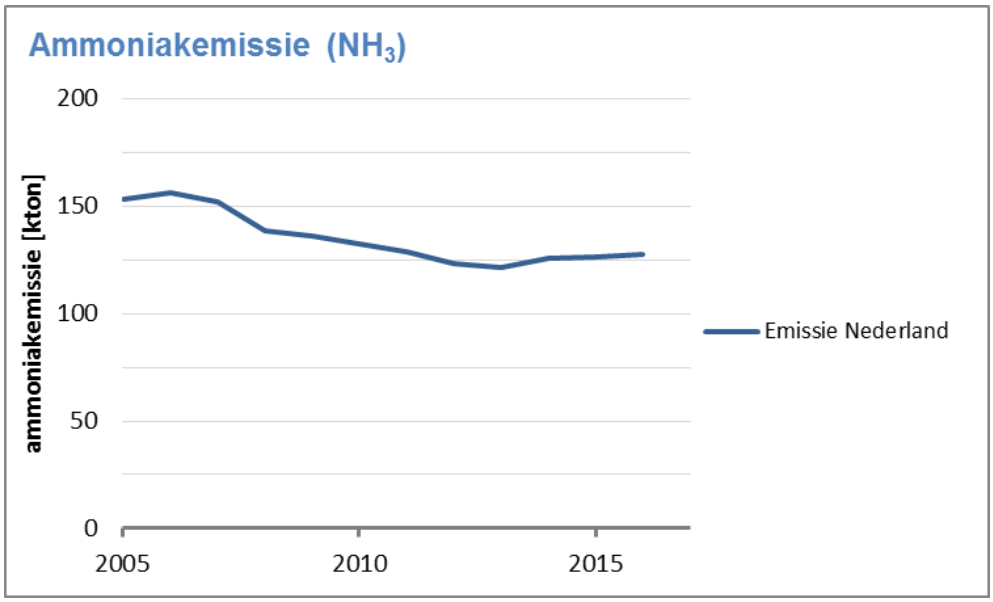
Depositie
Zowel gassen als fijnstof kunnen op hun reis door de lucht neerslaan op gewassen en op het aardoppervlak (depositie). Dit kan als gevolg van turbulente wervelingen in de atmosfeer (droge depositie) en als gevolg van neerslag (natte depositie). De droge depositie wordt beïnvloed door de weersomstandigheden en door de chemische samenstelling van het aardoppervlak en van het bladoppervlak van gewassen. Hoe zuurder het oppervlak hoe makkelijker de ammoniak neerslaat. De natte depositie wordt beïnvloed door de neerslagintensiteit en –hoeveelheid. Ammoniak lost relatief goed op in water en komt daardoor makkelijk met regen naar beneden.

OPS-model
Om de effecten van al deze atmosferische en chemische processen te kunnen berekenen heeft het RIVM het OPS-model (Operationeel Prioritaire Stoffen-model) ontwikkeld. Dit model wordt sinds 1989 gebruikt om de relatie tussen de uitstoot van stoffen in Europa enerzijds en de concentratie of depositie van die stoffen anderzijds op Nederlandse schaal te bepalen. Het model wordt elk jaar bijgewerkt met de nieuwste wetenschappelijke inzichten en is recentelijk onderworpen aan een internationale review[3].
Het OPS-model wordt in deze studie gebruikt om de gerapporteerde emissies om te rekenen naar berekende concentraties. Zoals hierboven toegelicht beïnvloeden veel factoren de ammoniakconcentratie in de lucht waardoor deze niet gelijk kan worden gesteld aan de ammoniakemissie. Om de gemeten waarden (groene lijn in Figuur 2) te kunnen vergelijken met de gerapporteerde emissies (blauwe lijn in Figuur 2) moeten de emissies worden omgerekend naar concentraties. Vervolgens kan dan nader worden gekeken naar het verschil tussen beide lijnen.

[3] Sutton et al., 2015

3 Rapportage van emissies

De totale emissie van ammoniak naar de lucht in Nederland wordt niet gemeten. Dat is niet mogelijk. Met behulp van het model ontwikkeld door de werkgroep National Emission Model Agriculture (NEMA)[4] van de CDM wordt de emissie uit de landbouw jaarlijks geraamd. Dit gebeurt op basis van een groot aantal databestanden waaronder de Gecombineerde Opgave en verschillende andere landelijke registraties. De NEMA geeft dit door aan de Emissieregistratie (ER): de gerapporteerde ammoniakemissie.
De Emissieregistratie voegt hier de gerapporteerde ammoniakemissies van de overige sectoren, waaronder industrie en verkeer, aan toe en rapporteert de totale Nederlandse ammoniakemissie. Voor de periode 2005-2016 staan de gerapporteerde totale Nederlandse ammoniakemissies weergegeven in Figuur 4. N.B. Dit zijn absolute hoeveelheden in tegenstelling tot dezelfde blauwe lijn in Figuur 2, waar de hoeveelheden geïndexeerd zijn naar 2005.



Figuur 4. Totale Nederlandse ammoniakemissie tussen 2005 en 2016 (bron: www.emissieregistratie.nl) uit de emissiereeks 1990-2016.

Er is een daling in de totale ammoniakemissie tot en met 2013 waarna een lichte stijging optreedt. Figuur 4 geeft het samengaan weer van twee ontwikkelingen: een dalende en een stijgende waarbij de dalende ontwikkeling tot 2013 bepalend was en de stijgende vanaf 2013.

Factoren die meespelen bij de daling van de ammoniakemissie zijn:

- Meer emissiearme varkens-, kippen- en melkveestallen. Deze zorgen sinds 2009 voor een afname van de ammoniakemissie.
- Meer export van mest naar het buitenland.

[4] Deze werkgroep bestaat uit emissiedeskundigen van verschillende instituten: WUR, RIVM, CBS en PBL.

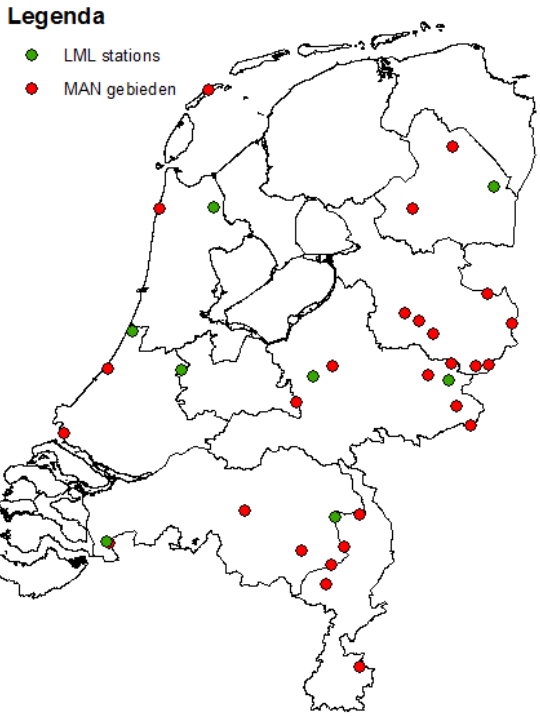
- Meer toepassing van injectie van mest in de bodem in plaats van onderwerken van mest op bouwland. Mestinjecties zorgen voor een lagere ammoniakuitstoot.

Factoren die voor een stijging zorgen zijn:

- Hogere stikstofgehaltes in mest door hogere eiwitgehaltes in het rantsoen van melkvee om de melkproductie te verhogen.
- Meer melkvee omdat boeren na 2013 zijn gaan voorsorteren op het afschaffen van het melkquotum in 2015.

4 Het meten van ammoniakconcentraties

In Nederland zijn er twee meetnetten om ammoniakconcentraties te meten: het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit en het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden.
Het LML bestaat sinds 1993 en meet verspreid over het land elk uur de ammoniakconcentratie. Aanvankelijk waren er acht meetpunten; sinds 2014 zes. Het MAN bestaat sinds 2005 en meet de maandelijkse gemiddelde ammoniakconcentraties in een groot aantal Natura 2000-gebieden (zie Bijlage 1).
In deze studie zijn in totaal 27 Natura 2000-gebieden plus de acht LML-stations meegenomen. Dit maakt in totaal 35 meetlocaties (zie Figuur 5).



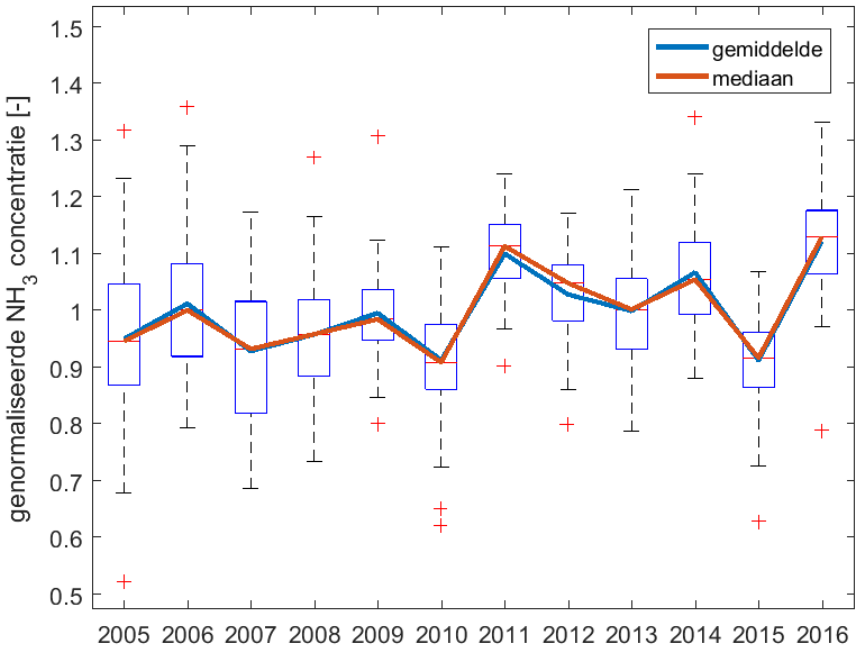
Figuur 5. Locatie van de 8 LML stations en de 27 MAN gebieden die zijn gebruikt in deze studie.

Op de twee LML stations (Huijbergen en Eibergen) waar sinds 2014 de uurlijkse metingen gestopt zijn, wordt sindsdien met de meetmethode uit het MAN op maandbasis doorgemeten.

Voor de berekening van de gemiddelde trend op alle meetlocaties, worden de jaargemiddelde metingen van elke locatie gedeeld door het langjarig gemiddelde van die locatie. Dit heet normalisatie.

Figuur 6 laat het gemiddelde, de mediaan[5] en de spreiding zien van de 35 genormaliseerde tijdreeksen. Om de emissies en concentraties in één grafiek te kunnen weergeven wordt het gemiddelde van de genormaliseerde concentraties nog geïndexeerd op 2005 (zoals in Figuur 2).
De figuur laat zien dat er nauwelijks een verschil is tussen de trend van het gemiddelde (blauwe lijn) en de trend van de mediaan (rode lijn).

