



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

Ammoniak- depositie in *de duinen langs de Noordzee- en Waddenzeekust*

Analyse van het verschil tussen
gemeten en met OPS
gemodelleerde concentraties



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

Ammoniakdepositie in de duinen langs de Noordzee- en Waddenzeekust

Analyse van het verschil tussen gemeten en met OPS
gemodelleerde concentraties

RIVM Rapport 680030001/2014
H. Noordijk et al.

Colofon

H. Noordijk, RIVM-MIL
A. Hollander, RIVM-DMG/Radboud Universiteit Nijmegen
F. Sauter, RIVM-MIL
W.A.J. van Pul, RIVM-MIL

Contact:
Erik Noordijk
RIVM/Milieukwaliteit
erik.noordijk@rivm.nl

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van het ministerie van Economische Zaken, in het kader van aanvullend onderzoek ten behoeve van de PAS.

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

© RIVM 2014

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.

Publiekssamenvatting

Nederland kent een hoge uitstoot van stikstofverbindingen, waardoor stikstofdepositie een grote bedreiging vormt voor de Nederlandse natuur. Gebleken is dat de gemeten ammoniakconcentraties in de natuur langs de kust systematisch hoger liggen dan de modelberekeningen ('duinengat'). Hoewel de gemeten ammoniakconcentraties nog altijd laag zijn ten opzichte van andere delen van Nederland, treedt in de gevoelige duinecosystemen sterke vergrassing op en verdwijnt de karakteristieke duinvegetatie.

De stikstofdepositie in Nederland wordt sinds de jaren negentig berekend met het rekenmodel OPS. Vanaf 2005 kunnen deze berekeningen vergeleken worden met ammoniakmetingen van het 'Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden' (MAN). De waarschijnlijke oorzaak voor het verschil tussen berekeningen en metingen is dat de emissie van ammoniak vanuit de kustzone naar de atmosfeer niet in het OPS-model is meegenomen. Door een emissiebronterm voor ammoniak uit zee aan het model toe te voegen, op basis van het gemiddelde algenpatroon in de Noordzee en Waddenzee, verbetert de 'match' tussen de concentratieberekeningen door het model en de gemeten ammoniakconcentraties in duingebieden.

De extra emissiebron voor OPS is berekend op basis van het ruimtelijke patroon dat de algen in de Noordzee en de Waddenzee vertonen. Algen lijken een goede indicator te zijn voor de hoeveelheid ammoniak die vrijkomt naar de lucht in de kustzone. Ammoniakconcentraties in duingebieden zijn vervolgens met deze extra emissiebronterm berekend. Door deze werkwijze is de concentratieberekening op de MAN-meetpunten sterk verbeterd.

Omdat er nog geen volledige causale onderbouwing van het proces beschikbaar is, is ook niet met zekerheid te zeggen of deze resultaten in de toekomst blijven gelden. Om de procesmatige onderbouwing van de ammoniakstroom uit zee naar de duinen te verbeteren, zijn nader onderzoek en meer data nodig. Daarnaast zijn de nu beschikbare meetgegevens (nog) ontoereikend om de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren in deze studie te kunnen betrekken, evenals de situatie rond het IJsselmeer. De veel te lage modelwaarden voor deze locaties kunnen daardoor nog niet worden verbeterd. Om dit op termijn toch te kunnen afleiden is een voorlopige voortzetting van de (tijdelijke) metingen voor deze genoemde locaties nodig. Dit zou meegenomen kunnen worden in de afspraken die gemaakt moeten worden tussen het ministerie van Economische Zaken en het RIVM over de stikstofmonitoring, met name het MAN.

Kernwoorden: ammoniakdepositie, duinen, kust, Meetnet Ammoniak Natuurgebieden (MAN), chlorofyl-a, OPS-model

Abstract

Nitrogen compounds are being emitted in large amounts in The Netherlands, causing nitrogen deposition to be the most important problem for Dutch nature at this moment. Measured ammonia concentrations in the nature reserves along the coast are systematically higher than in model calculations ('dune gap'). The main cause of this discrepancy between calculations and measurements was probably the lack of an inventory for ammonia emitted out of the coastal sea zone into the atmosphere.

The nitrogen deposition in The Netherlands is being calculated with the mathematical model OPS and is compared with ammonia measurements of the 'Monitoring network Ammonia in Nature reserves' (in Dutch: MAN). The addition of an emission source for ammonia from the sea in the OPS model, based on the average chlorophyll-a (algae) concentrations in the North Sea and the Wadden Sea, results in a largely improved match between the modeled and measured concentrations of ammonia in the coastal zone.

Since a full physical/biological description of the process is not yet available, it cannot be concluded that the same results will hold for future scenarios. Such a process-based description of the ammonia flow from the sea to the dunes requires further research and data collection. It is, however, uncertain whether enough knowledge about these processes will become available to provide for a detailed process-based description of ammonia emissions in coastal areas. The situation around the 'Zeeuwse en Zuid-Hollandse Wateren', where the ammonia concentrations measured are also up to several times higher when compared to model calculations, is not included in this report, as during this study too few measurements were available. The same holds for the situation around the IJsselmeer.

Keywords: ammonia deposition, dunes, Meetnet Ammoniak Natuurgebieden (MAN), chlorophyll-a, OPS-model

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave – 7

Samenvatting – 9

1	Inleiding – 17
1.1	Beleidsmatige context – 17
1.2	Probleemstelling – 18
1.3	Eerder uitgevoerd onderzoek – 20
1.4	Doel van dit onderzoek – 21
2	Analyse van het verschil tussen meting en modelberekening – 23
2.1	Indicaties vanuit het MAN-meetnet – 23
2.2	Theoretische plausibiliteit – 24
2.3	Procesmatig onderzoek – 26
2.3.1	Ammoniakvervluchtiging vanuit zeewater – 26
2.3.2	Verstuiving van ammoniak – 28
2.3.3	Algen als ammoniakbron – 28
2.4	Statistisch onderzoek – 29
3	Het voorgestelde emissiebronbestand – 33
3.1	De gemaakte keuzen – 33
3.2	Het bestand met ammoniakemissies uit zee – 34
3.3	Resultaten – 35
4	Discussie – 41
5	Conclusies en aanbevelingen – 45
6	Dankwoord – 47
7	Literatuur – 49
8	Bijlage 1 – Achtergrond van de duinenbijtelling – 51
9	Bijlage 2 – Verdere aanwijzingen vanuit de MAN-metingen – 53
10	Bijlage 3 – De verzamelde Rijkswaterstaat-gegevens – 57
11	Bijlage 4 – Procesmatig onderzoek – 59
11.1	Ammoniakvervluchtiging vanuit zeewater – 59
11.2	Ammoniakvervluchtiging en het compensatiepunt in het OPS-model – 62
11.3	Verstuiving van ammoniak – 65
11.4	Algen en ammoniak – 66
12	Bijlage 5 – Het uitgevoerde statistische onderzoek – 69
13	Bijlage 6 – Satellietbeelden van chlorofyl-a – 75
14	Bijlage 7 – Uitkomsten Random Forest-analyse per MAN-gebied – 77

Samenvatting

De gangbare berekeningen van de stikstofdepositie op de natuur blijken langs de kust veel lager te zijn dan metingen aangeven. Het verschil tussen berekening en meting is onderzocht, waarbij een aanpassing aan de berekeningen wordt voorgesteld die de berekening van de stikstofdepositie langs de kust sterk verbetert.

Doelstelling

In het kader van de Programmatische Aanpak Stikstof (PAS) wordt de stikstofdepositie op Natura 2000-gebieden berekend met het rekenmodel AERIUS. Deze heeft als rekenhart het OPS-model. Uit metingen van het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN) blijkt dat de uitkomsten van OPS vrijwel overal binnen een bandbreedte van enkele tientallen procenten liggen ten opzichte van de meetwaarden. Een uitzondering hierop is echter de kust, waar ammoniakconcentraties worden gemeten die systematisch hoger zijn dan de berekeningen, in veel situaties tot enkele malen hoger. Aangezien de berekende concentraties en deposities aan elkaar gekoppeld zijn, is ook de berekende ammoniakdepositie langs de kust onderschat.

Dit verschil tussen meting en berekening heeft belangrijke beleidsmatige consequenties. Veel ecosystemen binnen de Nederlandse kustduinen en de Waddenzee zijn, gezien vanuit Europees perspectief, zeldzaam en daardoor belangrijk. Afgaande op de berekende depositie wordt al lange tijd verondersteld dat een groot deel van het areaal aan duinnatuur, ongeveer 70%, geen nadelige gevolgen van stikstof ondervindt (MNP, 2006). Op basis van de MAN-metingen wordt verwacht dat de werkelijke depositie langs grote delen van de kust enkele honderden mol/ha per jaar hoger ligt. In dat geval zou er wel degelijk een stikstofprobleem in de duinen zijn, wat in lijn ligt met de daar waargenomen grootschalige vergrassing (Kooijman et.al., 2009).

De MAN-metingen zijn met behulp van andere meetmethoden op hun nauwkeurigheid getoetst. De metingen blijken voldoende nauwkeurig te zijn om met zekerheid te stellen dat het verschil voortkomt uit tekortkomingen in de rekenmethodiek. Deze dient daarom aangepast te worden om te komen tot een adequate beschrijving van de kustnatuur binnen de PAS.

Als voorlopige oplossing is medio 2012 een 'duinenbijtelling' door het RIVM voorgesteld. Deze bestaat uit enkele vaste waarden die voor grote delen van de kustnatuur bij de modelberekening worden opgeteld, zonder echter expliciet aan te geven wat de bron van deze extra ammoniak is. Deze bijtelling heeft belangrijke tekortkomingen, in ruimtelijke zin, maar ook door het gebrek aan een feitelijke verklaring van het verschil tussen model en meting. De abrupte ruimtelijke overgang van de ene bijtelling naar de ander en de constante waarde binnen een gebied met bijtelling, zijn afwijkend van wat als realiteit mag worden verondersteld.

De nu uitgevoerde studie brengt een verbeterde oplossing voor dit probleem door een ammoniakbron uit zee aan de modelketen toe te voegen. Het hier uitgevoerde onderzoek heeft namelijk aannemelijk gemaakt dat er werkelijk ammoniak uit de zee zelf vrijkomt. Het is niet terecht om dit als een 'natuurlijke' bron van ammoniak te zien. De belangrijkste drijvende kracht achter deze emissie van zee is naar alle waarschijnlijkheid de agrarische activiteit op het vasteland. De hoeveelheid stikstof die vanuit rivieren de zee bereikt, is namelijk

groot (OSPAR Commission, 2013). De ammoniakaanvoer vanuit de Rijn is ongeveer even groot als de hier geschatte totale ammoniakemissie uit de zuidelijke helft van de Noordzee, en de totale stikstofaanvoer vanuit de Rijn is nog een factor vijf hoger.

Werkwijze

Er zijn verschillende mogelijke redenen waarom de modelberekeningen langs de zee niet overeenkomen met de metingen. Bekend is dat de meteorologische omstandigheden langs de kust afwijkend zijn van die in het binnenland, zoals het optreden van zeewind. Zulke lokale effecten op de verspreiding van ammoniak worden door het rekenmodel niet geheel meegenomen. In deze studie zijn de afwijkende meteorologische omstandigheden langs de kust niet meegenomen. Verbeteringen daarin zijn te complex voor een studie als deze en het wordt niet verwacht dat het verschil tussen model en meting hiermee grotendeels kan worden verklaard.

Uit (schaarse) literatuur komt naar voren dat dat de zee als bron van ammoniak kan optreden. De gevonden patronen in de MAN-metingen wijzen op ammoniakemissies uit zee pal langs de kust. Ook theoretische berekeningen, deels gebaseerd op metingen in zeewater, laten zien dat daar voor een deel van de tijd emissies van ammoniak optreden. In de modelberekeningen werd tot dusver echter geen ammoniakemissie uit zee meegenomen.

De studie heeft deze ammoniakemissie uit zee nader gekwantificeerd. Drie mogelijke bronprocessen zijn verkend: 1) vervluchtiging van ammoniak bij hoge pH uit het zeewater (gasvormig), 2) algengroei in zee, waaronder die van schuimalgen (*Phaeocystis*), waarbij schuim op het strand ontstaat waaruit ammoniak kan vervluchtigen en 3) ammoniak dat via verstuivend water (spray) als aerosolen in de lucht terechtkomt. Het is echter gebleken dat er nog teveel gegevens ontbreken om de ammoniakemissie uit zee geheel procesmatig te kunnen kwantificeren.

Een volledig causale afleiding van de emissie is dus niet mogelijk gebleken. De grootte van de bron is op pragmatische wijze zo bepaald dat het verschil tussen rekenmodel en meting geminimaliseerd wordt. Voorgesteld wordt om dit bronbestand in het vervolg in de modelberekeningen van de PAS en de zogeheten GCN/GDN-berekeningen (Grootschalige Concentratiekaarten Nederland / Grootschalige depositiekaarten Nederland) mee te nemen.

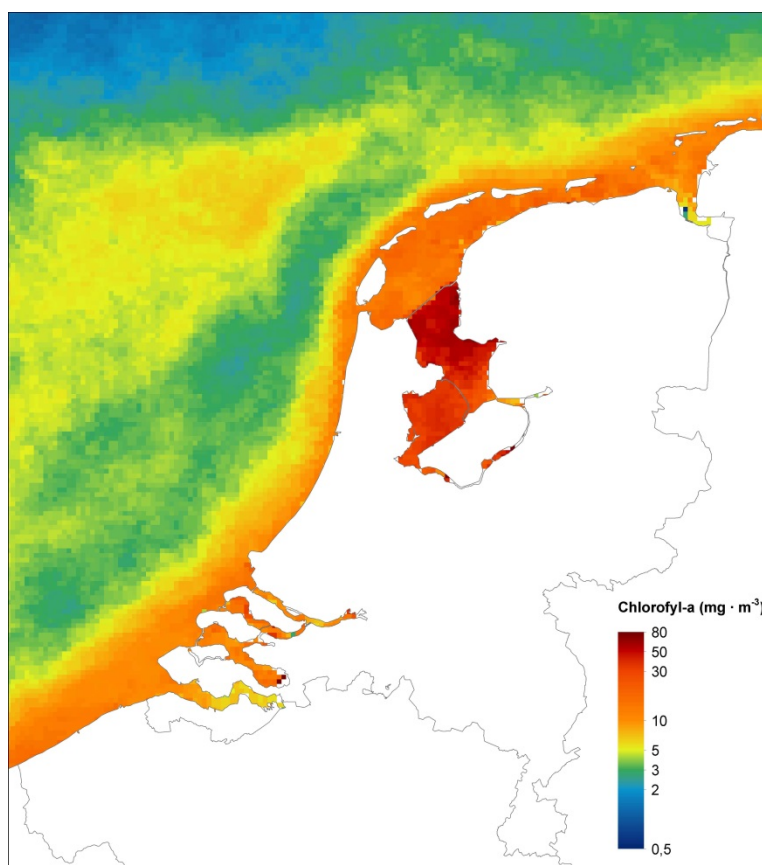
De gehanteerde aannames

Het bronbestand voor ammoniakemissies uit zee moet leiden tot een goede match tussen de gemodelleerde en gemeten ammoniakconcentraties, zowel in ruimte als in tijd. Verder dient de extra bron consistent te zijn met de thans beschikbare kennis uit de literatuur over ammoniakemissie uit zee. Het bronbestand is pragmatisch geconstrueerd aan de hand van vier aannames.