De ammoniakconcentratie in de lucht is een van de componenten die momenteel gemeten worden (zie Bijlage 1). Van alle componenten blijkt de ammoniakconcentratie het meest geschikt om met de Nederlandse ammoniakemissies te vergelijken. De ammoniakconcentratie is namelijk voor een groot deel afkomstig van Nederlandse ammoniakemissies en in mindere mate van buitenlandse emissies (zie Bijlage 2).



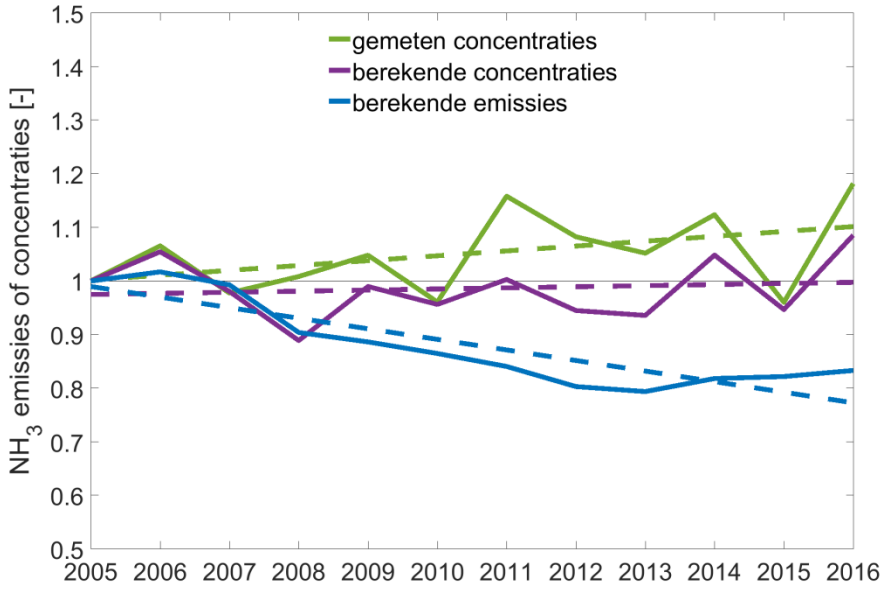
Figuur 6. Genormaliseerde tijdreeksen van de 35 meetlocaties waar ammoniak wordt gemeten tussen 2005 en 2016. Weergegeven zijn de mediaan (rode lijn), het gemiddelde (blauwe lijn), de range waartussen 25% en 75% van de waarden zit (blauwe rechthoeken); de range van alle datapunten die niet als uitbijters worden beschouwd (zwart gestreepte lijnen); de uitbijters (+)

[5] Mediaan: die waarde in een reeks metingen waarbij de helft van de metingen eronder zit en de andere helft erboven

5 Gemeten en berekende ammoniakconcentraties

Een eerdere studie van het RIVM[6] uit 2017 wees uit dat de chemische omstandigheden van de atmosfeer en de weersomstandigheden een belangrijke invloed hebben op de de ammoniakconcentratie in de atmosfeer.
De hoeveelheid zwavel- en stikstofdioxide in de lucht bepaalt bijvoorbeeld hoeveel ammoniak kan worden gebonden in de vorm van fijnstof. Als de concentraties zwavel- en stikstofdioxide dalen, dan kan er minder ammoniak worden gebonden. Dit betekent dat als de ammoniakemissie gelijk blijft de ammoniakconcentratie hoger wordt. Dit effect van een veranderende chemische samenstelling van de atmosfeer op de ammoniakconcentraties in de lucht is ook in andere Europese landen waargenomen[7] en speelt wereldwijd een rol bij de waargenomen ammoniakconcentraties in de lucht[8].

Figuur 7 toont drie verschillende lijnen: de ontwikkeling van de gerapporteerde ammoniakemissies (blauwe lijn), de daaruit berekende ammoniakconcentraties met het OPS-model (paarse lijn), en de gemeten ammoniakconcentraties (groene lijn).



Figuur 7. Ontwikkeling in de tijd van de gemeten ammoniakconcentraties (groene lijn), de berekende ammoniakconcentraties (paarse lijn), en de totale Nederlandse gerapporteerde ammoniakemissie (blauwe lijn). De stippellijnen zijn de lineaire trendlijnen door de data.

[6] Wichink Kruit et al., 2017
[7] bijvoorbeeld Horvath et al., 2009; Tang et al., 2018
[8] Warner et al., 2017

Voor de berekende en gemeten ammoniakconcentraties zijn de 35 meetlocaties als uitgangspunt genomen. Per locatie zijn de concentraties genormaliseerd en vervolgens over alle locaties gemiddeld. De gemiddelde tijdreeksen die dit opleverde zijn geïndexeerd op 2005, dat wil zeggen dat alle veranderingen in de tijdreeks worden weergegeven ten opzichte van de situatie in 2005 (2005 = 100; zie ook Hoofdstuk 4).

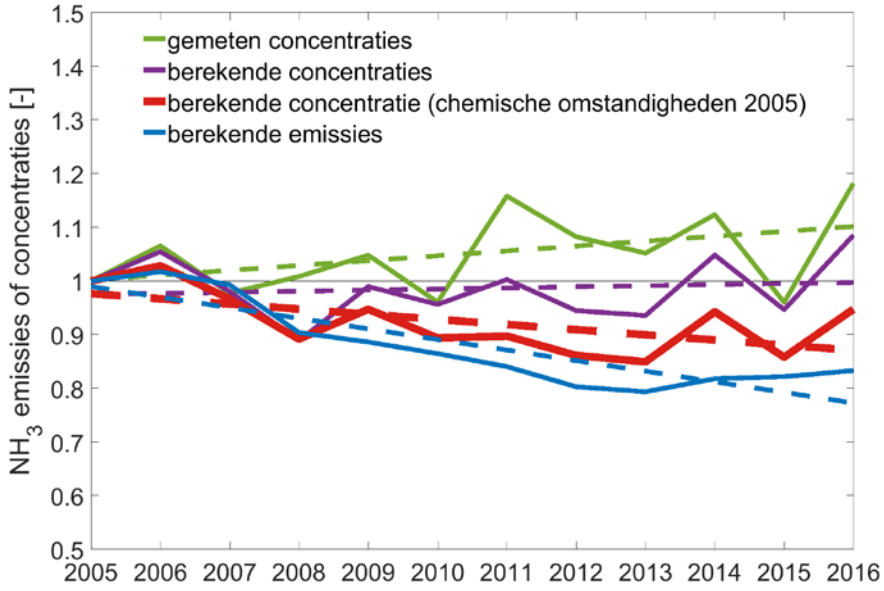
Het doel was te onderzoeken in hoeverre de tijdreeks van de berekende ammoniakconcentraties (paarse lijn) de tijdreeks van de gemeten concentraties (groene lijn) zo goed mogelijk kan benaderen. Idealiter vallen beide lijnen samen, want dan verklaren alle factoren die meegenomen worden in het OPS-model het verschil tussen de ontwikkelingen in de emissies en de gemeten concentraties. De berekende concentraties komen immers tot stand door de emissies door te rekenen met het OPS-model. De voor deze studie belangrijkste meegenomen factoren zijn: de chemische samenstelling van de atmosfeer, co-depositie, en de weersomstandigheden. Deze worden in dit hoofdstuk verder uitgewerkt.

Zoals uit Figuur 7 blijkt, vallen de groene en paarse lijn niet samen. Dit betekent dat er buiten het OPS-model nog andere factoren een rol spelen in de verklaring van het verschil.
In de hieronder volgende paragrafen wordt echter eerst ingegaan op de factoren binnen het OPS-model. Deze verklaren ongeveer driekwart van het verschil tussen de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties.
De tijdreeksen in Figuur 7 vormen geen rechte lijn. Om de verschillen beter zichtbaar te maken is voor elke lijn de trend bepaald. Deze lineaire trendlijnen zijn de stippellijnen.

Invloed van de chemische samenstelling van de atmosfeer
In de atmosfeer vinden veel chemische processen plaats. Zo kan de chemische samenstelling van de atmosfeer ervoor zorgen dat ammoniak ‘verdwijnt’ als fijnstof. Maar er zijn meer chemische processen. Een uitgebreide beschrijving daarvan is te vinden in Bijlage 3.

Om te zien hoe groot het effect is van de veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer tussen 2005 en 2016, is de hele reeks met het model op twee manieren doorgerekend. Een keer met de jaarlijkse chemische omzettingssnelheden (paarse lijn in Figuur 7 en Figuur 8) en een keer met de chemische omzettingssnelheden van het jaar 2005 als uitgangspunt (de rode lijn in Figuur 8). Hiermee kan de invloed van de veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer zichtbaar gemaakt worden.

De rode lijn ligt beduidend lager dan de paarse lijn. Het verschil hiertussen is ongeveer 40% van het verschil tussen de blauwe en de groene lijn, het verschil dat verklaard moet worden. De veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer ten opzichte van 2005 verklaart hiermee ongeveer 40% van het verschil tussen de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties.



Figuur 8. Effect van een veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer op de ammoniakconcentratie in de lucht. Weergegeven zijn de gemeten waarden (groene lijn), de gerapporteerde emissies (blauwe lijn), de berekende ammoniakconcentraties op basis van jaarlijkse chemische omzettingssnelheden (paarse lijn), en de berekende ammoniakconcentraties op basis van de chemische omstandigheden van 2005 (rode lijn); de stippellijnen zijn de lineaire trends.

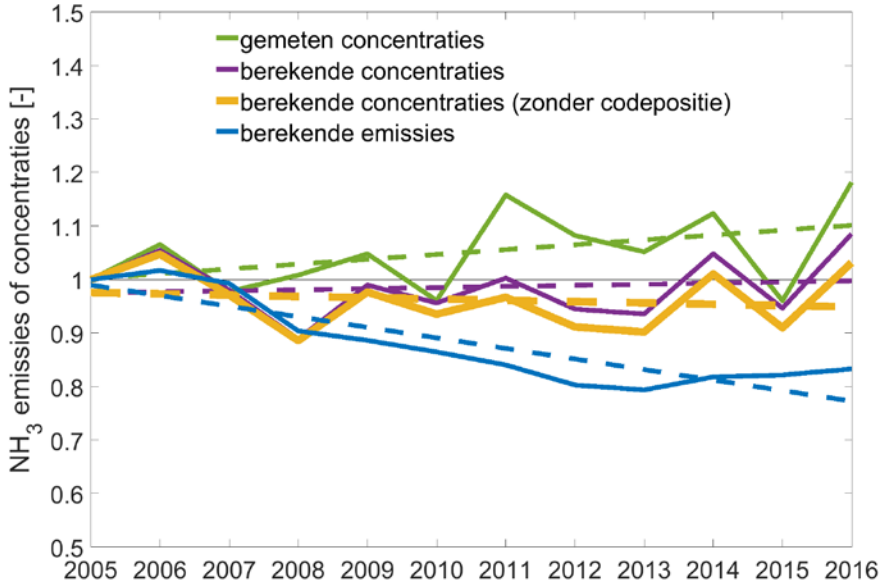
Invloed van co-depositie

De chemische samenstelling van de atmosfeer heeft ook invloed op de depositie van ammoniak. Als er meer zwavel- en stikstofdioxide in de atmosfeer aanwezig is, is het oppervlak van gewassen en het aardoppervlak waarop ammoniak neerslaat zuurder. Ammoniak kan zich aan zure oppervlakken gemakkelijker hechten. Het proces waarbij meerdere stoffen tegelijkertijd op hetzelfde oppervlak neerslaan (deponeren) en daarmee elkaars depositie beïnvloeden heet co-depositie[9].
Ook hier geldt dat wanneer de zwavel- en stikstofdioxideconcentraties afnemen, dit proces minder gemakkelijk plaats zal vinden. Ammoniak blijft dan langer in de atmosfeer achter waarmee de ammoniakconcentratie toeneemt.

Om te zien hoe groot het effect is van de veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer op de ammoniakdepositie - en daarmee op de ammoniakconcentraties - zijn de gerapporteerde emissies omgerekend tot concentraties zowel zonder het meenemen van co-depositie als met co-depositie. In Figuur 9 zijn dit respectievelijk de gele en paarse lijn.

[9] Het co-depositieproces is nog niet in de operationele OPS versie 4.5.2 geïmplementeerd en is speciaal voor dit onderzoek in OPS versie 4.5.2 ingebouwd. Een beschrijving van het proces en de modelvergelijkingen is te vinden in Bijlage 4: .

De gele lijn ligt onder de paarse lijn. Dit betekent dat ook het co-depositieproces een bijdrage levert aan de verklaring van het verschil tussen de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties. Deze bijdrage is ongeveer 20%.



Figuur 9. Effect van co-depositie op de ammoniakconcentratie in de lucht. Weergegeven zijn de gemeten waarden (groene lijn), de gerapporteerde emissies (blauwe lijn), de berekende ammoniakconcentraties met co-depositie (paarse lijn), en de berekende ammoniakconcentraties zonder co-depositie (gele lijn); de stippellijnen zijn de bijbehorende lineaire trends.

Invloed van veranderende weersomstandigheden

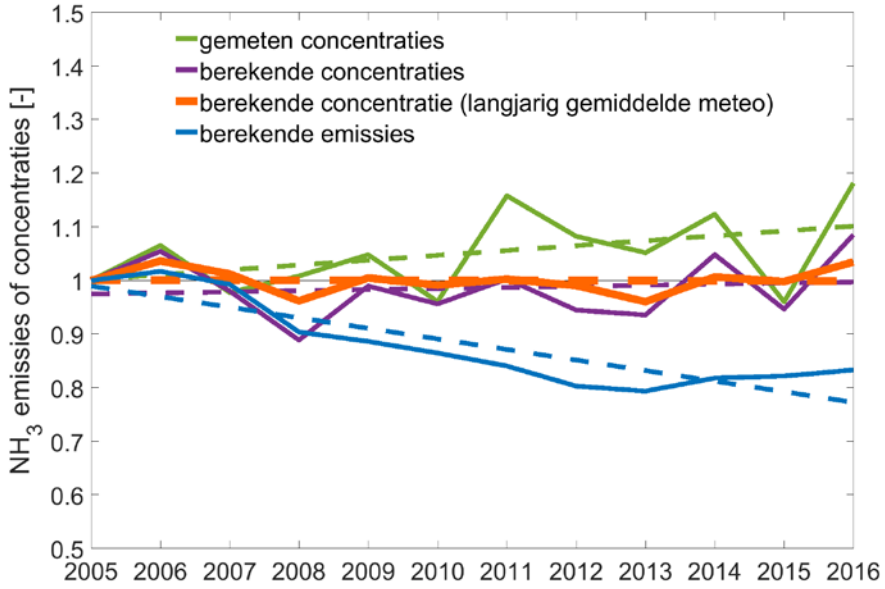
Ook van het weer weten we dat het een belangrijke invloed heeft op de ammoniakconcentraties in de atmosfeer. Van jaar tot jaar kunnen de temperatuur en de neerslaghoeveelheden verschillen. Een nat en koud jaar zal in het algemeen resulteren in lagere concentraties, terwijl een warm en droog jaar tot hogere concentraties leidt. Dit komt voor een belangrijk deel doordat er bij warm, droog weer meer ammoniak uit de mest kan verdampen. Maar ook de windsnelheid en de weersomstandigheden tijdens het moment van mesttoediening zijn van invloed op de ammoniakemissie.

Doordat natte, koele jaren en droge, warme jaren elkaar geregeld afwisselen, is er bij een lange tijdreeks geen groot effect van het weer op de trend in de ammoniakconcentraties te verwachten. Om het effect van veranderende weersomstandigheden te bepalen, is de hele reeks ook met het langjarig weersgemiddelde van de periode 2005 tot en met 2014 doorgerekend[10]. Dit is de oranje lijn in Figuur 10.

[10] Er is hier gekozen om de langjarige gemiddelde meteorologie van 2005-2014 te gebruiken in plaats van de langjarig gemiddelde meteorologie van het vorige 10-jaars tijdvak 1995-2004, omdat de periode 2005-2014 beter aansluit bij de onderzochte periode.

De oranje lijn met het langjarig weersgemiddelde laat een vrij vlakke lijn zien in vergelijking tot de paarse lijn, die berekend is op basis van de jaarlijkse weersomstandigheden. Dit betekent dat veranderende weersomstandigheden een zeer kleine bijdrage leveren aan de verklaring van het verschil in trends, namelijk ongeveer 5%.

Overige factoren in het model, waaronder veranderingen in verspreiding van emissies vanuit stallen en bij aanwenden van mest, verklaren nog eens ongeveer 10% van het verschil tussen de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties.



Figuur 10. Effect van het weer op de ammoniakconcentratie in de lucht. Weergegeven zijn de gemeten waarden (groene lijn), de gerapporteerde emissies (blauwe lijn), de berekende ammoniakconcentraties met jaarlijkse weersomstandigheden (paarse lijn), en de berekende ammoniakconcentraties met het langjarige weersgemiddelde 2005-2014 (oranje lijn); de stippellijnen zijn de bijbehorende lineaire trends.

Samenvatting

Samenvattend, blijkt de chemische samenstelling van de atmosfeer voor ongeveer 40% het verschil tussen de trend van de gerapporteerde emissies en de trend van de gemeten concentraties te verklaren. Co-depositie blijkt ook een rol te spelen. Het verklaart ongeveer 20% van het verschil. Het meenemen van veranderende weersomstandigheden verklaart nog eens 5%. Overige factoren in het OPS-model verklaren 10% van het verschil.
Bij elkaar kan het omrekenen van de gerapporteerde emissies via het OPS-model naar berekende concentraties zo'n driekwart van het verschil verklaren[11].

[11] In Bijlage 5: Overzicht van bijdrages aan verklaring verschil door het OPS-model is een overzichtstabel van de trends in de gerapporteerde emissies, gemeten concentraties en de gemodelleerde concentraties te vinden.

6 Onzekerheden in de ammoniakemissies

De vraag is of het resterende verschil van ongeveer een kwart (ongeveer 0,7% concentratiestijging per jaar) verklaard kan worden door onzekerheden in de ammoniakemissies zelf.

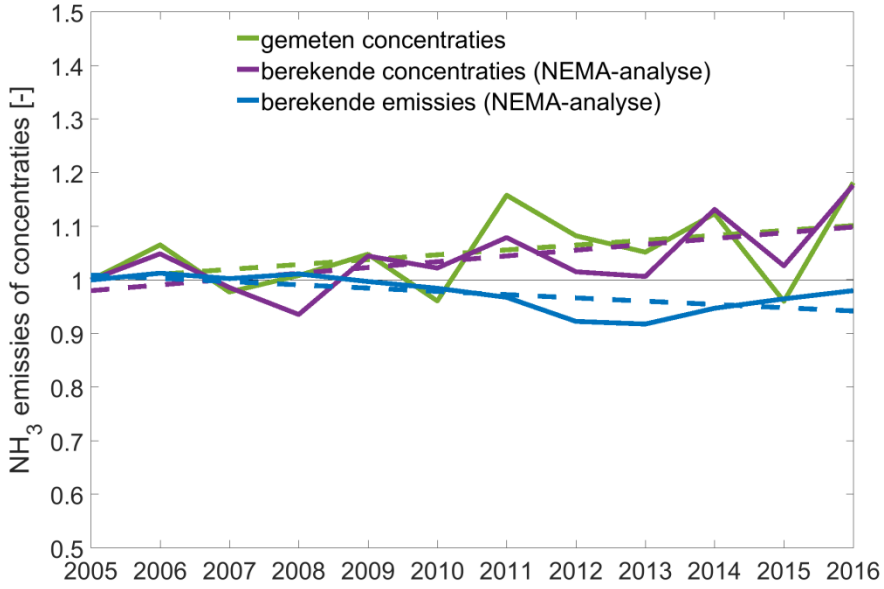
De werkgroep NEMA van de CDM heeft een analyse uitgevoerd naar factoren die er mogelijk toe hebben geleid dat de werkelijke ammoniakemissies in de periode 2005-2016 niet of minder sterk zijn gedaald dan de gerapporteerde ammoniakemissies[12]. Er is hierbij geen volledige en systematische onzekerheidsanalyse uitgevoerd van alle relevante factoren in de NEMA-methodiek.

De werkgroep heeft drie factoren geïdentificeerd die de laatste jaren zijn veranderd, die relatief onzeker zijn en die een rol zouden kunnen spelen bij de verklaring van het overige verschil tussen het verloop van gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties. Deze drie factoren zijn:
i) de emissiereductie door emissiearme stallen
ii) de afzet van mest buiten de Nederlandse landbouw
iii) de toepassing van emissiearme mesttoedieningstechnieken.

Berekeningen met het model NEMA laten zien dat er amper sprake is van een daling van de ammoniakemissies in de periode 2005-2016. De NEMA heeft vervolgens bekeken wat de effecten zijn voor de gerapporteerde emissies als wordt aangenomen dat de ammoniakemissie uit emissiearme stallen hoger is, dat er meer mest buiten de landbouw wordt afgezet en dat de mest minder emissiearm wordt toegediend dan verwacht. Hierbij zijn aannames gemaakt die nog wel nader getoetst dienen te worden.