- 1) Aangenomen wordt dat er een nauw verband is tussen de concentratie chlorofyl-a in zee en de daar plaatsvindende ammoniakemissie. Chlorofyl-a is een indicator voor de hoeveelheid in zeewater aanwezige algen, waarvan de ruimtelijke verdeling in voldoende detail beschikbaar is. Het ruimtelijk patroon van het verschil tussen de gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties blijkt overeen te komen met de ruimtelijke verdeling van chlorofyl-a over de zee. Dat chlorofyl-a gerelateerd kan zijn aan de ammoniakemissie kan worden gestaafd met enkele bevindingen. Gemiddeld op jaarbasis is de concentratie chlorofyl-a in zeewater vrij goed gecorreleerd

met de ammoniumconcentratie in zeewater, die de basis vormt voor ammoniakemissie. Algen groeien namelijk vooral in eutroof water met onder andere veel stikstof. Verder leidt fotosynthese door algen tot een verhoging van de pH, wat de emissie van ammoniak naar de atmosfeer versterkt. De hier toegepaste chlorofylkaart (Figuur S.1) is geproduceerd door het IVM voor het jaar 2003, waarbij het IVM aangegeven heeft dat het gekozen kaartbeeld representatief is voor de ruimtelijke verdeling door de jaren heen (Van der Woerd en Pasterkamp, 2008). Hiermee is een basis gelegd voor het ruimtelijke patroon van de emissie uit zee die aansluit bij causale kennis.

- 2) De tweede veronderstelling is dat de ammoniakemissie uit zee constant is voor alle seizoenen. Uit proceskennis en metingen is daarentegen duidelijk geworden dat er door de seizoenen heen wél een grote variatie in de ammoniakemissie zal optreden. Om verschillende redenen is een seizoenverloop echter nog niet eenduidig in het emissiebestand op te nemen. Gezien het feit dat de model-output ook vrijwel altijd als jaargemiddelde wordt berekend, en gezien de onzekerheden aan de proceskant, wordt verwacht dat het verwaarlozen van de emissievariatie binnen een jaar niet leidt tot significant hogere onzekerheden.
- 3) Als derde aanname wordt gesteld dat de ammoniakemissie uit zee ieder jaar even groot is. Dat zal zeker niet het geval zijn. Het verschil tussen model en meting varieert van jaar tot jaar met gemiddeld ongeveer 25 procent. Om de emissie specifiek per jaar te bepalen, is binnen de termijn van deze studie niet haalbaar gebleken. Of een dergelijk rekentraject in de toekomst zinvol en haalbaar is, is vooralsnog niet duidelijk. Het gemiddelde van de MAN-metingen en modelberekeningen over de jaren 2005-2012 vormt daarom de basis voor de afleiding van het emissiebestand en voor de nieuwe correctiemethode.
- 4) De vierde veronderstelling is dat de totale omvang van de ammoniakemissie uit zee wordt bepaald door het geconstateerde verschil te minimaliseren tussen OPS-berekening en de MAN-metingen direct langs de kust. Een directere maat voor de totale omvang van de emissie is op dit moment niet beschikbaar.

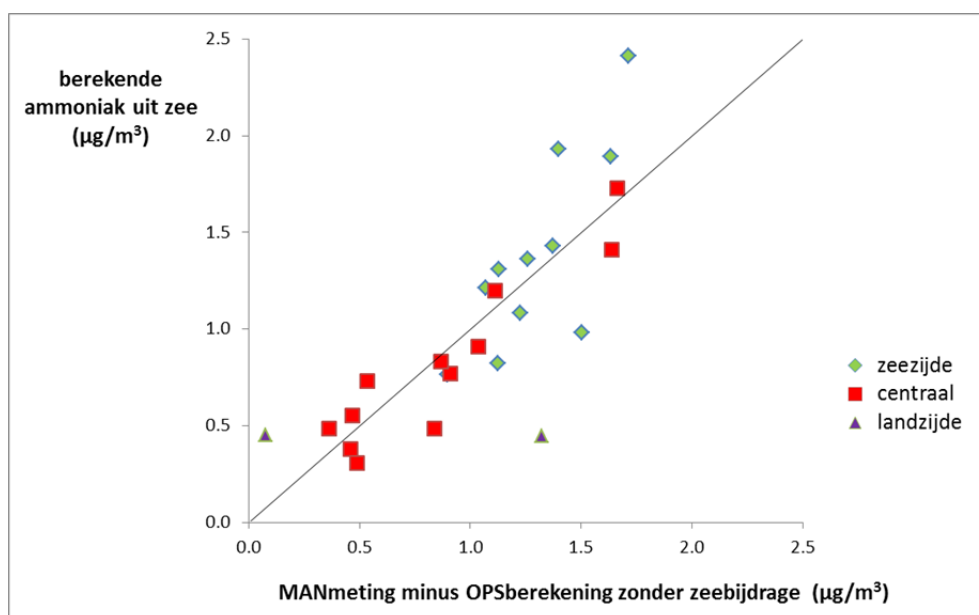


Figuur S.1. Kaart met de mediane chlorofyl-a-concentratie voor het jaar 2003, gebruikt als basis voor de ruimtelijke differentiatie van de ammoniakbron uit zee (Peters et al., 2005; Van der Woerd en Pasterkamp, 2008).

De nieuwe correctie

Op basis van de hiervoor beschreven aannames is een bronbestand van de ammoniakemissie uit zee, afgeleid door de chlorofyl-a kaart te vermenigvuldigen met een constante factor. Figuur S.2 laat zien in hoeverre de daarmee berekende luchtconcentratie per meetlocatie overeenkomt met het verschil tussen de oude OPS-berekening en de MAN-meting. Idealiter zouden de nieuwe berekening en het oude verschil identiek moeten zijn, en inderdaad is er een vrij goede overeenstemming voor het grootste deel van de locaties. De verklaarde variantie, afgeleid met een lineaire regressie, is 0,65 voor alle locaties tezamen.

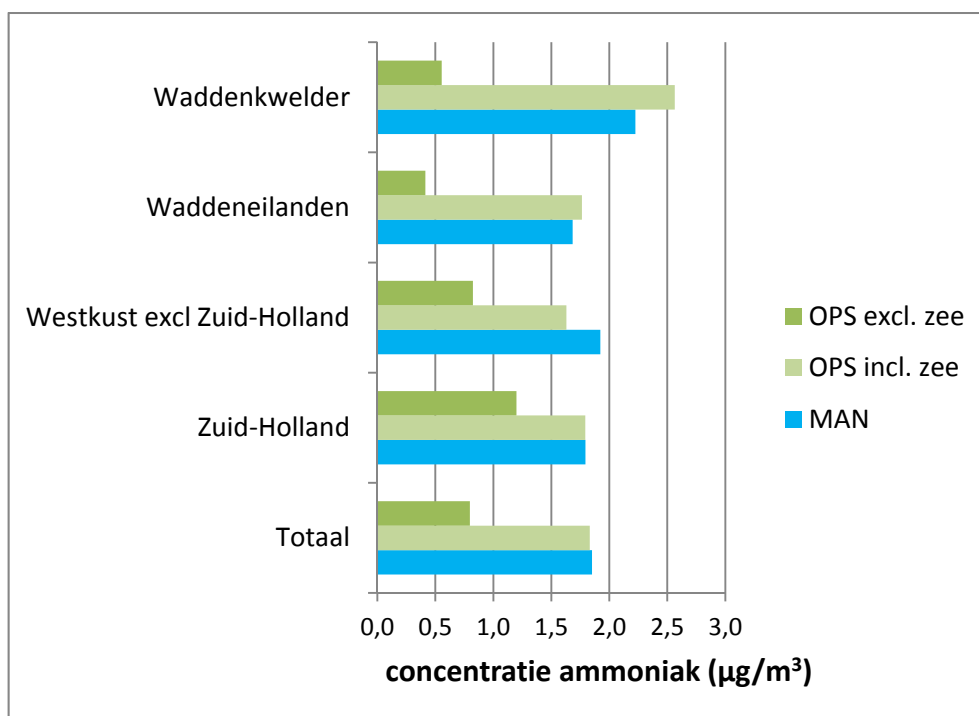
Een groot deel van de locaties bevindt zich echter op minder dan een paar honderd meter van de kustlijn, waar vrij grote onnauwkeurigheden in de berekeningen kunnen optreden door de grofheid van het 2x2 km grote grid die de resolutie is van de gebruikte chlorofylkaart. Daarnaast zijn er twee meetpunten op zeer korte afstand van agrarisch gebied waar de berekening eveneens onnauwkeuriger is. De verklaarde variantie stijgt naar 0,76 wanneer deze laatste twee meetlocaties buiten beschouwing worden gelaten. Indien alleen de twaalf centraal in de natuur gelegen locaties worden meegenomen waarvoor de berekening werkelijk robuust is, stijgt de verklaarde variantie naar 0,87, wat vertrouwen geeft in de gevolgde methodiek. Er is geen groot verschil tussen de regressielijn op basis van alle 25 meetpunten of alleen de twaalf centrale, waarmee het resultaat een robuuste indruk maakt.



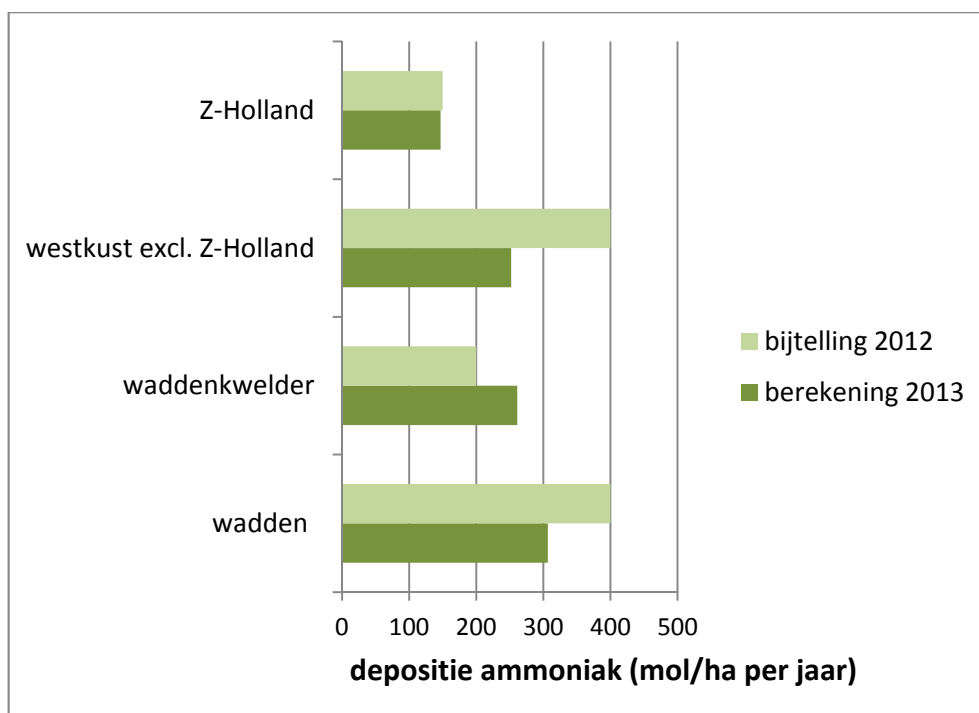
Figuur S.2. De berekende concentraties met OPS op basis van zee-emissies en het verschil tussen de OPS-berekening zonder zeebijdrage en de MAN-meting, tegen elkaar uitgezet voor 25 kustlocaties van het MAN, van Voorne tot Terschelling, gebaseerd op de periode 2005-2012.

De MAN-metingen en de OPS-berekeningen wijken, gemiddeld over verschillende delen van het kustgebied, slechts weinig van elkaar af indien de hier voorgestelde emissie van ammoniak uit zee wordt meegenomen (Figuur S.3). Alle 25 meetpunten zijn hierin meegenomen. Voor individuele meetpunten worden er uiteraard wel verschillen tussen het MAN en de nieuwe berekening gevonden. Gemiddeld over alle 25 locaties bedraagt de standaarddeviatie tussen meting en berekening 16%, voor de al genoemde centraal in de natuur gelegen locaties is dit 10%.

De extra depositie uit zee volgens deze nieuwe methode komt redelijk overeen met de extra depositie uit de in 2012 gehanteerde 'Notitie Duinenbijtelling' (Figuur S.4). In de meeste gebieden is de nu berekende depositie enkele tientallen mol/ha lager dan het voorstel uit 2012, de afwijking hangt samen met enkele grove aannames waarmee de oude bijtelling werd opgesteld. Op de westkust exclusief Zuid-Holland is dit nu 150 mol/ha lager, in het waddengebied 90 mol/ha lager en op waddenkwelders 60 mol/ha hoger.



Figuur S.3. De ammoniakconcentratie uit het MAN, de concentratie berekend door OPS inclusief zee-emissie ('OPS incl.') en zonder zee-emissie ('OPS excl.') op basis van alle 25 locaties. Met 'Zuid-Holland' wordt hier het gemiddelde bedoeld van Meyendel en het zuidelijke deel van de Kennemerduinen.



Figuur S.4. Vergelijking van de hier berekende depositie van ammoniak uit zee op basis van alle 25 MAN-locaties met de in 2012 voorgestelde duinenbijtelling.

Een belangrijke randvoorwaarde aan de hier gepresenteerde oplossing voor het verschil tussen berekende en gemeten concentraties is dat de extra emissiebron uit zee niet leidt tot een discrepantie tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties en -deposities landinwaarts. Het berekende effect van de emissie uit zee blijkt klein te zijn in de rest van Nederland, variërend van $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in het zuidoosten tot $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ op 15 tot 20 km van de kust. Het gemiddelde voor het binnenland bedraagt ongeveer $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De door zee veroorzaakte depositieverhoging is 8 mol/ha per jaar in het zuidoosten tot ruim 50 mol/ha per jaar op 15 tot 20 km van de kust; gemiddeld voor het binnenland is dit ruim 20 mol/ha per jaar. Deze berekende toename van concentratie en depositie in het binnenland is dus beperkt. Het zal voor de GCN/GDN-berekeningen waarschijnlijk betekenen dat het verschil tussen berekening en meting, waarvoor deze berekeningen gecorrigeerd worden, in het binnenland iets kleiner zal zijn. De voor GCN/GDN gehanteerde correctie aan de hand van de metingen kan hiermee mogelijk iets kleiner worden.