Om het effect van deze drie factoren op de trend van de ammoniakconcentraties te bepalen, zijn de emissies opnieuw berekend waarbij de hierboven genoemde factoren zijn meegenomen. Vervolgens zijn deze emissies met het OPS-model omgerekend tot berekende concentraties (de paarse lijn in Figuur 11). Deze paarse lijn nadert de groene lijn (gemeten concentraties) een stuk beter dan de blauwe lijn (gerapporteerde emissies) en verklaart ongeveer een kwart van het verschil tussen de trends. Bovenstaande aannames van de NEMA zouden daarom het resterende kwart van het verschil tussen de gerapporteerde emissies en de gemeten concentraties kunnen verklaren.

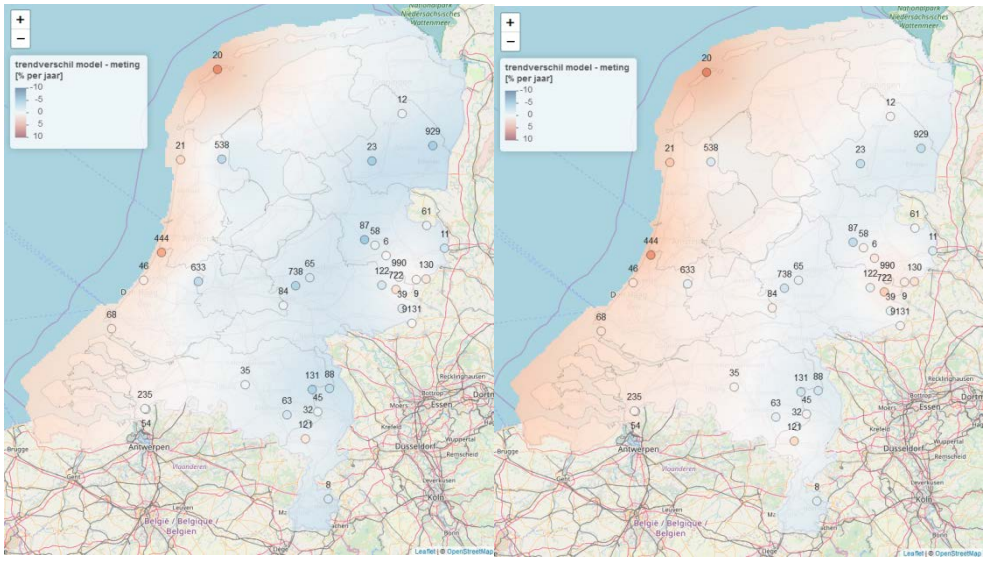
[12] Commissie Deskundigen Meststoffenwet, 2018



Figuur 11. Effect van aangepaste ammoniakemissies uit NEMA op de ammoniakconcentratie in de lucht. Weergegeven zijn de gemeten waarden (groene lijn), de berekende emissies op basis van de NEMA-analyse (blauwe lijn), en de berekende concentraties op basis van de NEMA-analyse (paarse lijn); de stippellijnen zijn de bijbehorende lineaire trends.

7 Geografische verschillen

De analyses in de voorgaande hoofdstukken zijn gericht op Nederland als geheel. Regionale verschillen zijn echter niet uit te sluiten. Figuur 12 laat zien dat er inderdaad regionale verschillen zijn. Per meetlocatie is bepaald of de gemeten ammoniakconcentratie of de berekende ammoniakconcentratie sneller daalt[13]. De blauwe kleur geeft aan dat de berekende concentratie meer daalt (of minder stijgt) dan de gemeten concentratie. Bij de rode kleur stijgt de berekende concentratie meer (of daalt minder) dan de gemeten concentratie.
De linkerfiguur laat het verschil zien als uitgegaan wordt van de gerapporteerde emissies (het verschil tussen de groene en de paarse lijn in Figuur 7). De rechterfiguur laat het verschil zien op basis van de berekeningen met de emissies van de NEMA-analyse (het verschil tussen de groene en de paarse lijn in de Figuur 11).



Figuur 12. Geografische variatie in de verschillen tussen de trend van de gemeten en de trend van de berekende ammoniakconcentraties in Nederland tussen 2005 en 2016 (in % per jaar). De getallen zijn de stationsnummers van de meetlocaties. Links: met de gerapporteerde emissies. Rechts: met emissies op basis van de NEMA-analyse.

In de linkerfiguur is te zien dat de berekende concentraties met de gerapporteerde emissies in het oosten van Nederland minder stijgen dan de metingen. De rechterfiguur laat zien dat de berekende concentraties met de emissies van de NEMA-analyse ongeveer even snel toenemen als de metingen; het verschil ligt dichter rond de nul.
Maar vooral aan de kust vinden we een aantal meetlocaties waar de berekende concentraties meer stijgen dan de metingen. Hiervoor is geen

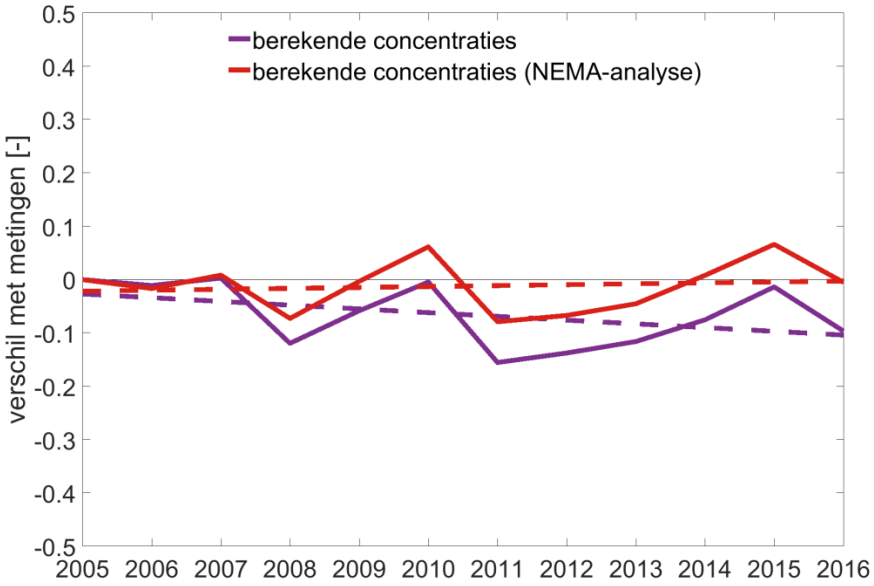
[13] Het kaartbeeld komt tot stand door de meetlocaties ruimtelijk te interpoleren door gebruik te maken van de 'kriging' methodiek, waarbij rekening wordt gehouden met de ruimtelijke variantie tussen de verschillende meetlocaties.

duidelijke verklaring. In de rest van het land vallen de verschillen in trends vaak binnen de standaard onzekerheidsmarge van ± 1%[14].

[14] De standaard onzekerheden in de trendverschillen op individuele meetlocaties zijn met gemiddeld ± 1% per jaar groter dan de onzekerheid in het gemiddelde trendverschil over alle meetlocaties van ± 0,5% per jaar (zie Bijlage 7).

8 Onderbouwing van de statistische significantie

In Figuur 13 zijn de verschillen tussen de trend van de gemeten concentraties en die van de twee belangrijkste modelberekeningen[15] in één figuur uitgezet.
Het gaat hierbij om de verschillen tussen de groene lijnen (metingen) en de paarse lijnen uit Figuur 7 (berekende concentraties op basis van de gerapporteerde emissies) en Figuur 11 (berekende concentraties op basis van de NEMA-analyse).
De verschillen in trends zijn voor elke meetlocatie afzonderlijk bepaald, waarna alle verschilwaarden zijn gemiddeld. De spreiding, het gemiddelde en de mediaan van de afzonderlijke analyses zijn te vinden in Bijlage 6.



Figuur 13. Ontwikkeling in de tijd van het verschil in trends tussen de gemeten ammoniakconcentratie en de berekende ammoniakconcentratie. Weergegeven zijn het verschil tussen gemeten waarden en de berekende concentraties op basis van de gerapporteerde emissies (paarse lijn) en het verschil tussen gemeten waarden en berekende concentraties op basis van de NEMA-analyse (rode lijn); de stippellijnen zijn de bijbehorende lineaire trends.

De lineaire trendlijn van de rode lijn loopt vrijwel vlak. Er lijkt dus bij de berekende concentraties op basis van de NEMA-analyse geen verschil meer te zijn met de metingen. In de modelberekeningen met de gerapporteerde emissies (paarse lijn) lijkt er nog wel een verschil met de metingen te zijn.

Om objectief aan te kunnen geven of een verschil in trends al dan niet waarschijnlijk is, heeft het Intergovernmental Panel on Climate Change

[15] Berekend met OPS v4.5.2 (inclusief effecten van de chemische processen, co-depositie en de weersomstandigheden).

(IPCC) richtlijnen opgesteld. Hierbij wordt de mate waarin de helling van de trendlijn afwijkt van 0 op significantie getoetst[16]. Dit wordt gedaan met de p-waarde: de kans dat de berekende trend niet waar blijkt te zijn. Hierbij gaat de IPCC uit van de volgende criteria:

Omschrijving	**Toetsingscriterium**
Trend zeer waarschijnlijk	$p \leq 0,1$
Trend waarschijnlijk	$0,1 < p \leq 0,33$
Trend ongeveer net zo waarschijnlijk als niet	$0,33 < p \leq 0,66$
Trend onwaarschijnlijk	$0,66 < p \leq 0,90$
Trend zeer onwaarschijnlijk	$p > 0,90$

De tweezijdige p-waarden[17] van de uitgerekende trends is 0,20 voor de berekening met de gerapporteerde emissies en 0,71 voor de berekening met emissies op basis van de NEMA-analyse. Dit betekent volgens de IPCC-normen dat in het eerste geval er een waarschijnlijk verschil is tussen de trends van de gemeten en van de berekende ammoniakconcentratie, terwijl met de aangepaste ammoniakemissies de trend in het verschil tussen de metingen onwaarschijnlijk is.

[16] Mastrandrea et al, 2010 en 2011
[17] zie ook Bijlage 7: Berekening van de p-waarde

9 Conclusies

In de voorgaande hoofdstukken zijn verschillende factoren onderzocht die ervoor zorgen dat de gemeten ammoniakconcentratie een stijging laat zien terwijl de de gerapporteerde (vastgestelde) ammoniakemissies dalen. Hiervoor is gekeken naar de chemische samenstelling van de atmosfeer, co-depositie, de weersomstandigheden en andere factoren in het OPS-model.