De totale ammoniakemissie vanuit zee die met deze methode toegevoegd wordt, is met een grote onzekerheid omgeven. Beperkte literatuurgegevens maken het onduidelijk in hoeverre de hier berekende emissie een reële waarde is. In de literatuur is een emissie voor de zuidelijke helft van de Noordzee in 1989 gegeven in de orde van 0,001 g/s per km^2 (Asman, 1994). De hier berekende waarde ligt daar op volle zee met 0,01 g/s per km^2 duidelijk boven, maar in beide getallen is de onzekerheid groot. De eerste 20 km zee vanuit de kustlijn draagt volgens de berekening echter gemiddeld voor 97% bij aan de uit zee afkomstige ammoniakconcentraties in de duingebieden, en hier is ongeveer 10 kiloton ammoniak uit afkomstig. De emissieschatting langs de kust is wat minder onzeker. Deze is met 0,02 g/s per km^2 ruim het dubbele van een oude emissieschatting van 0,0085 g/s per km^2 voor de Engelse kust (Asman, 1994).

Een kanttekening bij de emissieschatting is dat met de gevolgde methode alle onvolkomenheden in de modellering als emissies worden verdisconteerd, zoals specifieke meteorologische effecten nabij de kust. Een voorbeeld hiervan is het optreden van zeewind. Dit wordt niet door het rekenmodel meegenomen, wat in de toegepaste methodiek leidt tot een hogere inschatting van de ammoniakemissie voor de kust. De extrapolatie van deze kustemissie naar volle zee leidt waarschijnlijk ook tot een substantiële overschatting. De methode vertaalt overal de chlorofylconcentratie lineair naar een emissie. Bij de veel lagere ammonium- en chlorofylconcentraties op volle zee, waar twee derde van de berekende hoeveelheid emissie vandaan komt, vindt in werkelijkheid waarschijnlijk duidelijk minder emissie plaats dan wordt afgeleid op basis van de lineaire vertaling.

Beperkingen aan de toepasbaarheid

Geconcludeerd mag worden dat de toegepaste methodiek, hoewel pragmatisch van aard, voldoet voor het gestelde doel. Er zijn echter enkele beperkingen aan het resultaat van deze studie, zowel in de ruimte als in de tijd.

Zoals al gesteld, is hier aangenomen dat het gemiddelde van de modelberekeningen en metingen over 2005 tot 2010 een goede basis vormt voor deze studie. Duidelijk is dat er grote variaties binnen de seizoenen zijn, maar het is niet aannemelijk dat deze de vergelijking tussen modelberekening en meting op jaarbasis werkelijk zal verstoren. Daarnaast is er een variatie van jaar tot jaar in het verschil tussen model en meting van ongeveer 25 procent. Dit betekent dat de bijdrage vanuit zee voor een specifiek jaar kan afwijken met

wat hier wordt voorgesteld. Ook is niet met zekerheid te zeggen dat de hoogte van de emissiefactor blijft gelden voor toekomstige jaren.

Ook in de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren is een duidelijke discrepantie gevonden tussen model en meting, die echter lijkt samen te hangen met onder andere droogvallende slikken. Dat valt buiten het onderzoeksdoel van dit rapport. In Zeeland zijn inmiddels aanvullende metingen ingezet. Zodra daaruit voldoende meetresultaten beschikbaar zijn, kan ook voor deze omgeving een enigszins dekkend beeld worden gevormd van de afwijking tussen model en meting. Waarschijnlijk zal er een aanvullende methodiek voor Zeeland gehanteerd moeten worden.

Daarnaast zijn de grote zoete wateren, zoals het IJsselmeer, niet meegenomen in het voorgestelde bronbestand, hoewel er wel aanwijzingen zijn dat ook deze wateren als brongebied voor ammoniak kunnen optreden. De concentratie chlorofyl-a is daar duidelijk hoger dan langs de kust en in het Waddengebied. Ammoniakemissies en biologische processen verlopen in zoet water echter anders dan in zeewater; er ontbreken op dit moment te veel metingen en gegevens om hiermee verder te kunnen.

Gebrek aan goede data was een belangrijk knelpunt in het onderzoek naar de ammoniakstromen in de kuststrook. Een deel van het tekort aan data zal de komende tijd worden opgevangen door recent ingezette metingen. Er zijn nieuwe MAN-locaties ingericht op Texel, in het Noord-Hollands Duinreservaat en langs de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren. Voortzetting van deze extra metingen is belangrijk, mede gezien de vrij grote variatie in het verschil tussen model en meting van jaar tot jaar. Vooral in Zeeland zijn deze extra metingen essentieel om later tot een realistische depositieberekening rond de Zeeuwse wateren te komen. Indien een verdere onderbouwing gewenst is, zijn aanvullende metingen met een korte tijdsresolutie nodig. Deze kunnen de werkelijke omvang van ammoniakvervluchtiging uit de kuststrook beter kwantificeren.

1 Inleiding

De gangbare berekeningen van de stikstofdepositie op de natuur blijken langs de kust veel lager te zijn dan metingen aangeven. Dit heeft belangrijke consequenties voor het natuur- en milieubeleid, met name binnen de Programmatische Aanpak Stikstof (PAS). Dit rapport onderzoekt het verschil tussen berekening en meting en het geeft aan langs welke weg de vaststelling van de stikstofdepositie verbeterd kan worden.

1.1 Beleidsmatige context

Stikstofdepositie leidt tot verrijking van de bodem met meststoffen, waardoor planten die aangepast zijn aan armere bodems verdrongen worden door planten die meer stikstof nodig hebben. Nederland kent een buitengewoon hoge uitstoot van stikstofverbindingen, waardoor de hoeveelheid stikstofverbindingen in de Nederlandse atmosfeer al decennia tot de hoogste ter wereld behoort. De natuur in ons land heeft door de hoge stikstofdepositie veel van zijn oorspronkelijke rijkdom verloren, en op dit moment wordt stikstof als het grootste milieuprobleem voor de Nederlandse natuur gezien. Atmosferische aanvoer van ammoniak is de belangrijkste bron van stikstofdepositie in de natuur. Ongeveer twee derde van de hoeveelheid stikstof die in de natuur neerslaat, bestaat uit ammoniak en ammonium. Dit is voor ongeveer negentig procent afkomstig uit agrarische bronnen, waardoor het stikstofprobleem in de natuur nauw verweven is met de agrarische praktijk.

Een groot deel van de Nederlandse natuur is aangewezen als Natura 2000-gebied; doorgaans zijn dit de ecologisch meest waardevolle natuurgebieden. Deze aanwijzing houdt in dat deze gebieden onder Europese regelgeving vallen. Voor zulke gebieden is een goede staat van instandhouding vereist, een achteruitgang ervan is niet acceptabel. Nu zal iedere uitbreiding van de veehouderij zonder aanvullende maatregelen tot een grotere uitstoot van ammoniak leiden, wat resulteert in extra stikstofdruk in de natuur. Omdat dit in strijd is met de EU-regelgeving rond de Natura 2000-gebieden, is uitbreiding van de veehouderij niet zonder meer mogelijk.

Om voor zowel de agrarische bedrijvigheid als voor de natuur een nieuw perspectief te bieden, is de Programmatische Aanpak Stikstof (PAS) in het leven geroepen. De kern van deze aanpak is het scheppen van ruimte door met nieuwe maatregelen de stikstofdruk te laten dalen. Een deel van die daling kan dan worden opgevuld door uitbreiding van de agrarische activiteit. Het rekenmodel AERIUS speelt hierin een cruciale rol; met dit model wordt bepaald hoe groot de stikstofdruk in de natuur is en wat de oorsprong van deze stikstoflast is.

Voor de geloofwaardigheid van het PAS-beleid is het cruciaal dat AERIUS een juist beeld van de stikstofdruk in de Nederlandse natuur geeft. De stikstofdepositie wordt al sinds de jaren 90 over heel Nederland berekend met een rekenmodel. In het afgelopen decennium is dit geformaliseerd middels de Grootchalige Depositiekaarten Nederland (GDN, RIVM 2013). Deze GDN-berekeningen worden uitgevoerd met het Operationele Prioritaire Stoffen (OPS)-model en gekalibreerd met ammoniakmetingen van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). Deze systematiek werkt voor Nederland over het algemeen bevredigend. Dit OPS-model is ingebouwd in het rekenhart van AERIUS.

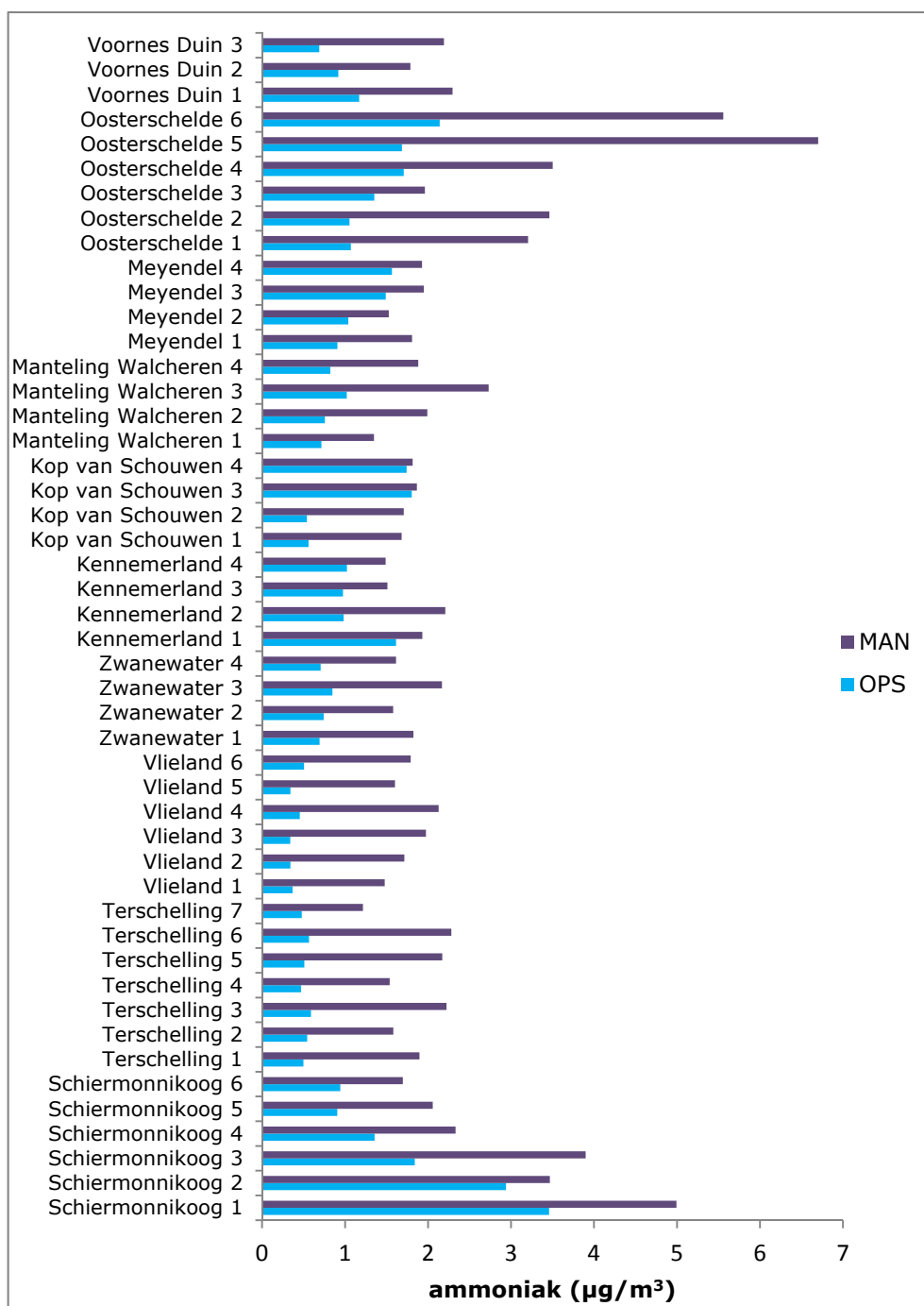
1.2 Probleemstelling

Sinds maart 2005 is het Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden (MAN) in gebruik (Stolk *et al.*, 2009). Dit meetnet richt zich expliciet op de verificatie van ammoniakberekeningen door middel van concentratiemetingen in de lucht in zestig Natura 2000-gebieden. Om de uitkomsten van AERIUS te verifiëren, is het MAN in de PAS opgenomen. Gebleken is dat de uitkomsten van AERIUS vrijwel overal binnen een bandbreedte van enkele tientallen procenten liggen ten opzichte van de metingen uit het MAN. Langs de kust, de Waddenzee en de Zeeuwse wateren worden echter concentraties gemeten die systematisch hoger zijn dan de OPS-berekeningen, in veel situaties tot enkele malen hoger (Figuur 1.1).

Dit verschil tussen meting en berekening heeft belangrijke beleidsmatige consequenties. Veel ecosystemen binnen de Nederlandse kustduinen en de Waddenzee zijn, gezien vanuit Europees perspectief, zeldzaam en daardoor belangrijk. Vrijwel het volledige areaal aan kustnatuur is daarom aangewezen als Natura 2000-gebied. Daarnaast treden effecten van stikstofdepositie het meest naar voren op arme bodems, zoals de zandgronden in Oost- en Zuid-Nederland maar ook de duingebieden langs de kust. Een groot deel van de ecosystemen in de duinen verdraagt daardoor weinig stikstof.

Afgaande op de berekende depositie zou een groot deel van het areaal aan duinnatuur, ongeveer zeventig procent, geen nadelige gevolgen van stikstof ondervinden (MNP, 2006). De berekende depositie ligt in vele gevallen namelijk net onder het kritische niveau waarboven nadelige effecten mogen worden verwacht. Op basis van de MAN-metingen wordt verwacht dat de werkelijke depositie langs grote delen van de kust echter enkele honderden mol/ha per jaar hoger ligt. Daarmee wordt het kritische depositieniveau over veel grotere delen van de kustnatuur overschreden. Op veel plaatsen wordt inderdaad vergrassing en verzuivering waargenomen, waarbij stikstof een belangrijke rol lijkt te spelen (Kooijman *et al.*, 2009).

Een voorbeeld: volgens berekeningen is er geen stikstofprobleem op Vlieland. De berekende depositie van ammoniak ligt op ruim 200 mol/ha per jaar, waar bovenop een vergelijkbare hoeveelheid depositie van stikstofoxiden komt. Daarmee ligt de berekende depositie onder het kritische niveau van 500-700 mol/ha per jaar dat voor een groot deel van de duinnatuur geldt. Volgens AERIUS zou er dus op Vlieland geen stikstofprobleem zijn. Op basis van de metingen is echter geconcludeerd dat er ongeveer 400 mol/ha per jaar meer ammoniak neerslaat op Vlieland, waarmee er dan wel een stikstofprobleem is. Inderdaad is de duinnatuur op Vlieland sterk vergrast (Figuur 1.2). Uitgaande van de modelberekeningen is er vanuit de PAS geen aandacht nodig voor Vlieland, maar op basis van de MAN-metingen dus wel. De vraag is waarom het modelresultaat zo afwijkt van de metingen.



Figuur 1.1. De concentratie ammoniak op de meetlocaties aan de kust, gemeten in het MAN en berekend met OPS, gemiddeld over 2005-2012. Voor Schiermonnikoog, de Kop van Schouwen, de Manteling van Walcheren en de Oosterschelde betreft dit alleen het jaar 2012.



Figuur 1.2. Het centrale deel van Vlieland.

1.3

Eerder uitgevoerd onderzoek

In principe kan de oorzaak van het verschil tussen berekening en meting zowel bij het rekenmodel als bij het MAN-meetnet liggen. Nu worden de MAN-metingen vanaf het begin in 2005 continu geverifieerd op vijf plaatsen in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). Dit garandeert een voldoende algehele kwaliteit van de meetwaarden uit het MAN-meetnet (Stolk *et.al.*, 2009).

Bij de relatief lage meetwaarden langs de kust kan de toegepaste meetmethode binnen het MAN echter relatief grotere afwijkingen vertonen. Daarom zijn de MAN-metingen op twaalf kustlocaties meer dan een jaar lang gevolgd met behulp van een gevoeliger meetmethode, zogenaamde alpha-samplers. Uit vergelijking met deze alpha-samplers blijkt dat de afwijking tussen model en MAN-meting langs de kust niet kan worden toegeschreven aan een onvoldoende kwaliteit van de meting; het verschil tussen beide meetmethoden is vrij gering. De onzekerheid in de MAN-metingen is daarmee beduidend kleiner dan het verschil tussen de metingen en het model. Dit wijst erop dat de oorzaak voor het verschil waarschijnlijk in de berekening en/of emissies ligt.

De MAN-metingen wekken de indruk dat de oorzaak van de afwijking gevonden moet worden in onbekende ammoniakemissies langs de kuststrook (Bijlage 2). Als tijdelijke oplossing werd in 2012 voorgesteld om de berekende depositie langs de kust met een bepaalde waarde te verhogen: de 'duinenbijtelling' (Notitie Duinenbijtelling 2012, kort toegelicht in Bijlage 1). Deze duinenbijtelling is gebaseerd op het opvullen van het verschil tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties. De bijtelling is echter niet direct gebaseerd op fysische en/of biologische processen, wat zorgt voor onzekerheid in de juistheid van de modellering in toekomstige situaties, bijvoorbeeld bij wijzigende milieuomstandigheden. Ook kent de duinenbijtelling vrijwel geen ruimtelijke differentiatie.

1.4 Doel van dit onderzoek

Om de berekeningen structureel te verbeteren, dient de oorzaak van het verschil tussen model en meting aangewezen en gekwantificeerd te worden. Het doel is om deze te verwerven kennis in de modelketen op te nemen, en wel op zodanige wijze dat deze voldoet aan de kwaliteitseisen van de PAS en het traject van de Grootschalige Concentratie- en Depositiekaarten Nederland (GCN en GDN).

In dit rapport wordt verslag gedaan van vervolgonderzoek door het RIVM naar de oorzaak van het verschil tussen model en meting. Het blijkt aannemelijk te zijn dat de zee als bron van ammoniak optreedt, en er wordt een bronbestand gedefinieerd dat het verschil vrijwel overal doet verdwijnen. Voorgesteld wordt om dit bronbestand in het vervolg in de modelberekeningen van de PAS en GCN/GDN mee te nemen.

Een uitzondering hierop wordt gevormd door de Zeeuwse wateren. Ook daar is een duidelijke discrepantie gevonden tussen model en meting, die echter lijkt samen te hangen met onder andere droogvallende slikken. Dat valt buiten het onderzoeksdoel van dit rapport. In Zeeland zijn inmiddels aanvullende metingen uitgevoerd. Zodra daaruit voldoende meetresultaten beschikbaar zijn, kan ook voor deze omgeving een enigszins dekkend beeld worden gevormd van de afwijking tussen model en meting. Pas dan kan onderzocht worden of ook voor Zeeland een specifiek bronbestand kan worden afgeleid. Daarnaast zijn de grote zoete wateren, zoals het IJsselmeer, niet meegenomen in het voorgestelde bronbestand, hoewel er wel aanwijzingen zijn dat ook deze wateren als brongebied voor ammoniak kunnen optreden. De concentratie chlorofyl-a is daar duidelijk hoger dan langs de kust en in de Waddenzee. Ammoniakemissies en biologische processen verlopen in zoet water echter anders dan in zeewater. De kennis hiervan is op dit moment ontoereikend om hier een gefundeerd voorstel voor te geven.

Hoofdstuk 2 geeft de aanwijzingen weer die het aannemelijk maken dat de zee als bron van ammoniak kan fungeren en de beschikbare kennis waarmee deze ammoniakbron kan worden gedefinieerd. Hoofdstuk 3 beschrijft vervolgens het voorgestelde bronbestand voor ammoniakemissies uit zee. Deze hoofdstukken zijn vanwege de leesbaarheid vrij kort gehouden, meer informatie is te vinden in de bijlagen van dit rapport.

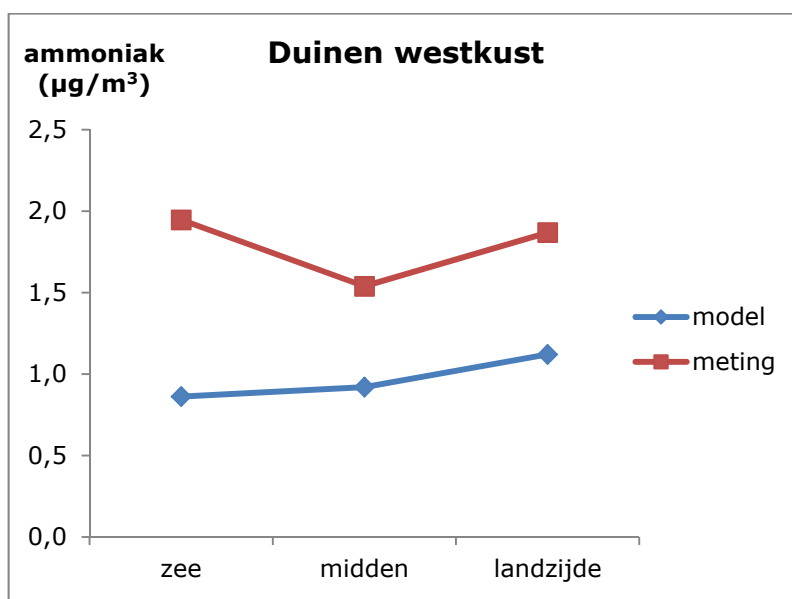
2 Analyse van het verschil tussen meting en modelberekening

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de informatie die als onderbouwing dient van het in hoofdstuk 3 voorgestelde bronbestand voor ammoniakemissies uit zee. De gehanteerde denklijn en veel analyses zijn in meer detail weergegeven in enkele bijlagen. Dit hoofdstuk beschrijft achtereenvolgens:

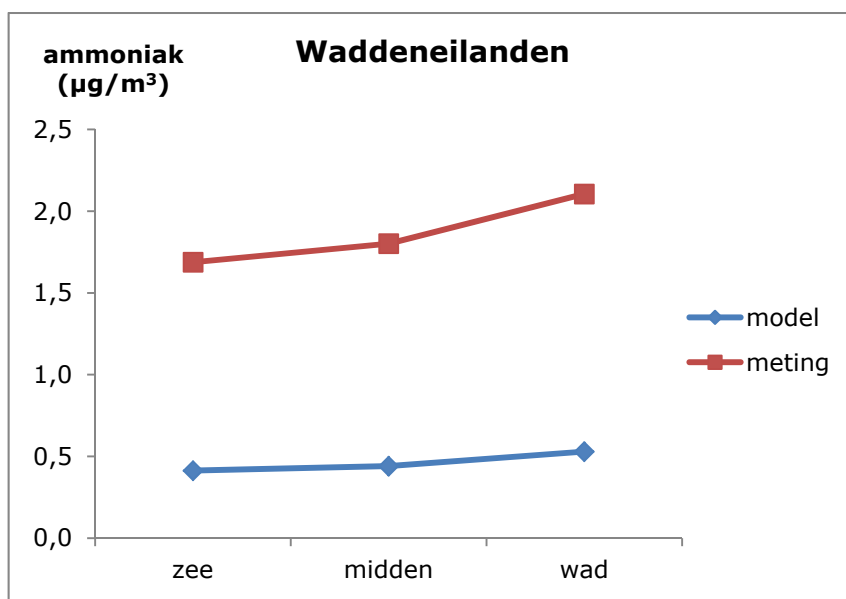
- 1) waargenomen patronen in het MAN zelf die de aanleiding vormden om een emissie uit zee te veronderstellen,
- 2) wetenschappelijke kennis die bevestigt dat de zee als bron van ammoniak kan optreden,
- 3) enkele processen die de onderliggende processen verhelderen, en
- 4) statistische verbanden die dit verder onderbouwen.

2.1 Indicaties vanuit het MAN-meetnet

Het MAN geeft enkele aanwijzingen in welke richting de oorzaak achter het verschil tussen meting en berekening moet worden gezocht. De metingen langs de Hollandse westkust geven aan dat de ammoniakconcentratie richting strand stijgt, terwijl deze volgens de berekeningen daar het laagst zou moeten zijn (Figuur 2.1). Daarnaast zijn de concentratieverschillen op de Waddeneilanden volgens de modelberekeningen heel klein, omdat de ammoniakbronnen ver verwijderd op het vasteland liggen. De metingen geven echter aan dat er vooral aan de wadzijde een bron in de nabijheid moet zijn (Figuur 2.2). Beide figuren wekken de indruk dat er nabij het Hollandse strand en het wad een bron van ammoniak moet zijn. De onzekerheid in de meetresultaten ligt in de orde van enkele procenten, en is daarmee duidelijk kleiner dan de hier gevonden ruimtelijke trend.



Figuur 2.1. Het profiel van de berekende en gemeten ammoniakconcentraties, gemiddeld over drie transecten langs de westkust van Holland voor de periode 2005-2012. Ieder transect heeft een meetpunt vlak bij zee, een punt centraal in het duingebied en een punt nabij de overgang naar het (veelal agrarische) binnenland.



Figuur 2.2. Het profiel van de berekende en gemeten ammoniakconcentraties, gemiddeld over vier transecten door Vlieland en Terschelling voor de periode 2005-2012. Ieder transect heeft een meetpunt vlak bij zee, een punt centraal op het eiland en een punt nabij het wad.

Het MAN geeft verdere aanwijzingen voor de oorzaak van het verschil tussen model en meting, waarover meer informatie te vinden is in Bijlage 2. Zo is langs de Hollandse westkust de ammoniakconcentratie nabij het strand duidelijk hoger dan dieper in het duingebied wanneer de aangevoerde lucht een lang traject aflegt door de strook zee vlak voor de kust met de brandingszone. Daarnaast neemt bij weinig wind de ammoniakconcentratie vooral toe aan het strand van de Hollandse westkust en dicht langs het wad. Deze plaatselijke verhoging van atmosferisch ammoniak bij weinig wind duidt eveneens op een nabije bron van ammoniak. Verder blijkt in de zomer bij oostenwind de concentratie ammoniak nabij het strand van de Hollandse westkust buitengewoon hoog te zijn, zelfs tot een niveau dat kenmerkend is voor gebieden met veel intensieve veehouderij. Verderop in het duingebied zijn de concentraties veel lager. Het optreden van lokale zeewind lijkt hiervoor de verklaring, en ook dit geeft aan dat er een aanzienlijke hoeveelheid ammoniak dicht bij het strand de lucht in moet gaan.

De waargenomen patronen zijn niet toe te schrijven aan toeval. Langs de Hollandse kust en op de Waddeneilanden zijn er binnen het MAN al acht jaar met metingen beschikbaar. Deze ruimtelijke patronen herhalen zich van jaar tot jaar, wat aangeeft dat er een achterliggend oorzakelijk verband is. Het geheel wekt de indruk dat de zee, en dan vooral de zone langs de Hollandse kustlijn en het wad, een bron van atmosferisch ammoniak lijkt te zijn.

2.2 Theoretische plausibiliteit

Is het denkbaar dat de zee als bron van ammoniak optreedt? Uit zowel de MAN-metingen zelf, de afwijkingen daarvan met modelberekeningen, als ook uit de beschikbare literatuur lijkt het aannemelijk dat de kuststrook in Nederland fungeert als een bron van atmosferisch ammoniak. Dat zeeën kunnen fungeren als bron van ammoniak wordt al sinds enige decennia erkend (bijvoorbeeld Kawamura, 1968; Asman *et al.*, 1994; Bouwman *et al.*, 1997). In de modelberekeningen is emissie vanuit zee niet opgenomen, wat het verschil tussen berekening en meting kan verklaren.

Metingen laten zien dat op de Noordzee de concentratie ammoniak in de lucht de belangrijkste factor is die bepaalt of er ammoniakemissie vanuit of juist depositie naar het zeewater optreedt (Asman *et al.*, 1994). Over het algemeen is er een nettodepositie vanuit de lucht naar de Noordzee, maar er komen perioden voor waarin netto-emissie optreedt. De periode waarin in het verleden emissie aangetoond is, was van april tot september (Asman *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1998). De maximale emissieflux die gemeten is door Asman *et al.* (1994) was 0,0085 g/s per km². Deze werd toegeschreven aan de hoge concentratie ammonium in het Humber estuarium waar de metingen uitgevoerd waren. In het water van de Noordzee waren de maximaal gemeten emissiefluxen in die studie een factor 10 lager.