Zoals uit hoofdstuk 5 blijkt, verklaren alle factoren bij elkaar ongeveer driekwart van het verschil tussen de dalende trend van de gerapporteerde emissies en de licht stijgende lijn van de gemeten ammoniakconcentraties (zie respectievelijk de blauwe en groene lijn in Figuur 7). De paarse lijn in Figuur 7 geeft dat weer. Deze paarse lijn is tot stand gekomen door de gerapporteerde emissies om te rekenen via het OPS-model naar berekende ammoniakconcentraties. Hierbij zijn alle factoren die een rol spelen meegenomen.
Van deze factoren heeft de veranderde chemische samenstelling van de atmosfeer de grootste invloed, namelijk ca. 40%. Co-depositie verklaart ca. 20%, veranderende weersomstandigheden en overige factoren (o.a. veranderingen in de verspreiding van emissies vanuit stallen en bij aanwenden van mest) nog ca. 15%.

Het overige deel kan verklaard worden door een aantal factoren (o.a. verminderde werking combi-luchtwassers) die er mogelijk voor gezorgd hebben dat de emissiedaling in de periode 2005-2016 minder groot is geweest dan tot nu toe is aangenomen. Dit blijkt uit het CDM-advies op basis van een analyse met NEMA.

Aanbevelingen op grond van het bovenstaande:

1. Gezien de invloed van atmosferische processen op de concentratie van ammoniak dient bij het gebruik van de concentratie als indicator voor het volgen van de ontwikkeling in de ammoniakemissies rekening te worden gehouden met deze processen. Het verdient aanbeveling om de indicator zoals gebruikt in het Compendium voor de Leefomgeving aan te passen om dit inzichtelijker te maken.
2. Aanvullend onderzoek is nodig om geografische verschillen in de trends van de berekende en de gemeten concentraties te kunnen duiden.

10 Literatuur

Ansari, A., S.N. Pandis, 1998. Response of inorganic particulate matter concentrations to precursor concentrations, Environmental Science and Technology 32, 2706-2714.

Bobbink, R., M. Hornung, J.G.M. Roelofs, 1998. The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation. Journal of Ecology 86, 717-738.

Buijsman, E., J.M.M. Aben, B.G. Van Elzakker, M.G. Mennen, 1998. An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands. Set-up and results. Atmospheric Environment 32(3), 317-324, http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00233-1

CLO indicator 0081, 2018. https://www.clo.nl/indicatoren/nl0081-relatie-ontwikkelingen-emissies-en-luchtkwaliteit

Commissie Deskundigen Meststoffenwet, 2018. Advies ‘‘analyse onzekerheden in ammoniakemissies”, 3 december 2018.

Erisman, J.W., A. Bleeker, A. Hensen, A. Vermeulen, 2008. Agricultural air quality in Europe and the future perspectives. Atmospheric Environment 42, 3209-3217.

Haan, B.J. de, J. Kros, R. Bobbink,. J.A. van Jaarsveld, W. de Vries, H. Noordijk, 2008. Ammoniak in Nederland. PBL rapport 500125003. 64 pp. http://www.pbl.nl/sites/default/files/cms/publicaties/500125003.pdf

Hoffmann, M.R., J.G. Calvert, 1985. Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models. Volume II. The aqueous-phase chemistry. US EPA/600/S3-85/036. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000TMIU.PDF?Dockey=2000TMIU.PDF

Horvath, L., H. Fagerli, M.A. Sutton, 2009. Long-term record (1981-2005) of ammonia and ammonium concentrations at K-Puszta Hungary and the effect of sulphur dioxide emission change on measured and modelled concentrations. In: Sutton, M., S. Reis, S.M.H. Baker (Eds.), Atmospheric Ammonia. Springer Science, Dordrecht, pp. 181-186. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-9121-6_12

IPCC, 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Editors: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.

Jacob, D.J., 1999. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton University Press, Princeton, New Jersey. 266 pp.

Lolkema, D.E., H. Noordijk, A.P. Stolk, R. Hoogerbrugge, M.C. van Zanten, and W.A.J. van Pul, 2015. The Measuring Ammonia in Nature (MAN) network in the Netherlands. Biogeosciences 12, 5133–5142. https://www.biogeosciences.net/12/5133/2015/

Manders-Groot, A., M. Schaap, C. Hendriks, R. Kranenburg, R. Wichink Kruit, W. de Vries, J. Aben, F. Sauter, E. van der Swaluw, A. van Pul, 2015. Sensitivity of NH_3 and NH_4^+ concentrations and deposition to emission changes of NH_3, SO_x and NO_x as modelled with LOTOS-EUROS and OPS. TNO report 2015 R11080. 77 pp.

Mastrandrea, M.D., C.B. Field, T.F. Stocker, O. Edenhofer, K.L. Ebi, D.J. Frame, H. Held, E. Kriegler, K.J. Mach, P.R. Matschoss, G.-K. Plattner, G.W. Yohe, F.W. Zwiers, 2010. Guidance Note for Lead Authors of the IPCC Fifth Assessment Report on Consistent Treatment of Uncertainties. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). https://www.ipcc.ch/pdf/supporting-material/uncertainty-guidance-note.pdf

Mastrandrea, M.D. et al., 2011. The IPCC AR5 guidance note on consistent treatment of uncertainties: a common approach across the working groups. Climatic Change, 108(4), 675-691, http://dx.doi.org/10.1007/s10584-011-0178-6

Nemitz, E., Milford, C., Sutton, M.A., 2001. A two-layer canopy compensation point model for describing bi-directional biosphere-atmosphere exchange of ammonia. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 127, 815-833.

Ruijter, J.F. de, Van Pul, W.A.J., Van Jaarsveld, J.A., Buijsman, E., 2006. Zuur- en stikstofdepositie in Nederland in de periode 1981–2002. MNP report 500037005. Bilthoven, the Netherlands. 69 pp.

Sauter, F., M. van Zanten, E. van der Swaluw, J. Aben, F. de Leeuw, H. van Jaarsveld, 2018. The OPS-model. Description of OPS 4.5.2. https://www.rivm.nl/media/ops/v4.5.2/OPS-model-v4.5.2.pdf

Seinfeld, J.H., S.N. Pandis, 1998. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J.E., Tsyro, S., Wind, P., Tuovinen J.-P., 2003. Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe. Unified EMEP Model Description. EMEP Status Report 1/2003 Part 1, EMEP/ MSC-W Report. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, 74 pp.

Sutton, M.A., Fowler, D., 1993. A model for inferring bidirectional fluxes of ammonia over plant canopies. In: Proceedings of the WMO Conference on the Measurement and Modelling of Atmospheric Composition Changes Including Pollution Transport. WMO/GAW-91WMO Geneva, pp. 179-182.

Sutton, M. U. Dragosits, C. Geels, S. Gyldenkærne, T. Misselbrook, W. Bussink, 2015. Review on the scientific underpinning of calculation of ammonia emission and deposition in the Netherlands. Report by M. Sutton, Centre for Ecology & Hydrology to Ministery of Economic Affairs, The Hague, 3 August, 2015.

Tang, Y.S., C.F. Braban, U. Dragosits, A.J. Dore, I. Simmons, N. van Dijk, J. Poskitt, G. Dos Santos Pereira, P.O. Keenan, C. Conolly, K.Vincent, R.I. Smith, M.R. Heal, M.A. Sutton, 2018. Drivers for spatial, temporal and long-term trends in atmospheric ammonia and ammonium in the UK. Atmospheric Chemistry and Physics, 18, 705–733. https://doi.org/10.5194/acp-18-705-2018

Velders, G.J.M., J.M.M. Aben, G.P. Geilenkirchen, H.A. den Hollander, L. Nguyen, E. van der Swaluw, W.J. de Vries, R.J. Wichink Kruit, 2018. Grootschalige concentratie- en depositiekaarten Nederland. Rapportage 2018. Rapport 2018-0104, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven. https://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Wetenschappelijk/Rapporten/2018/Juli/Grootschalige_concentratie_en_depositiekaarten_Nederland_Rapportage_2018

Warner, J.X., R.R. Dickerson, Z. Wei, L.L. Strow, Y. Wang, Q. Liang, 2017. Increased atmospheric ammonia over the world's major agricultural areas detected from space. Geophysical Research Letters 44, 2875–2884. https://doi.org/10.1002/2016GL072305

Wichink Kruit, R.J., Van Pul, W.A.J., Sauter, F.J., Van den Broek, M., Nemitz, E., Sutton, M.A., Krol, M., Holtslag, A.A.M., 2010. Modeling the surface-atmosphere exchange of ammonia. Atmospheric Environment 44, 945-957. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.11.049

Wichink Kruit, R.J., J. Aben, W. de Vries, F. Sauter, E. van der Swaluw, M.C. van Zanten, W.A.J. van Pul, 2017. Modelling trends in ammonia in the Netherlands over the period 1990-2014. Atmospheric Environment 154, 20-30. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.031

Wyers, G.P., R.P. Otjes, J. Slanina, 1993. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. Atmospheric Environment 27a, 2085-2090. https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90280-C

Zanten, M. van, R.J. Wichink Kruit, R. Hoogerbrugge, E. van der Swaluw, W.A.J. van Pul, 2017. Trends in ammonia measurements in the Netherlands over the period 1993-2014. Atmospheric Environment 148, 352-360. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.007

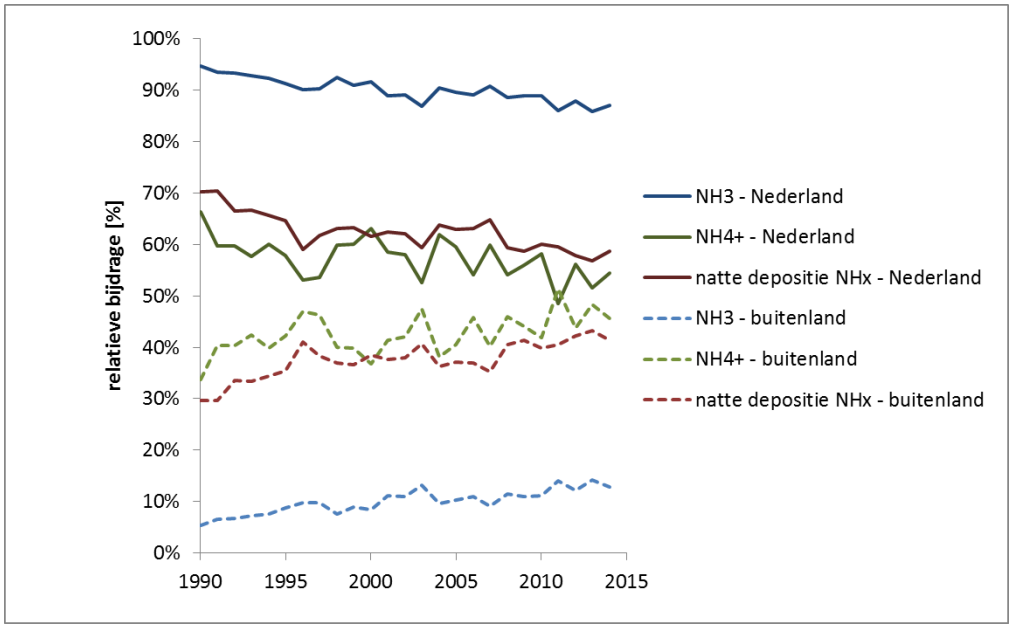
Bijlage 1: Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN)

Het RIVM meet binnen het LML verschillende vormen van ammoniak: ammoniakconcentratie in de lucht, ammonium(aerosol)concentratie in de lucht (fijnstof) en de natte NH_x depositie. De ammoniakconcentratie in de lucht wordt sinds 1993 op acht locaties en vanaf 2014 op zes locaties elk uur met geavanceerde meetapparatuur gemeten. De LML-stations bevinden zich in zowel hoog als laag belaste gebieden verspreid over heel Nederland[18]. Het meten van uurlijkse ammoniakconcentraties gebeurt met de AMOR[19] en vanaf 2016 met de miniDOAS[20].
Daarnaast worden er sinds 2005 in een groot aantal Natura 2000-gebieden maandelijkse ammoniakconcentratiemetingen uitgevoerd. Dit wordt het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN) genoemd[21]. Deze maandelijkse concentratiemetingen gebeuren met passieve samplers van de firma Gradko, die met behulp van de kwalitatief betere uurlijkse concentratiemetingen op de LML-meetstations worden gekalibreerd. Het aantal gebieden waarin gemeten wordt is in de loop der jaren flink gegroeid van 22 gebieden in 2005 tot 82 gebieden in 2017.
Zowel de LML- als de MAN-metingen worden gebruikt als validatie voor berekeningen met het OPS-model[22] die in het kader van de Grootschalige Concentratie- en Depositiekaarten Nederland worden uitgevoerd (GCN/GDN)[23]. Hierbij wordt er rekening gehouden met de representativiteit van de meting. Wekerom en Vredepeel worden tegenwoordig niet meer voor de modelvalidatie gebruikt omdat ze te lokaal belast zijn (dichtbij bronnen) en deze metingen alleen voor validatiedoeleinden geschikt zijn als hiervoor wordt gecorrigeerd. In het verleden werd deze correctie toegepast, maar sinds het beschikbaar komen van de MAN metingen zijn er voldoende metingen om Wekerom en Vredepeel niet meer voor dit doeleinde te hoeven gebruiken.
Alle LML- en MAN-metingen die een langere tijdserie omvatten worden ook gebruikt om het verloop van de ammoniakconcentratie in de tijd te volgen (CLO indicator 0081, 2018). Op die manier kan de effectiviteit van het ammoniakbeleid (vooral gericht op de reductie van ammoniakemissies) geëvalueerd worden[24]. Voor het landelijke beeld van de ontwikkelingen van de ammoniakconcentratie in de tijd worden alleen meetlocaties in Natura 2000-gebieden gebruikt die sinds 2005 of 2006 actief zijn en dus een langere tijdserie omvatten.
Op de twee LML stations (Huijbergen en Eibergen) waar sinds 2014 de uurlijkse metingen gestopt zijn, wordt met de meetmethode uit het MAN op maandbasis doorgemeten om de concentratieontwikkelingen in de tijd op deze locaties te kunnen blijven volgen.

[18] Buijsman et al., 1998
[19] Wyers et al., 1993
[20] Volten et al., 2012
[21] Lolkema et al., 2015
[22] Sauter et al., 2018
[23] Velders et al., 2018
[24] Van Zanten et al, 2017

Bijlage 2: NH_3 als beste indicator voor de NH_3-emissies[25]

Van de ammoniak en ammoniumcomponenten die gemeten worden is de ammoniakconcentratie in de lucht de meest geschikte om de effecten van ammoniakbeleid in Nederland te volgen. Om dit te illustreren zijn modelberekeningen met OPS gemaakt om te laten zien wat de bijdragen van Nederlandse en buitenlandse bronnen is op de gemeten concentraties van ammoniak en ammonium (Figuur 1). Onderstaande figuur laat de relatieve bijdrage van Nederlandse en buitenlandse ammoniakemissies zien aan de ammoniak- en ammoniumconcentratie en de natte depositie van ammoniak op de LML-stations. Ammoniakconcentraties in de lucht worden voor het overgrote deel (>85%) veroorzaakt door emissies in Nederland zelf. Andere indicatoren zoals de concentraties van ammoniumaerosolen in de lucht (NH_4^+) en natte depositie van ammoniak worden voor een aanzienlijk kleiner deel bepaald door de in Nederland uitgestoten ammoniak, in de recentere jaren rond de 55% en 60% respectievelijk. Deze componenten zijn minder direct gerelateerd aan de ammoniakemissies omdat ze door chemische omzetting worden gevormd en/of over een langere afstand worden getransporteerd voordat ze deponeren.



Figuur 1: Relatieve bijdrage van Nederlandse en buitenlandse NH_3-emissies aan de NH_3-concentratie, de ammonium(NH_4^+)-concentratie in aerosol en de natte depositie van NH_x.

[25] Uit: Wichink Kruit et al., 2017

Bijlage 3: Atmosferische chemie – secundaire inorganische aerosolformatie in OPS

Vorming van secundair inorganisch aerosol (fijnstof)
Secundair inorganisch aerosol bestaat uit ammoniumsulfaat en ammoniumnitraat. Het wordt gevormd door reacties van ammoniak met zwavel- en salpeterzuur. Ammoniak wordt rechtstreeks naar de lucht uitgestoten, maar zwavel- en salpeterzuur moeten eerst in de lucht worden gevormd uit zwavel- en stikstofoxides.
We zullen hieronder kort beschrijven hoe deze chemische reacties in de lucht plaatsvinden[26].

Vorming van zwavelzuur
Zwavelzuur wordt gevormd door oxidatie van zwaveldioxide (SO_2). Zwaveldioxide komt vrij bij verbranding van zwavelhoudende brandstoffen in b.v. kolengestookte elektriciteitscentrales, scheepvaart, cementindustrie, smelterijen, industriële ketels, verbranding van biomassa en olieraffinaderijen.
In de gasfase kan zwaveldioxide worden omgezet in zwavelzuurgas (H_2SO_4) door te reageren met hydroxylradicalen (OH), zuurstof (O_2) en waterdamp (H_2O):
$SO_2 + OH + O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$
Zwavelzuur heeft een zeer lage dampdruk en condenseert gemakkelijk op bestaande deeltjes of nucleatiekernen om een zwavelzuurdruppeltje te vormen. De gasfaseconversie van zwaveldioxide naar zwavelzuur vertoont een variatie over de dag en over het seizoen. Verder is de formatie afhankelijk van de breedtegraad door de beschikbaarheid van hydroxylradicalen, die worden gevormd door fotochemie en dus afhankelijk is van de intensiteit van de zonne-energie, waterdamp en ozon.
Zwaveldioxide kan ook eenvoudig oplossen in wolk- of mistdruppeltjes. Dit is een veel snellere weg dan de gasfaseformatie en domineert als er veel wolken zijn. Het opgeloste zwaveldioxide in de druppel wordt geoxideerd tot zwavelzuur door ozon (O_3) of waterstofperoxide (H_2O_2) (Hoffmann en Calvert, 1985):
$SO_2 + O_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O_2$
$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$

Vorming van salpeterzuur
Salpeterzuur wordt gevormd uit stikstofoxiden (NO_x). Stikstofoxiden komen vrij bij de verbranding van fossiele brandstoffen.
Samen met vluchtige organische stoffen (VOS) spelen de stikstofoxiden een belangrijke rol bij de fotochemische ozonformatie. NO en NO_2 zijn slecht oplosbaar in water en deponeren niet gemakkelijk op het oppervlak (droog of nat). Dat maakt dat de vorming van salpeterzuur een belangrijk verwijderingsproces is van NO_x uit de lucht.
Er zijn twee belangrijke manieren waarop salpeterzuur kan worden gevormd in de lucht. Een gedurende de dag en een gedurende de nacht.

[26] Seinfeld en Pandis, 1998

Overdag reageert NO_2 met het hydroxylradicalen (OH):
$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$
De snelheid van deze reactie is afhankelijk van de oxidatie niveaus en de lichtintensiteit, omdat de vorming van OH afhankelijk is van de fotolyse van ozon.
‘s Nachts wordt NO_2 via N_2O_5 omgezet in salpeterzuur:
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
$NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$
Dit proces treedt overdag niet op omdat het NO_3 radicaal door fotolyse (zonlicht) direct weer uiteenvalt:
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$
Verder valt ook N2O5 door fotolyse en thermische decompositie weer uiteen:
$N_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$
$N_2O_5\ (+ M) \rightarrow NO_2 + NO_3\ (+ M)$
Overdag kan een deel van het salpeterzuur weer door fotolyse worden omgezet in NO_x. Deze reactie is echter zo traag, dat het meeste salpeterzuur wordt omgezet in fijnstof of door droge en natte depositie uit de lucht wordt verwijderd.

Vorming van ammoniumzouten
Zwavelzuur condenseert op bestaande deeltjes of nucleatiekernen bij hoge relatieve vochtigheden. Als er voldoende ammoniak in de lucht aanwezig is, dan wordt het zwavelzuur geneutraliseerd tot ammoniumsulfaat:
$H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)HSO_4$
$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$
Salpeterzuur in de lucht reageert met ammoniak tot ammoniumnitraat:
$HNO_3 + NH_3 \leftrightarrow NH_4NO_3$
Ammoniumnitraat in oplossing is in evenwicht met de componenten in de gasfase. Onder normale atmosferische condities komen aerosolen meestal in vloeibare druppeltjes voor en bestaan dan ook vaak uit meerdere componenten zoals ammoniumsulfaat en ammoniumnitraat. De hoeveelheid salpeterzuur en ammoniak die kunnen oplossen in hoog geconcentreerde oplossingen is complex en sterk afhankelijk van de samenstelling, de relatieve vochtigheid en temperatuur (Ansari en Pandis, 1998). Zo zal salpeterzuur nauwelijks oplossen in een geconcentreerde oplossing met zwavelzuur. Alleen als ammoniak het zwavelzuur al geneutraliseerd heeft kan salpeterzuur ook oplossen in het aerosol.