Nu gaat het bij de emissie van ammoniak uit zeewater niet alleen om de concentratie ammoniak in water en in de lucht erboven. Ook spelen de pH en de temperatuur van het zeewater een rol. Bij een pH hoger dan 8 verschuift namelijk het ammonium-ammoniak evenwicht van NH_4^+ naar NH_3 , dat in tegenstelling tot NH_4^+ vluchtig is. Verder zijn biologische processen van belang, met name de groei, fotosynthese en afbraak van algen. In een ander onderzoek werden metingen verricht in het noordoostelijk deel van de Atlantische Oceaan tussen de Britse eilanden en IJsland. Hier wisselen jaarlijks in de maand mei verschillende algenpopulaties elkaar af, wat samenhangt met hoge ammoniakconcentraties in het zeewater die aanleiding geven tot ammoniakemissie (Johnson *et al.*, 1997). Algen nemen ammoniak op als voedingsstof, maar staan dit bij afsterven ook weer af aan de omgeving. Daarnaast zorgt de fotosynthese door algen voor een verhoging van de pH, waarbij ammonium wordt omgezet naar ammoniak dat in grote hoeveelheden vervluchtigt. Als geheel is de relatie tussen algen en de aanwezigheid en het gedrag van ammoniak dus vrij complex.

In zout water dat niet te sterk is beïnvloed door toevoer van stikstof, wordt de vorming van ammoniak in de winter beperkt door de lage pH en temperatuur en in de zomer door de dan lage ammoniumconcentraties. Dit patroon hangt samen met algengroei in het voorjaar en de zomer, waarbij de algen ammoniak als nutriënt opnemen. Aan het einde van een algenbloei wordt een groot deel van het fytoplankton afgebroken en komt er door mineralisatie ammonium vrij. Echter, door de afnemende fotosyntheseactiviteit gedurende deze periode neemt ook de pH dan af, waardoor minder ammonium wordt omgezet in ammoniak. De hoogst mogelijke ammoniakemissies kunnen daarom optreden tijdens de overgangsperioden voor en na algengroei. Aan het eind van de winter zijn er (relatief) hoge ammoniumgehalten en een toenemende fotosynthese-activiteit voorafgaand aan een algenbloei. In de nazomer en herfst kan ammonium vrijkomen door afbraak en mineralisatie van organisch materiaal dat afkomstig is van de voorgaande algenbloei (Vonk, 2009).

Data en literatuur wijzen zo naar drie mogelijke processen waarbij ammoniak uit zeewater kan ontwijken. Deze zijn in dit rapport nader onderzocht en worden hieronder kort opgesomd.

1. Vervluchtiging van ammoniak bij hoge pH uit zeewater;
2. Ammoniakvervluchtiging gerelateerd aan de hoeveelheid algengroei in zee, waaronder schuimalgen (*Phaeocystis*), waarbij schuim op het zeewater en het strand ontstaat;
3. Verstuiving van ammoniumhoudend water (spray) door wind waaruit daarna ammoniak verdampt.

In de volgende paragraaf wordt het uitgevoerde onderzoek rond deze drie processen kort weergegeven. Bijlage 4 geeft nadere detailinformatie.

2.3 Procesmatig onderzoek

2.3.1 Ammoniakvervluchtiging vanuit zeewater

De concentraties van ammonium en ammoniak zijn in een bepaald evenwicht met elkaar, waarbij een hogere pH dit evenwicht in de richting van ammoniak doet verschuiven. Ammoniak is een gas, en het ligt voor de hand dat een deel van het in zeewater aanwezige ammoniak zal verdampen. Zoals vermeld hebben metingen aangetoond dat op de Noordzee de concentratie van ammoniak in de lucht de belangrijkste factor is die bepaalt of er ammoniakemissie vanuit het zeewater optreedt (Asman *et al.*, 1994). Daarbij spelen ook de pH en de temperatuur van het zeewater een rol. Bij een pH hoger dan 8 verschuift namelijk het ammonium-ammoniakevenwicht van NH_4^+ naar NH_3 , dat in tegenstelling tot NH_4^+ vluchtig is. Het verloop van de ammoniakconcentratie vlak boven het zeewater langs de Nederlandse kust is daarnaast ook afhankelijk van de afstand tot de kust. Deze relatie met de afstand tot de kust wordt onder andere veroorzaakt doordat ammoniumrijk rivierwater zich dicht langs de kust naar het noorden verplaatst. Verder is de watertemperatuur dicht langs de kust afwijkend van die op volle zee, en ook is de biologische activiteit, met name algengroei, nabij de kust sterker.

De omvang van de ammoniakemissie uit zeewater is gemodelleerd op basis van gemeten ammoniakconcentraties, pH en temperatuur van het zeewater. De combinatie van deze drie parameters in de periode 2005-2011 was beschikbaar voor tien Rijkswaterstaat-locaties in de Noordzee die in de buurt liggen van de MAN-meetpunten, waarbij in totaal 521 metingen zijn gedaan. Een overzicht van de Rijkswaterstaatgegevens is gegeven in Bijlage 3; de uitgevoerde berekeningen zijn nader toegelicht in Bijlage 4.

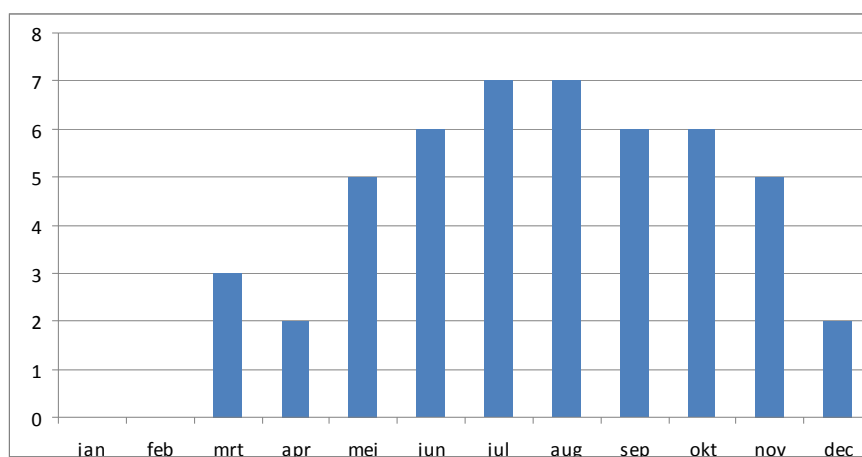
Uit de berekeningen blijkt dat in 49 van de 521 onderzochte situaties (9%) sprake is van een netto-emissieflux uit zeewater, terwijl in 472 gevallen (91%) sprake is van een depositieflux naar zeewater. Het aantal gevallen van netto-emissie per meetpunt, met onderscheid in de afstand tot de kust, is gegeven in Tabel 2.1.

Meetlocatie	Afstand tot de kust (km)	Aantal metingen/ berekeningen	Aantal gevallen van netto-emissie	%
Terschelling	4	21	0	0
Terschelling	10	62	0	0
Terschelling	50	41	0	0
IJmuiden	0	71	34	48
Noordwijk	2	68	6	9
Noordwijk	10	43	0	0
Noordwijk	20	70	1	0
Goeree	2	30	5	17
Goeree	6	68	3	4
Schouwen	10	47	0	0

Tabel 2.1. Overzicht van het aantal metingen per locatie in zee (naar afstand tot de kust) met het aantal gevallen waarbij netto-emissie vanuit zeewater optreedt.

Het valt op dat vooral dicht bij de kust bij IJmuiden zeer regelmatig omstandigheden heersen waarbij netto-emissie van ammoniak kan optreden. In Zeeland is dit ook, maar in mindere mate, het geval en bij de Waddeneilanden (Terschelling) treedt aan de Noordzezijde in alle situaties netto depositie op. Met de afstand tot de kust neemt over het algemeen bij alle locaties de emissiefrequentie af. De relatief hoge emissiefrequentie bij IJmuiden is mogelijk te verklaren door de uitstroom van ammoniumrijk water uit de Rijn, Maas en Schelde dat zich langs de kust noordwaarts beweegt, hoewel de zeer korte afstand tot het Noordzeekanaal wellicht een grotere rol speelt. De afwezigheid van netto-emissie op zee bij Terschelling correspondeert goed met de MAN-metingen. Deze geven aan dat bij de Waddeneilanden de ammoniakconcentratie wel flink verhoogd is aan de rand van de Waddenzee, maar dat er geen merkbare concentratietoename is richting de Noordzeekust (Figuur 2.2).

Een overzicht van het aantal netto-emissiemomenten per maand van het jaar voor alle locaties samen is gegeven in Figuur 2.3. De meeste gevallen van netto-emissie treden op in de periode juni-oktober. Dit komt overeen met de bevindingen van Asman *et al.* (1994) en Vonk (2009). De hoogte van de berekende emissies in de 49 gevallen waarin emissie optreedt, varieert van 0,001 tot 4,6 $\mu\text{g} \cdot \text{l}_{\text{water}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ met een gemiddelde waarde van 0,8 $\mu\text{g} \cdot \text{l}_{\text{water}}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.



Figuur 2.3. Verdeling van de 49 berekende netto-emissie situaties in de periode 2005-2011 over de maanden van het jaar.

De nauwkeurigheid van deze berekeningen is beperkt, onder meer omdat in het model aannames zijn gedaan voor bepaalde parameters (windsnelheid op zee, partiële ammoniakdruk in de lucht), waardoor deze berekende waarden slechts een indicatie geven van de emissiesnelheden. Metingen in het veld zijn nodig om de daadwerkelijke ammoniakemissie nauwkeuriger te kunnen bepalen, maar de huidige waarden geven wel een indicatie van de orde grootte van de bijdrage van verdampend ammoniak uit zee aan de depositie in de duinen.

Het MAN geeft aan dat de emissie van ammoniak zich vooral dicht voor de kust afspeelt. Als de berekeningen op minder dan tien kilometer afstand van de westkust worden gecombineerd, dan vindt er op zes kilometer afstand in vier procent van de gevallen emissie plaats. Op twee kilometer afstand vindt dit in ongeveer tien tot vijftien procent van de gevallen plaats en pal voor de kust bij IJmuiden in ongeveer vijftig procent van de gevallen. De indruk vanuit MAN-metingen, dat de zee vlak voor de kust een deel van de tijd als emissiebron fungeert, wordt door deze berekeningen dus bevestigd. Deze vervluchtigings-

emissie is wel te klein om het verschil tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties volledig te kunnen verklaren. In combinatie met andere processen voorziet dit echter wel in een deel van de verklaring.

2.3.2 *Verstuiving van ammoniak*

Een andere mogelijke ammoniakbron uit de zee is verstuivend water dat als aerosol in de lucht terechtkomt. Deels gaat het om zeewater dat door de wind verstoven wordt, waarbij vooral relatief grote druppels ontstaan die meestal ook weer vrij dichtbij neerkomen. Mogelijk belangrijker is het fijnere *sea spray*, dat ontstaat als luchtbellen aan de zeespiegel uiteenspatten. Daaruit vervluchtigt vervolgens ammoniak tijdens de interactie tussen de waterdruppeltjes en de atmosfeer. De hoeveelheid zeewater die op die manier in de atmosfeer belandt, is in zeer sterke mate afhankelijk van de windsterkte. Om een ammoniakemissie door verstuiving direct te berekenen, moet duidelijk zijn in welke mate een bepaalde hoeveelheid wind tot de vorming van kleine waterdruppels leidt. Ook de grootteverdeling van die druppels is hierbij van belang. Dit is een moeizame route met grote onzekerheden.

De hoeveelheid ammoniak die via verstuiving in de lucht terechtkomt, is echter eenvoudiger in te schatten via zeezout als proxy. Zeezout verdampt totaal niet, en atmosferisch natrium is vrijwel uitsluitend afkomstig uit zee, atmosferisch chloride is grotendeels afkomstig uit zee. Uit modelberekeningen rond fijn stof is de zeezoutconcentratie bekend (Hoogerbrugge *et al.*, 2010). Uitgaande van het concentratieverschil in zeewater tussen NaCl (22 g/l) en ammonium (0,03 mg/l) geeft dit een concentratie van 0,007 ng/m³ atmosferisch ammonium en ammoniak door verstuiving. Ook uit regenwatermetingen kan de hoeveelheid verstuivend zeewater worden afgeleid, bijvoorbeeld in de duinen bij het meetpunt De Zilk op ruim twee kilometer van de zee (Van der Swaluw *et al.*, 2010). Via deze route wordt een ammonium-ammoniak concentratie van 0,009 ng/m³ berekend. In deze schatting speelt de grootte van de druppels geen rol. Bijlage 4 geeft nadere details van deze schattingen. Beide inschattingen zijn vrij onzeker, maar gezien hun onderlinge consistentie en de zeer lage concentratie die wordt berekend, kan verstuiving van zeewater als bron van atmosferisch ammoniak verwaarloosd worden.

2.3.3 *Algen als ammoniakbron*

Zoals eerder al is uitgelegd, zijn er duidelijke verbanden tussen de concentratie van ammoniak in zeewater en het voorkomen van algen. Het is dus denkbaar dat het verschil tussen de gemeten en gemodelleerde stikstofdepositie in de Noordzee gerelateerd kan zijn aan de hoeveelheid algengroei in zee. Daaronder valt de groei van plaagalgen ofwel schuimalgen (*Phaeocystis*). Hierbij ontstaat schuim op het zeewater en het strand dat kan verwaaien of waaruit ammoniak kan vervluchtigen (Figuur 2.4). Ook kunnen algen de samenstelling van het zeewater zodanig beïnvloeden dat er meer of minder ammoniak uit verdampt. De details hiervan zijn beschreven in paragraaf 2.2.



Figuur 2.4. Schuim van Phaeocystis bij het strandmeetpunt van het MAN in de Kennemerduinen.

Het is duidelijk dat algengroei een belangrijke factor is voor de verdamping van ammoniak uit zeewater. De vervluchtiging van ammoniak, zoals die hiervoor is berekend, kan door algengroei of -afbraak in bepaalde perioden flink versterkt worden. De onderliggende biologische processen en benodigde data zijn echter onvoldoende in kaart gebracht om een berekening te kunnen maken van de bronsterkte door algen. Nadere details hierover zijn te vinden in Bijlage 4.

Het is aannemelijk dat over een deel van het zee-oppervlak gedurende een deel van de tijd er een emissie van ammoniak kan plaatsvinden, maar er ontbreken dus nog te veel gegevens om hier een procesmatige inschatting van te kunnen maken. Daarom wordt dit terrein in de komende paragraaf nog wat verder verkend. Via statistische modellering wordt daar het verband tussen de ammoniakemissie en diverse parameters, zoals temperatuur, pH en algen, nader onderzocht.