Beschrijving in OPS
Met het OPS-model[27] kunnen geen ingewikkelde chemische reactieschema’s worden doorgerekend. Daarom worden de chemische omzettingssnelheden van ammoniak naar ammonium berekend met vereenvoudigde beschrijvingen die zijn afgeleid van complexere modellen. Deze vereenvoudigde beschrijvingen gaan uit van

[27] Sauter et al., 2018

concentraties en verhoudingen van de precursor gassen (ammoniak, zwaveldioxide en stikstofdioxide).
De omzettingssnelheid van ammoniak naar ammonium, k_{NH3} [in %/uur], wordt in OPS wordt met de volgende vergelijking berekend:

$$k_{NH3} = \max(1, 0.8 + 2.4\ C1 + 18.9\ C2 + 5.4\ (C2)^4 - 0.51\ (C2)^6\ )$$

waarin:
- C1 is de ratio van de achtergrond concentraties $[NO_2]/[NH_3]$ (ppb/ppb) en
- C2 is de ratio van de achtergrond concentraties $[SO_2]/[NH_3]$ (ppb/ppb)

Bijlage 4: Co-depositie

To be submitted to Atmospheric Environment
Including the effect of co-deposition in modeling the surface-atmosphere exchange of ammonia

R.J. Wichink Kruit[1,2], M. Schaap[1], F. Sauter[2], W.J. de Vries[2], M.C. van Zanten[2], W.A.J. van Pul[2]

[1] National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), P.O. Box 1, 3720 BA Bilthoven, The Netherlands
[2] TNO, Department of Environment, Health and Safety, P.O. Box 80015, 3508 TA Utrecht, The Netherlands

Abstract
This technical note describes the adaptation of the model described by Wichink Kruit et al. (2010) to co-deposition of NH_3 and SO_2.

Keyword: ammonia, dry deposition, co-deposition

In Wichink Kruit et al. (2010), new parameterizations for the exchange of ammonia between the surface and the atmosphere are proposed. The authors mention that they did not include the effect of SO_2/NH_3 co-deposition in their parameterization as the co-deposition effect seemed to appear on longer time scales than the duration of the measurement campaign. In other words, the SO_2 concentration was not found to affect the ammonia exchange fluxes on the timescales in the measurement campaign. However, for historical datasets it is desirable to include the effect of co-deposition in this parameterization. This is illustrated by the evolution of the molar SO_2/NH_3 ratio in time from 1982 till 2002 in the Netherlands in Figure 1 (data from De Ruijter et al., 2006).

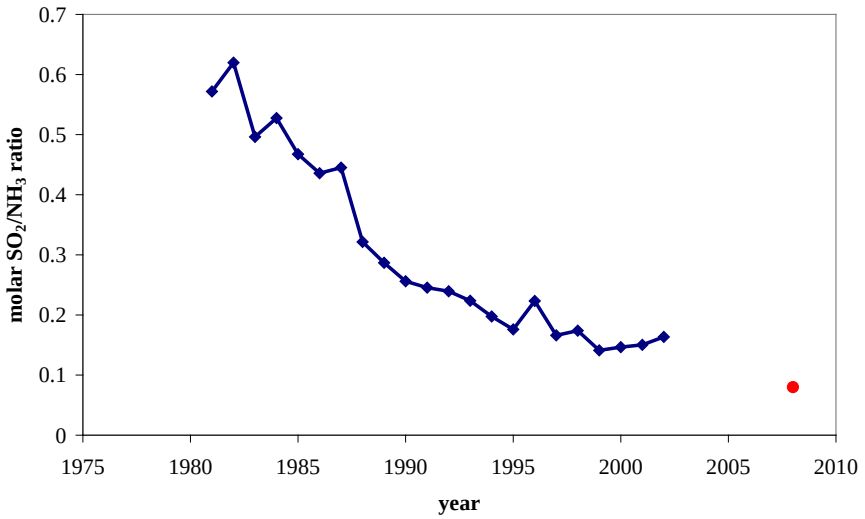


Figure 1: Evolution of the molar SO_2/NH_3 ratio in time from 1982 till 2002 in the Netherlands (blue line; data from De Ruijter et al., 2006) and the molar SO_2/NH_3 ratio during the measurement campaign of Wichink Kruit et al. (2010) (red dot).

The only authors that show a relationship between the external leaf surface resistance and the molar $[SO_2]/[NH_3]$ ratio were Nemitz et al. (2001). Their relationship is also used in the EMEP Unified Model (Simpson et al., 2003). The external leaf surface resistance of Nemitz et al. (2001) can be interpreted as an effective external leaf surface resistance ($R_{w,eff}$), which includes the effect of co-deposition. In this technical note, we included the data point that results from the study of Wichink Kruit et al. (2010) and recalculated the log-linear regression (Figure 2). The log-linear regression through the data points from Nemitz et al. (2001) is found to be consistent with the parameterization derived by Simpson et al. (2003). The log-linear regression is only slightly modified by the new data point from the study of Wichink Kruit et al. (2010).

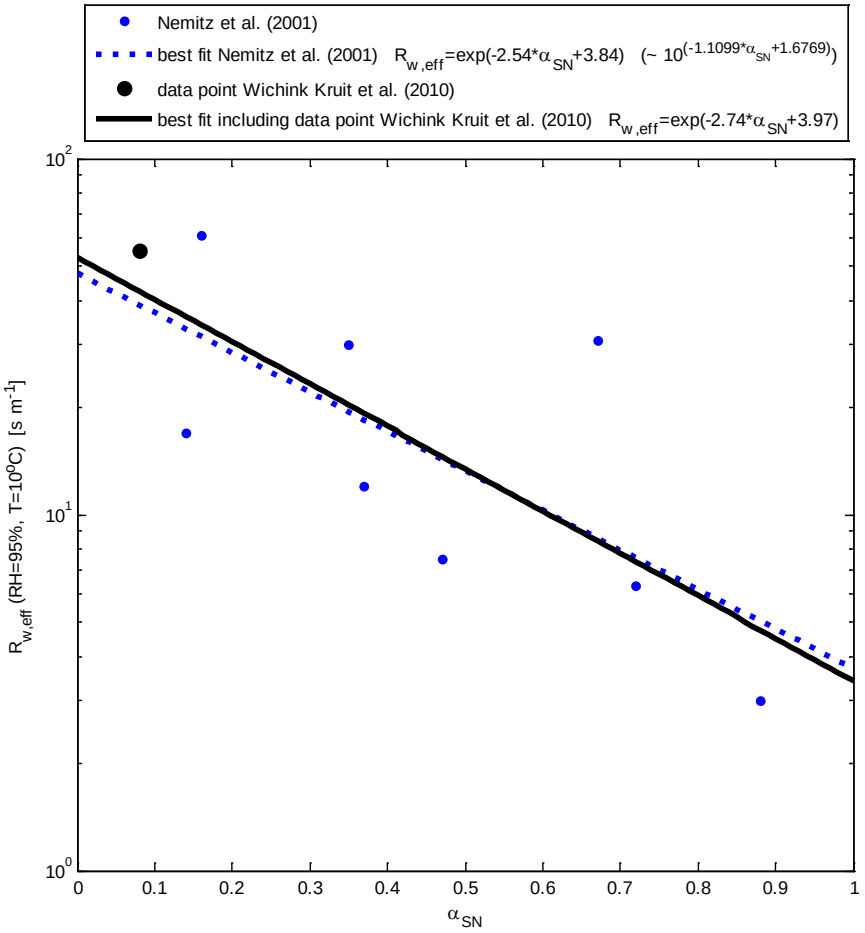


Figure 2: Compilation of the effective external leaf surface resistance ($R_{w,eff}$) at relative humidity RH=95% and temperature T=10°C, from Nemitz et al. (2001) as a function of the molar ratio of the mean SO_2 and NH_3 air concentrations (small blue dots). The data point resulting from the parameterization proposed by Wichink Kruit et al. (2010) is included (large black dot). The lines represent the linear regression through the data of Nemitz (blue dashed line) and including the data point of Wichink Kruit et al. (2010) (black solid line) respectively.

In the parameterizations of Wichink Kruit et al. (2010), a compensation point is introduced for the external leaf surface. This compensation point

acts in combination with the external leaf surface resistance of Sutton and Fowler (1993), which is assumed to account for the wetness of the leaves only. In the parameterization of Wichink Kruit et al. (2010), the effect of co-deposition should therefore be included in the compensation point for the external leaf surface instead of in the external leaf surface resistance.
To convert the obtained relationship from Figure 2 (including the data point obtained from Wichink Kruit et al., 2010) in a relationship between the external leaf surface compensation point and the long-term molar $[SO_2]/[NH_3]$ ratio, we first normalize the obtained relationship for our pollution climate.

$$R_{w,SN} = f_1(\alpha_{SN}) \cdot R_{w,eff} \quad (1)$$

where $R_{w,SN}$ is the formulation for $R_{w,eff}$ that accounts for SO_2/NH_3 co-deposition, $f_1(\alpha_{SN})$ is the normalization factor, in which α_{SN} is the molar $[SO_2]/[NH_3]$ ratio, and $R_{w,eff}$ is the effective external leaf surface resistance. The multiplication factor is equal to one for the pollution climate where the parameterization for $R_{w,eff}$ is derived for. The long-term SO_2 and NH_3 concentrations for the measurement site in the study of Wichink Kruit et al. (2010) were 2.4 and 7.6 µg m^{-3}, respectively. This results in a molar $[SO_2]/[NH_3]$ ratio of 0.08 for this measurement site. The effective external leaf surface resistance, $R_{w,eff}$, in the study of Wichink Kruit et al. (2010) can be calculated from:

$$R_{w,eff} = \frac{\chi_a R_w + \chi_w R_a}{\chi_a - \chi_w} \quad (2)$$

where χ_a is the air concentration, χ_w is the external leaf surface compensation point, R_a is the atmospheric resistance and R_w is the external leaf surface resistance according to Sutton and Fowler (1993). By combining equation 1 and 2, a description of the external leaf surface compensation point that accounts for SO_2/NH_3 co-deposition, is obtained:

$$\chi_{w,SN} = \frac{\chi_a \cdot (R_{w,SN} - R_w)}{R_{w,SN} + R_a} \quad (3)$$

Equation 3 is divided by the temperature dependency of the Henry and dissociation equilibrium (see Eq. 9 of Wichink Kruit et al., 2010) to obtain a relationship for $\Gamma_{w,SN}$:

$$\Gamma_{w,SN} = \chi_{w,SN} \cdot \left(\frac{2.75 \cdot 10^{15}}{T_s + 273.15} \exp\left(\frac{-1.04 \cdot 10^4}{T_s + 273.15} \right) \right)^{-1} \quad (4)$$

Dividing equation 4 by Γ_w gives us the multiplication factor $F(\alpha_{SN})$ that accounts for the dependency of Γ_w on α_{SN}:

$$\Gamma_{w,SN} = F(\alpha_{SN}) \cdot \Gamma_w \quad (5)$$

Figure 0.3 shows the multiplication factor $F(\alpha_{SN})$ as a function of α_{SN}. The multiplication factor is approximately linear with α_{SN}, especially in

the lower range of a_{SN} values that are generally observed in the Netherlands (see Figure 1). Therefore, we derived a simplified linear relationship between $F(a_{SN})$ and a_{SN}:

$$F(\alpha_{SN} < 0.83) = 1.10 - 1.32\alpha_{SN} \quad (6a)$$

$$F(\alpha_{SN} \geq 0.83) = 0 \quad (6b)$$

By combining this relationship with equation 5 and the original parameterization for Γ_w (equation 10 of Wichink Kruit et al., 2010), it is possible to reconstruct historical time series and to account for different pollution climates, which makes the parameterization more generally applicable.