2.4 Statistisch onderzoek

Het doel van het onderzoek is om te komen tot een bronbestand voor ammoniak uit de zee dat 1) door de jaren heen vrij constant is en 2) de juiste omvang en het juiste ruimtelijk patroon heeft om het verschil tussen OPS en MAN te doen verdwijnen. Omdat de procesmatige beschrijving van de zee als ammoniakbron nog te veel hiaten vertoont, is een aanvullend statistisch onderzoek uitgevoerd. Mogelijk kan een statistisch model wel de zee op plausibele wijze als ammoniakbron beschrijven. Ook kunnen gevonden statistische verbanden mogelijk meer inzicht verschaffen. Hier is gekozen voor een zogenaamde regressieboom-analyse (Breiman, 2001), omdat met deze methode vooraf weinig structuur aan de resultaten wordt opgelegd, wat gunstig is wanneer men weinig kennis heeft van het te bestuderen systeem.

De hiertoe beschouwde gegevens, bijeengebracht voor elf meetlocaties in de Noordzee en aan de kust, zijn samengevat in Bijlage 3. Daaronder vallen de concentratie van ammonium, de pH, de windsnelheid en windrichting, de watertemperatuur en de afstand tot de kust. Om de rol van algen te kunnen onderzoeken zijn de Phaeocystis-bloeiperioden en chlorofyl-a-concentraties meegenomen. Phaeocystis is een bekende 'plaagalg' die bij overmatige bloei langs stranden tot overlast kan leiden. Chlorofyl-a is bladgroen, dat een indirecte maat is voor de hoeveelheid planten en vooral voor algen in het water.

Gebleken is dat binnen jaren en zelfs binnen seizoenen grote fluctuaties van een aantal parameterwaarden kunnen optreden, waardoor jaargemiddelde meetwaarden en modelberekeningen ontoereikend zijn. Het statistische onderzoek is daarom uitgevoerd op basis van maandgemiddelde waarden voor zowel meting als OPS-berekening. De zes natuurgebieden in de duinen zijn afzonderlijk bestudeerd. Op basis van de OPS-modelberekeningen en de MAN-metingen is per locatie en per maand het verschil tussen beide bepaald. Tussen dit verschil en diverse milieufactoren is een statistische relatie bepaald met behulp van de 'random forest'-methode (Bijlage 7). Dit via statistiek geschatte verschil is vergeleken met het daadwerkelijk tussen OPS en MAN waargenomen verschil. De verklaarde variantie tussen beide is voor de zes verschillende gebieden weergegeven in Tabel 2.2. Een verklaarde variantie van 0,8 of hoger geeft aan dat het statistische model de aanwezige verbanden vrij goed kwantificeert.

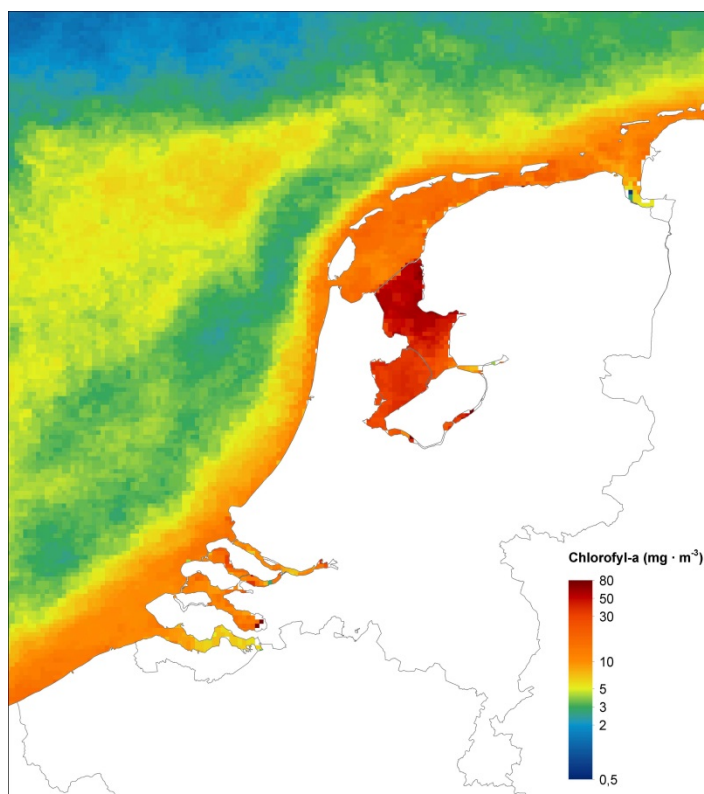
Locatie	Verklaarde variantie
Terschelling	0,81
Vlieland	0,64
Zwanenwater	0,90
Kennemerland	0,83
Meyendel	0,85
Voornes Duin	0,73

Tabel 2.2. De verklaarde variantie voor de zes verschillende locaties.

De verklaarde variantie is in vier van de zes beschouwde natuurgebieden groter dan 0,8, met als beste de locatie Zwanenwater (verklaarde variantie van 0,9). De schattingsmethode scoort minder goed voor Vlieland en Voornes Duin, wat te wijten lijkt aan factoren die niet in de statistische studie zijn meegenomen. Op zich kan de statistische modellering dus vrij goed het verschil OPS-MAN modelleren, dit ondanks de vrij gebrekkige koppeling tussen MAN-meetpunten en de schaarse locaties met metingen op zee. Onduidelijk blijft echter welke parameters daarbij het belangrijkste zijn. De van jaar tot jaar wisselende invloed van onbekende parameters blijkt namelijk de belangrijkste invloed te zijn (Bijlage 5). Ook blijken de meeste parameters te veel willekeurig te variëren tussen maanden en jaren om er een generieke maat voor ammoniakemissies uit af te kunnen leiden. De basis voor een statistisch emissiemodel is daarmee ronduit zwak.

Alleen chlorofyl-a en de NH_4^+ -concentratie, die beide enige statistische samenhang met het waargenomen verschil tussen model en meting vertonen, lijken wellicht als basis te kunnen dienen voor een ruimtelijk emissiepatroon. Ammonium valt daarbij al snel af, omdat de concentratie daarvan door de jaren heen geen consistent ruimtelijk beeld geeft en omdat er slechts drie transecten in zee zijn met data voor ammonium (Bijlage 5). Voor chlorofyl-a is er echter

een gedetailleerde kaart beschikbaar op basis van satellietwaarnemingen, die door de jaren heen een vrij constant ruimtelijk patroon vertoont (Figuur 2.5, Bijlage 6).

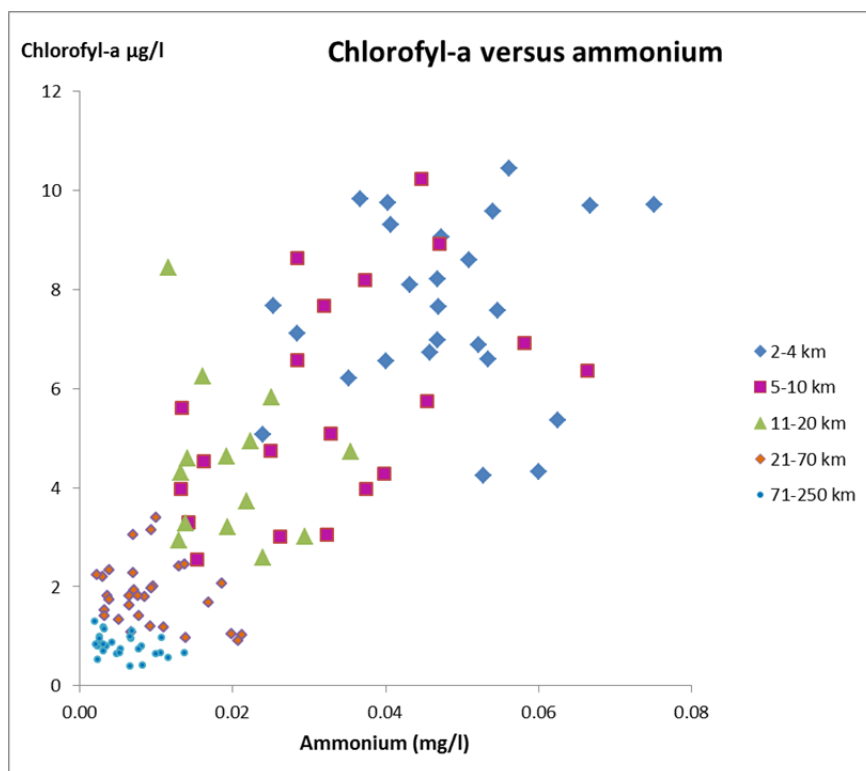


Figuur 2.5. Kaart met de mediane chlorofyl-a-concentratie voor het jaar 2003, gebruikt als basis voor de ruimtelijke differentiatie van de ammoniakbron uit zee (Peters et al., 2005; Van der Woerd en Pasterkamp, 2008).

Deze kaart is de enige gedetailleerde informatiebron die beschikbaar is als basis voor een ruimtelijk gedifferentieerd bronbestand voor ammoniak-emissies uit zee. Om na te gaan of dit ruimtelijke patroon ook werkelijk verband zal houden met ammoniakemissies, is het verband tussen de concentraties chlorofyl-a en NH_4^+ nader onderzocht. Zoals uit paragrafen 2.2 en 2.3 naar voren komt, is het theoretisch zeker aannemelijk dat er een verband is tussen ammoniak-emissies uit zee en algen/chlorofyl-a, wat ook statistisch het geval blijkt te zijn. Dit statistische verband is echter enigszins complex: in de tijd is er een negatief verband tussen ammonium en chlorofyl, terwijl er gemiddeld over een jaar in de ruimte een positief verband is.

In de loop van de seizoenen is er een negatief verband: de NH_4^+ -concentratie is laag bij een hoge algenconcentratie en hoog bij een lage algenconcentratie (Bijlage 5). Dit is uit te leggen als een sequentieel proces: naarmate de concentratie NH_4^+ stijgt, kunnen algen tot bloei komen. Bij volle bloei nemen die veel NH_4^+ op uit het zeewater, waardoor deze concentratie juist snel daalt. Als de algen later sterven, komt er weer NH_4^+ vrij. Waar veel NH_4^+ aanwezig is, zal te zijner tijd dus veel algengroei kunnen plaatsvinden. Jaargemiddeld is de concentratie chlorofyl-a dan ook evenredig aan die van NH_4^+ ($R^2=0,67$), waarbij de invloed van de afstand tot de kust heel dominant is en bij beide goed overeenkomt (Figuur 2.6). De sterke invloed van de afstand tot de kust in deze metingen van Rijkswaterstaat en in de chlorofylkaart correspondeert goed met de

metingen uit het MAN die eveneens benadrukken dat ammoniak vooral vlak voor de kust lijkt vrij te komen (paragraaf 2.1).



Figuur 2.6. De jaargemiddelde chlorofyl-a-concentratie in zeewater als functie van de jaargemiddelde NH_4^+ -concentratie, afhankelijk van de afstand tot de kust voor de periode 2005-2011 op de Rijkswaterstaat-locaties Walcheren, Goeree, Noordwijk, Terschelling en Rottumerplaat.

Samengevat laat het verschil tussen modelberekening en meting zich dus vrij goed met een statistisch model beschrijven, maar de belangrijkste parameters van dat model bieden slechts weinig mogelijkheid om deze kennis te vertalen naar een bronbestand dat geschikt is voor het OPS-model. De belangrijkste twee parameters waarmee een ruimtelijk gedetailleerd bronbestand kan worden vervaardigd, zijn chlorofyl-a en NH_4^+ . Ieder op zich dragen zij statistisch in vrij bescheiden mate bij aan het verschil, maar wel is er een sterke relatie tussen beide parameters. NH_4^+ draagt direct bij aan de ammoniak-emissie, voor chlorofyl-a is een verband met de emissie plausibel. De gedetailleerde kaart die van chlorofyl-a beschikbaar is, zal daarom ook indirect informatie verschaffen over de ammoniumconcentratie. Omdat dit een ruimtelijk beeld geeft van het gecombineerde effect van beide parameters, mag verwacht worden dat een dergelijke kaart een goede indicatie geeft van de ruimtelijke variatie in de ammoniakemissie uit zee.

De conclusie van het statistische onderzoek is dat er geen eenvoudig statistisch model is te construeren waarmee de emissie uit zee kan worden gesimuleerd. Wel zijn er duidelijke aanwijzingen dat de beschikbare kaart van chlorofyl-a een basis biedt om de ruimtelijke variatie in de ammoniakemissie mee te kunnen beschrijven.

3 Het voorgestelde emissiebronbestand

In de voorgaande hoofdstukken zijn drie mogelijke bronnen van ammoniak in de kuststrook geïdentificeerd en nader beschreven. Ook zijn statistische relaties afgeleid tussen diverse meteorologische, fysische en biologische parameters en het verschil tussen gemeten en gemodelleerde NH_3 -concentraties in de duinen. Hoewel uit de procesmatige beschrijving de omvang van de emissie niet goed kwantificeerbaar is, blijkt wel dat de zee een deel van de tijd kan optreden als bron van ammoniak. Vooral de strook dicht bij de kust heeft een relatief hoge NH_4^+ -concentratie in combinatie met de aanwezigheid van algen en schuimalgen. Daarmee kan deze kuststrook als een reële potentiële ammoniakbron worden beschouwd.

Om deze bron in OPS-berekeningen mee te kunnen nemen, is het nodig een extra emissiebronbestand te genereren, dit als aanvulling op de bestaande bronbestanden. In dit hoofdstuk wordt een bronbestand uitgewerkt dat door de jaren heen constant is en dat het verschil tussen model en meting langs de gehele kust vrijwel geheel laat verdwijnen.

3.1 De gemaakte keuzen

Het bronbestand voor ammoniakemissies uit zee moet qua omvang de werkelijke emissie uit zee zo realistisch mogelijk benaderen, en dat met een patroon in ruimte en tijd dat eveneens zo goed mogelijk aansluit bij de werkelijkheid. Het probleem is dat die werkelijkheid slechts ten dele bekend is en dat vanuit alleen proceskennis geen bronbestand kan worden geformuleerd. Het bronbestand moet dus worden geconstrueerd aan de hand van aannames, waarvan er vier van belang zijn.

De eerste aanname is dat het ruimtelijke patroon van de ammoniakemissie wordt gerepresenteerd door de in paragraaf 2.4 en Bijlage 6 beschreven kaart van chlorofyl-a. Het is duidelijk dat er grote verschillen in de ruimte aanwezig moeten zijn, en er is geen andere mogelijkheid om tot een voldoende ruimtelijk gedetailleerd emissiebestand te komen. Paragraaf 2.4 laat zien dat op basis van het jaargemiddelde de chlorofyl-a-concentratie in zeewater vrij goed gecorreleerd is met de ammoniumconcentratie, die de bron vormt van ammoniakemissies uit zee. Gezien de zeer sterke en vrijwel identieke ruimtelijke variatie die chlorofyl-a en ammonium vertonen, is de onzekerheid in hun onderlinge correlatie hierin van ondergeschikt belang. Daarnaast is chlorofyl-a een maat voor de hoeveelheid algen, en algen groeien vooral in eutroof water met onder andere veel stikstof. Verder leidt fotosynthese door algen tot een verhoging van de pH, wat de emissie van ammoniak naar de atmosfeer versterkt. Het IVM, dat deze kaarten van chlorofyl-a in de Noordzee produceert, heeft aangegeven dat de hier gekozen kaart uit 2003 een vrij goede weergave is van het jaargemiddelde voor het ruimtelijke chlorofyl-a-patroon door de jaren heen. Van jaar tot jaar kunnen er wel afwijkingen in het ruimtelijke patroon optreden, maar deze zijn naar verwachting gering. Deze aanname is daarmee vrij realistisch.

De tweede veronderstelling is dat de ammoniakemissie uit zee goed met een jaargemiddelde kan worden weergegeven. Uit proceskennis en metingen wordt echter duidelijk dat er door de seizoenen heen een flinke variatie in de ammoniakemissie zal optreden. Deze seizoenvariatie zal veel minder eenduidig

samenhangen met de chlorofyl-a-concentratie; op maandbasis is er zelfs een negatief verband tussen ammonium en chlorofyl-a. Vanwege de keuze voor het ruimtelijke patroon van chlorofyl-a als proxy voor de ammoniakemissie, moet de detaillering in de tijd beperkt blijven tot een jaargemiddelde emissie. Nu is de modeloutput ook vrijwel altijd als jaargemiddelde berekend. Gezien de overige onzekerheden, zal het verwaarlozen van de emissiefluctuatie binnen een jaar geen wezenlijke extra onzekerheid met zich meebrengen voor de modeluitkomsten.

Als derde aanname wordt gesteld dat de ammoniakemissie uit zee ieder jaar even groot is. Dat zal zeker niet het geval zijn. Over alle kustlocaties varieert het verschil tussen model en meting van jaar tot jaar met gemiddeld ongeveer 25 procent. De emissie specifiek per jaar bepalen, vereist een grote extra inspanning die niet in deze studie begroot was. Een belangrijk aspect daarvan is de beschikbaarheid van chlorofyl-a-kaarten per jaar. Voor het GCN/GND-traject zouden zulke kaarten ook voldoende tijdig beschikbaar moeten komen. Onduidelijk is in hoeverre dat haalbaar is. In principe is het dus wel denkbaar om de keuze voor een algemeen meerjaren-gemiddelde te verlaten en naar specifieke jaargemiddelde emissiebestanden te gaan. Voor dit moment is de gemaakte keuze voor gemiddelde waarden over 2005-2012 de enige reële oplossing.

De vierde aanname is dat de omvang van de ammoniakemissie uit zee het best kan worden afgeleid uit het geconstateerde verschil tussen OPS-berekening en MAN-meting direct langs de kust. Een betere maat voor de totale omvang van de emissie is op dit moment niet beschikbaar. In hoeverre het geheel dan een reëel beeld geeft van de emissie, kan echter niet worden nagegaan uit de overeenkomst met het gemiddelde verschil tussen model en meting. Daar is het emissiebestand immers op ingesteld. Wel geeft de mate van overeenkomst tussen het ruimtelijke patroon van de ammoniakemissie en dat van het verschil OPS-MAN een indicatie van de betrouwbaarheid van de emissie. Ook kan de berekende emissie vergeleken worden met literatuurwaarden en zo op haar plausibiliteit worden getoetst.

Tot slot is het van belang om te beseffen dat een dergelijk bronbestand niet alle factoren ondervangt die de modelberekeningen langs de kust doen verschillen van de meetwaarden. De al eerder genoemde specifieke weersomstandigheden direct rond de kust worden niet allen door het model meegenomen. Daarnaast is de concentratie pal langs de kust sterk afhankelijk van de ammoniakemissie in de laatste kilometer. Onduidelijk is echter hoe goed de chlorofyl-a-kaart pal langs de kust is, zowel de chlorofylkaart als het bronbestand vertonen hier onnauwkeurigheden omdat de gridcellen in de kaart langs de kustlijn gelijktijdig zowel deels op land als in de zee liggen.

3.2 Het bestand met ammoniakemissies uit zee

Het bronbestand van de ammoniakemissie uit zee is afgeleid op basis van de hiervoor beschreven aannames. De chlorofyl-a-kaart is als volgt vermenigvuldigd met een constante factor om tot een emissiekaart te komen:

$$\text{EMISSION [g/s per km}^2\text{]} = \text{CHLOROPHYL-A-concentratie [mg/m}^3\text{]} \times 2,93 \times 10^{-3}$$

De emissie is berekend met een resolutie van 2x2 km. In een aantal berekeningen is ook de parameter 'gemiddelde hoogte' van de bron en de spreiding daarin gevarieerd. Bij verandering van de waarde van deze parameter

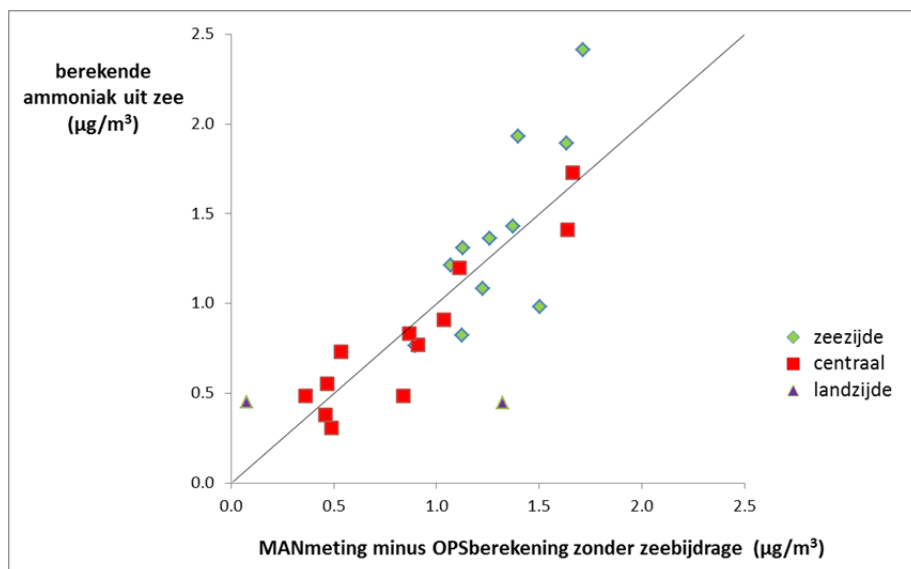
met een factor +100% en -100% blijken de berekende concentraties slechts marginaal te veranderen. Hoewel in fysische zin een bronhoogte van 0 meter logischer overkomt, is bij de uiteindelijke berekeningen de default waarde van 2,5 meter aangehouden. Daarbij is een spreiding (standaarddeviatie) van 1 meter aangehouden. De diameter van de bron is gelijk gesteld aan de diameter van de gridcellen: 2 km.

De twee meetpunten aan de wadzijde van Vlieland zijn uit alle berekeningen en figuren weggelaten. Zij zijn namelijk slechts enkele meters verwijderd van het wad, en de overgang land-wad is niet met die nauwkeurigheid in het model aangegeven. De modelresultaten op die locaties vertonen een onrealistische negatieve depositie. Daarmee komt het aantal beschouwde kustmeetpunten waarvoor sinds 2005/2006 metingen beschikbaar zijn op 25, lopend van Voornes Duin tot Terschelling.

3.3 Resultaten

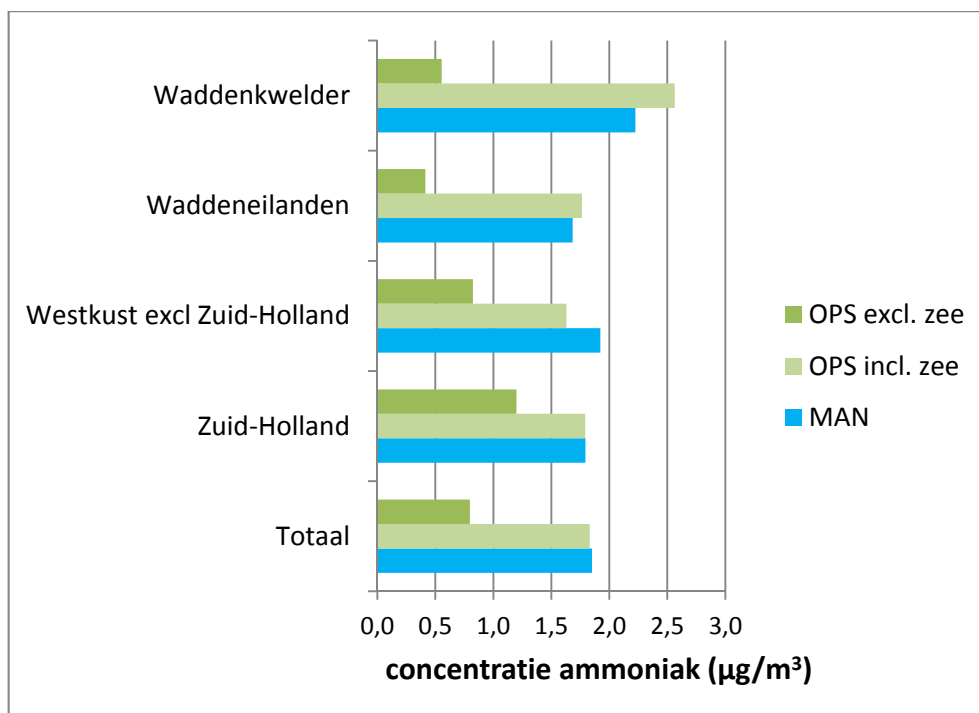
Figuur 3.1 laat zien in hoeverre de berekende luchtconcentratie, afkomstig van ammoniakemissies uit zee, per meetlocatie overeenkomt met het verschil tussen OPS-berekening en MAN-meting. Idealiter zouden deze identiek moeten zijn, en inderdaad is er een vrij goede overeenstemming voor het grootste deel van de locaties. Als een lineaire trendlijn getrokken wordt door alle punten samen, is de verklaarde variantie 0,65. Er zijn een aantal factoren die het resultaat echter nadelig beïnvloeden.

Een groot deel van de locaties bevindt zich namelijk op minder dan een paar honderd meter van de kustlijn, waar vrij grote onnauwkeurigheden in de berekeningen kunnen optreden door de grofheid van het 2x2 km grid. Rond de Waddenzee spelen nog andere problemen mee bij de modellering. Als illustratie kan het bovenste punt in de grafiek dienen, dat nabij het wad op Terschelling ligt, maar in de winter gedurende vrij lange tijd onder water staat, soms meer dan een meter. De overgang land-zee laat zich daar niet eenduidig vastleggen, met duidelijke consequenties voor de zeggingskracht van de berekening. Daarnaast zijn er twee meetpunten op zeer korte afstand van agrarisch gebied, waar de berekening eveneens minder zeker wordt. De verklaarde variantie stijgt naar 0,76 wanneer deze laatste twee meetlocaties buiten beschouwing worden gelaten. Indien alleen de twaalf centraal gelegen locaties worden meegenomen waar de berekening werkelijk robuust is voor gridmatige afwijkingen, stijgt de verklaarde variantie naar 0,87. Er is vrij weinig verschil tussen de regressielijn op basis van alle 25 meetpunten of alleen uitgaande van de twaalf centrale locaties, waarmee het resultaat een robuuste indruk maakt.



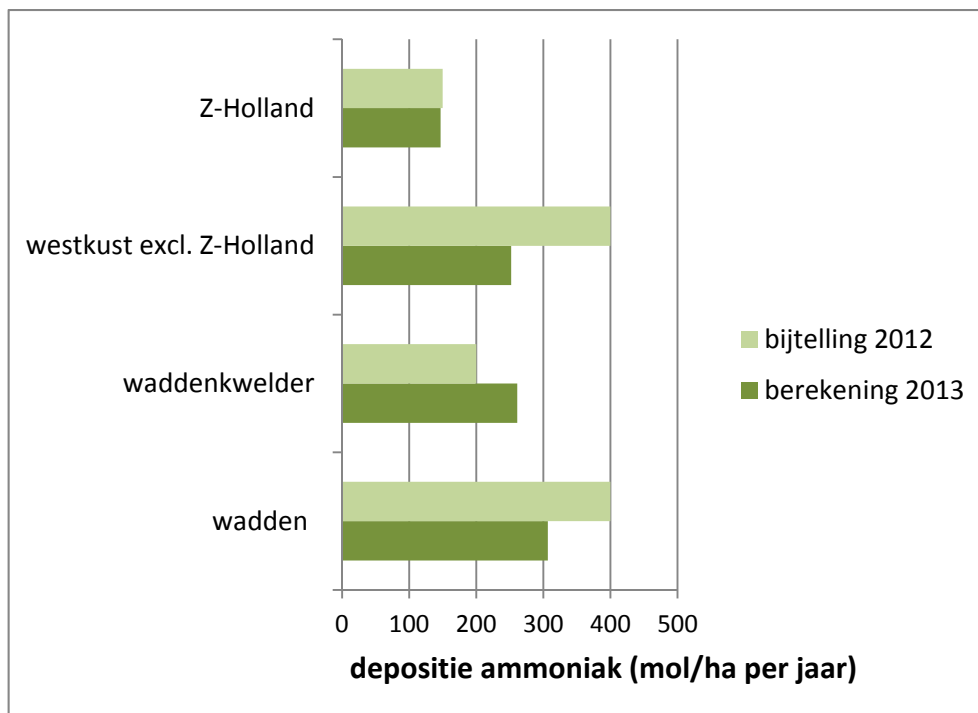
Figuur 3.1. Berekende concentraties met OPS op basis van zee-emissies en het verschil tussen de OPS-berekening zonder zeebijdrage en MAN-meting, tegen elkaar uitgezet voor 25 kustlocaties van het MAN van Voorne tot Terschelling, gebaseerd op de periode 2005-2012.

Ten opzichte van de MAN-metingen wijken de OPS-berekeningen gemiddeld over delen van het kustgebied vrijwel niet meer af als de hier voorgestelde emissie van ammoniak uit zee wordt meegenomen (Figuur 3.2). Op individuele locaties zijn wel afwijkingen aanwezig, vooral op die plaatsen waar, zoals al gezegd, door lokale omstandigheden de vergelijking minder goed opgaat.