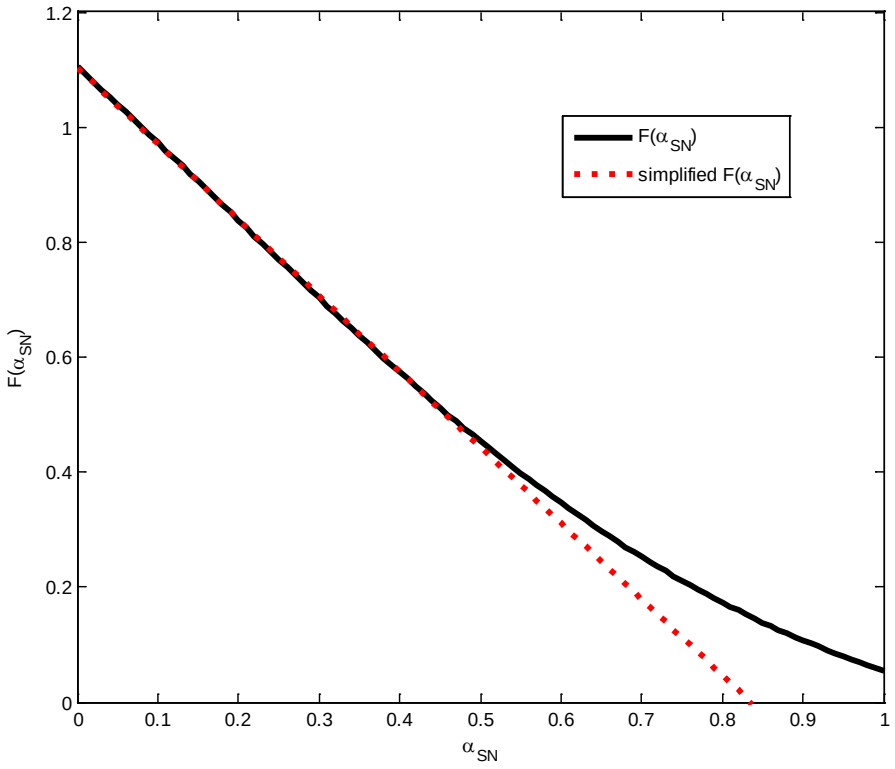


Figure 3: Multiplication factor $F(a_{SN})$ as a function of the molar ratio of the mean SO_2 and NH_3 air concentrations, aSN (black solid line). The simplified multiplication factor (Eq. 6) is represented by the red dashed line.

Bijlage 5: Overzicht van bijdrages aan verklaring verschil door het OPS-model

In Tabel 1 zijn de trends in de gerapporteerde emissies, de gemeten concentraties en de gemodelleerde concentraties samengevat. De processen in het OPS-model verklaren samen dus ongeveer driekwart van het verschil tussen de trends in de gemeten ammoniakconcentraties en de gerapporteerde ammoniakemissies (2,2% van het totale verschil van 2,9%).

Tabel 1. Overzicht van de trends in de gerapporteerde emissies, gemeten concentraties en de gemodelleerde concentraties

	trend	**bijdrage aan verklaring verschil**
gerapporteerde emissies	-2,0% per jaar	-
gemeten concentraties	+0,9% per jaar	-
gemodelleerde concentraties met OPS v4.5.2 (incl. effecten van chemie, co-depositie en meteorologie)	+0,2% per jaar	2,2% per jaar
chemie		1,2% per jaar
co-depositie		0,5% per jaar
weersomstandigheden		0,2% per jaar
overige modelprocessen (waaronder verspreiding)		0,3% per jaar

Bijlage 6: Het verloop van de verschillen tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties in de tijd

Onderstaande figuren laten de spreiding zien in het verschil in trends tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties op de 35 meetlocaties tussen 2005 en 2016.

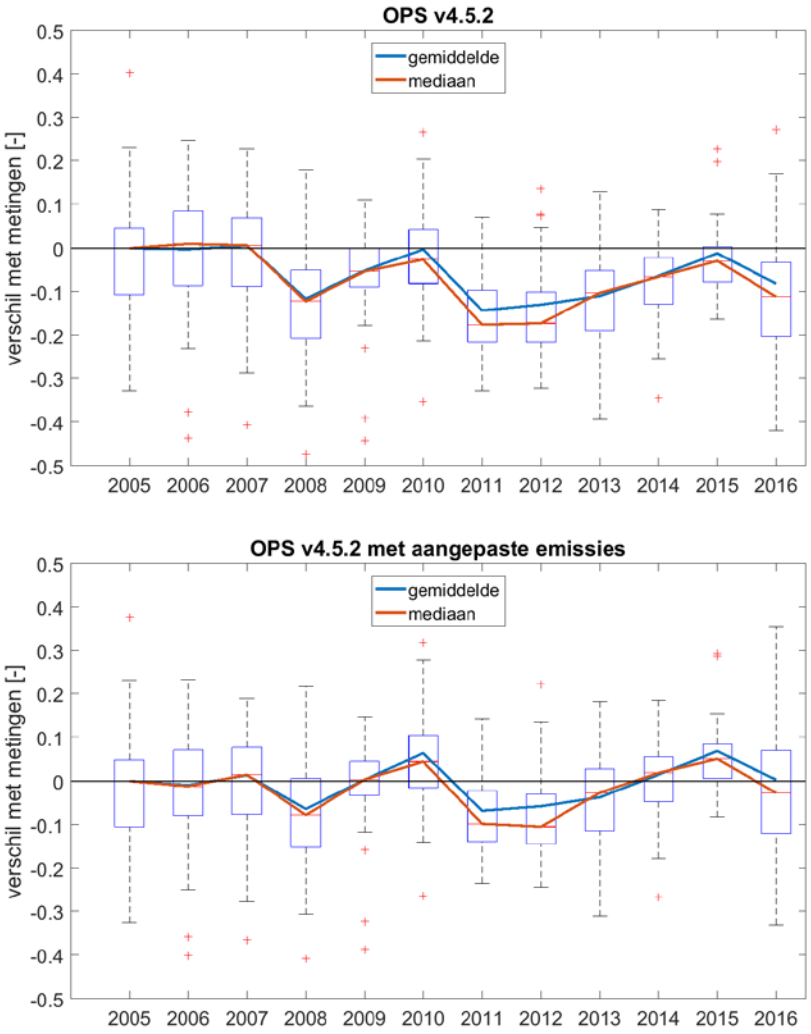


Figure 4: Spreiding in het verschil tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties op de 35 meetlocaties tussen 2005 en 2016. Weergegeven zijn de mediaan (rode lijn), het gemiddelde (blauwe lijn), de range waartussen 25% en 75% van de waarden zit (blauwe rechthoeken); de range van alle datapunten die niet als uitbijters worden beschouwd (zwart gestreepte lijnen); de uitbijters (+)

Bijlage 7: Berekening van de p-waarde

Bij het berekenen van de p-waarden is er naast de random onzekerheid die volgt uit de regressieanalyse ook een schatting gemaakt van de onzekerheden in de onderdelen in de modellering en in de metingen die de trend zouden kunnen beïnvloeden. Bij de modellering is het duidelijk dat vooral de chemische omzetting en de depositie op het (blad-)oppervlak een effect hebben op de trend in de berekende concentraties. Bij de concentratiemetingen hebben zich in de onderzochte periode nauwelijks methodewijzigingen voorgedaan, waardoor er hierdoor geen extra onzekerheid in het verschil in trends te verwachten is.
De standaarddeviatie waarmee de onzekerheid in het verschil in de trends wordt beschreven kan daarom worden berekend met de volgende vergelijking:

$$\sigma_{\Delta trend} = \sqrt{\sigma^2_{random} + \sigma^2_{chemie} + \sigma^2_{depositie}}.$$

De standaard onzekerheid van chemie en co-depositie op de trend is afgeleid aan de hand van een studie van Manders-Groot et al. (2015). Hierin is de gevoeligheid voor deze processen onderzocht met het LOTOS-EUROS-model en vergeleken met het OPS-model[28].
De standaard onzekerheid in de trend door de chemie is ingeschat op ongeveer 10%, terwijl de modelberekening met veranderende chemie en vaste chemische omzetting een effect van 1,2% per jaar[29] heeft. Daarmee is $\sigma_{chemie} = 0{,}12\%$ per jaar.
De standaard onzekerheid in de trend door co-depositie is ingeschat op ongeveer 30% terwijl de modelberekening met en zonder co-depositie een effect laten zien van 0,5% per jaar[30], waarmee de $\sigma_{codepositie} = 0{,}15\%$ per jaar wordt.
De random onzekerheid in de uitgerekende trend in het verschil σ_{random} is 0,47% per jaar (op basis van lineaire regressie door de punten). Dit maakt dat de totale onzekerheid in het verschil in trends uitkomt op $\sigma_{\Delta trend} = 0{,}50\%$ per jaar (1 standaarddeviatie).

[28] In de studie van Manders-Groot et al. (2015) zijn gevoeligheidsruns gedaan met het LOTOS-EUROS model en het OPS model waarbij een 'historisch' emissiescenario is doorgerekend en vergeleken met modelruns voor het jaar 2009. De verschillen in de gevoeligheden voor de processen in de verschillende modellen geeft een inschatting van de onzekerheid in de trend door deze processen. Voor de chemie wordt een verschillende gevoeligheid van de modellen gevonden van 2%. Het totale effect van de chemie op de ammoniakconcentratie in beide modellen tussen 'historisch' emissiescenario en 2009 is ongeveer 20%. Dat maakt dat de onzekerheid in de trend door de chemie zo'n 10% bedraagt. Voor de co-depositie wordt een verschillende gevoeligheid van de modellen gevonden van zo'n 4% terwijl het totale effect van co-depositie op de concentratie in de modellen zo'n 15% bedraagt. Dit maakt dat de onzekerheid in de trend door het co-depositie proces zo'n 30% bedraagt en dus een stuk groter is dan de onzekerheid in de chemie.
[29] zie Bijlage 5: Overzicht van bijdrages aan verklaring verschil door het OPS-model
[30] zie Bijlage 5: Overzicht van bijdrages aan verklaring verschil door het OPS-model

Bijlage 8: Gebruikte afkortingen

CDM	Commissie Deskundigen Meststoffenwet
CLO	Compendium voor de Leefomgeving
ER	Emissieregistratie
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*
LNV	Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit
NEC	*National Emission Ceilings*
NEMA	*National Emission Model for Agriculture*
NH_3	Ammoniak
NO_x	Stikstofoxiden
OPS	Operationeel Prioritaire Stoffen-model
PAS	Programma Aanpak Stikstof
SO_2	Zwaveldioxide

RIVM

De zorg voor morgen begint vandaag