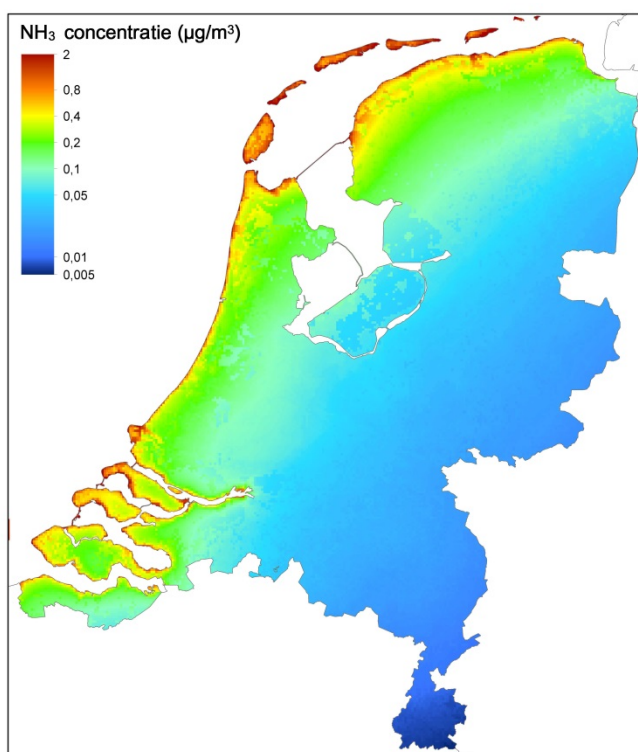
Figuur 3.2. De ammoniakconcentratie uit het MAN, de concentratie berekend door OPS inclusief zee-emissie ('OPS incl.') en zonder zee-emissie ('OPS excl.') op basis van alle 25 locaties. Met 'Zuid-Holland' wordt hier het gemiddelde bedoeld van Meyendel en het zuidelijke deel van de Kennemerduinen.

Ook is er niet veel verschil tussen de extra depositie uit zee, berekend met deze nieuwe methode en berekend via de in 2012 gehanteerde methodiek achter de 'Notitie Duinenbijtelling' (Figuur 3.3). Alleen op de westkust exclusief Zuid-Holland pakt de nieuwe methode duidelijk lager uit.

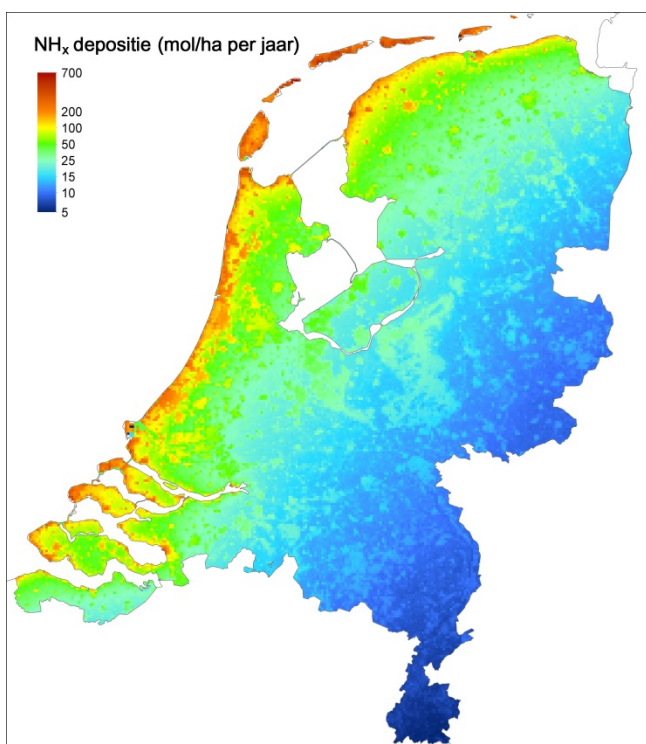


Figuur 3.3. Vergelijking van de hier berekende depositie van ammoniak uit zee op basis van alle 25 MAN-locaties met de in 2012 voorgestelde duinenbijtelling.

Een belangrijke randvoorwaarde bij de hier gepresenteerde oplossing voor het 'duinengat'-probleem is dat de extra emissiebron uit zee niet leidt tot een discrepantie tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties en -deposities landinwaarts. Duidelijk is dat de berekende verhoging van ammoniakconcentraties vanuit zee vrijwel alleen in de eerste kilometers langs de kust werkelijk enige omvang heeft. Het berekende effect van de emissie uit zee blijkt klein te zijn in de rest van Nederland, variërend van $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in het zuidoosten tot $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ op vijftien tot twintig kilometer van de kust (Figuur 3.4). Het gemiddelde voor het binnenland bedraagt ongeveer $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De door zee veroorzaakte depositieverhoging is $8 \text{ mol}/\text{ha}$ per jaar in het zuidoosten tot ruim $50 \text{ mol}/\text{ha}$ per jaar op vijftien tot twintig kilometer van de kust, gemiddeld voor het binnenland is dit ruim $20 \text{ mol}/\text{ha}$ per jaar (Figuur 3.5). Deze berekende toename van concentratie en depositie in het binnenland is beperkt. Het zal voor de GCN/GDN-berekeningen waarschijnlijk betekenen dat het verschil tussen berekening en meting, waarvoor de berekeningen gecorrigeerd worden, kleiner zal zijn.



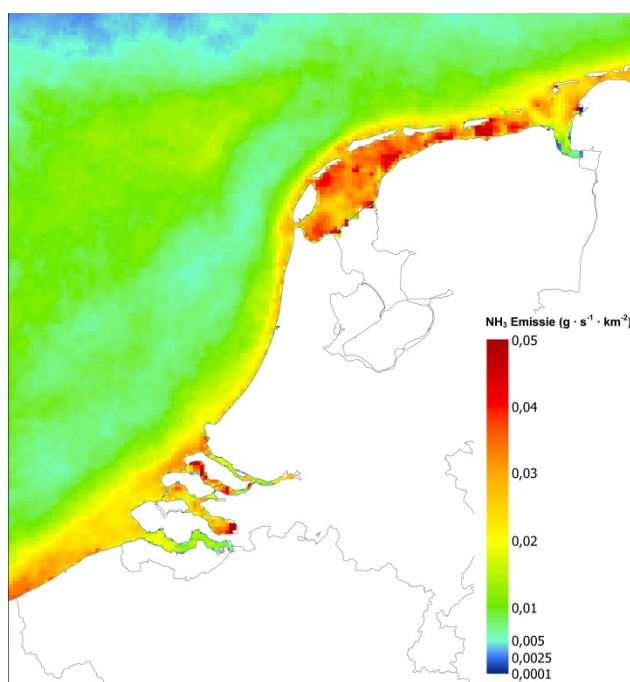
Figuur 3.4. De berekende bijdrage uit zee aan de ammoniakconcentratie (in µg/m³) in heel Nederland.



Figuur 3.5. De berekende bijdrage uit zee aan de ammoniakdepositie (in mol/ha per jaar) in heel Nederland.

De voorgestelde emissie uit zee leidt dus zowel in de duinen als in het binnenland tot concentraties en deposities die geheel volgens wens zijn. Een laatste vraag dient echter nog te worden beantwoord: is de emissie zelf qua omvang wel realistisch?

De eerste twintig kilometer zee vanuit de kustlijn draagt volgens de berekening gemiddeld voor 97% bij aan de uit zee afkomstige ammoniakconcentraties in de duingebieden. Dit deel van de zee domineert daarmee de emissieschatting (Figuur 3.6). Ongeveer tien kiloton ammoniak wordt als emissie uit deze twintig kilometer brede strook berekend. Dit is waarschijnlijk een overschatting van de werkelijk optredende emissie. De meteorologische aspecten van de modelberekening schieten namelijk tekort in het kustgebied. Dit zal geen wezenlijke invloed hebben op het ruimtelijke patroon van de emissie, omdat deze afwijkende meteorologie overal langs de kust waarschijnlijk ongeveer vergelijkbaar doorwerkt in de ammoniakconcentraties. De afwijkende meteorologie langs de kust zal wel een belangrijke invloed hebben op de geschatte totale omvang van de emissie.



Figuur 3.6. De voorgestelde ammoniakemissie uit zee (in g/s per km²).

Een voorbeeld: het optreden van zeewind leidt tot een veel hogere concentratie in duingebieden dan het model berekent, omdat het model geen zeewind-effect kent. In zomermaanden met een overwegend oostelijke windrichting gaat het aan de westkust om een toename met maandgemiddeld zelfs 5 µg/m³. Het model neemt dit effect totaal niet mee, waardoor de toegepaste methode van emissieschatting dit zeewindeffect gaat compenseren met een virtuele emissieverhoging. De werkelijk voor de kust optredende ammoniakemissie kan hierdoor mogelijk een paar kiloton lager zijn dan hier is berekend.

De berekende emissie voor de kust kan daarnaast vergeleken worden met een enkel emissiegetal uit de literatuur. In de zone van twintig kilometer voor de kust ligt de berekende emissie op ongeveer 0,02 g/s per km². Door Asman *et al.* (1994) is een emissie van 0,0085 g/s per km² waargenomen in het Humber

estuarium aan de oostzijde van Engeland, waar evenals voor de Nederlandse kust een hoge concentratie van ammonium in het zeewater aanwezig is. Gezien de hoge concentraties in de Nederlandse kuststrook en de Waddenzee, het tijdsverschil van twintig jaar met de waarnemingen van Asman en de grote onzekerheid in deze getallen, is de hier berekende emissie langs de kust in redelijke overeenstemming met Asmans waarde.

De berekende totale emissie over de in Figuur 3.6 afgebeelde zuidelijke helft van de Noordzee is bijna dertig kiloton per jaar. Deze emissie is niet gering in vergelijking met de Nederlandse uitstoot van 119 kiloton ammoniak in 2011. Dit getal is echter veel onzekerder dan de berekende emissie vlak voor de kust. Deze emissie is gebaseerd op een vergaande extrapolatie vanuit het geconstateerde verschil tussen OPS-berekening en MAN-meting direct langs de kust. Zoals gezegd zijn er redenen waarom de emissie direct langs de kust te hoog kan zijn ingeschat. De extrapolatie naar de volle zee is echter nog beduidend onzekerder en leidt waarschijnlijk tot een veel te hoge waarde, omdat het niet waarschijnlijk is dat de emissie verder uit de kust nog steeds geheel evenredig zal lopen aan de chlorofylconcentratie langs de kust. De condities op volle zee zijn duidelijk afwijkend, met onder andere veel lagere ammoniumconcentraties, maar ook een afwijkende pH en temperatuur. Onmogelijk is een waarde van dertig kiloton echter niet; er wordt alleen al door de Rijn jaarlijks ongeveer evenveel ammonium (Kjeldahl-bepaling van ammonium en organisch stikstof tezamen) in de Noordzee geloosd. De totale hoeveelheid stikstof die met het Rijnwater wordt aangevoerd, ligt nog ongeveer vijf maal hoger.

De omvang van de hier berekende ammoniakemissie op volle zee kan eveneens worden vergeleken met de schaarse literatuur hierover. Voor het zuidelijke deel van de Noordzee is een emissiewaarde bekend. Asman *et al.* (1994) rapporteerden emissies van ammoniak uit de Noordzee in de orde van 0,001 g/s per km². Dit is gebaseerd op zeven cruises van ieder twee weken in 1989 door het zuidelijke deel van de Noordzee met metingen van zeewater- en luchtsamenstelling. De wintermaanden december en januari waren hierin niet meegenomen. Voor de Noordzee zijn er, voor zover bekend, geen andere gemeten emissiewaarden beschikbaar. De nu per vierkante kilometer berekende emissie ligt op volle zee rond de 0,01 g/s en is dus ongeveer tien keer hoger dan Asmans getal uit 1989. Dit bevestigt het vermoeden dat de totale berekende emissie beduidend te hoog kan zijn. De onzekerheid rond beide emissieschattingen is echter groot. Naast de genoemde onzekere extrapolatie vanuit de kust, varieert het verschil tussen model en meting van jaar tot jaar met ongeveer 25%, wat eveneens de variatie in de emissie kan zijn. Verder ligt er ruim twintig jaar tussen de emissieschatting van Asman en de hier afgeleide waarde. Maar ook de emissieberekening van Asman is nogal onzeker, onder andere doordat de pH in veel van de genomen watermonsters niet is gemeten.

Voor de berekeningen in het kader van de PAS en GCN/GDN heeft de grote onzekerheid in de totale emissieschatting echter geen consequenties van betekenis, omdat het resultaat vrijwel volledig wordt bepaald door de emissie uit de zeestroom pal voor de kust. Geconcludeerd kan worden dat de hier berekende, uit zee afkomstige ammoniakconcentraties voldoen aan het gestelde doel. Er wordt een goede overeenstemming tussen modelberekeningen langs de kust en metingen bereikt zonder een wezenlijke verstoring van de berekeningen in het binnenland. Ook het ruimtelijke patroon langs de kust voldoet goed. De omvang van de aldus berekende emissie uit zee is redelijk in overeenstemming met de schaarse in de literatuur gerapporteerde data.

4 Discussie

De stikstofdepositie over heel Nederland wordt berekend met het OPS-model (Van Jaarsveld, 2004). OPS vormt ook het rekenhart van AERIUS waarmee de ammoniakberekeningen uitgevoerd worden in de PAS (Programmatische Aanpak Stikstof) en voor de GCN/GDN-kaarten van het RIVM. De systematiek die hierbij gehanteerd wordt, werkt voor Nederland over het algemeen bevredigend, ook voor natuurgebieden. Gebleken is dat de berekende ammoniakconcentraties in de natuur gemiddeld 24% afwijken van de metingen, dit met uitzondering van de metingen langs de kust. Daar worden concentraties gemeten die systematisch hoger zijn dan de berekeningen, regelmatig tot enkele malen hoger.

Uit de metingen en uit de beschikbare literatuur ontstond het vermoeden dat de kuststrook in Nederland fungeert als een bron van atmosferisch ammoniak. Dat zeeën kunnen fungeren als bron van ammoniak wordt al sinds enige decennia aangenomen (bijvoorbeeld Kawamura, 1968; Asman *et al.*, 1994). De emissie vanuit zee werd tot nu toe niet in de OPS-berekeningen opgenomen, wat het verschil tussen gemeten en berekende ammoniakconcentraties langs de kust kan verklaren. Deze studie heeft als doel om de ammoniakemissie uit zee te kwantificeren ten behoeve van modelberekeningen.

Om de invloed van de ammoniakemissie uit zeewater op een juiste manier mee te kunnen nemen in de modelberekeningen, is hier onderzocht of de kust als ammoniakbron kan worden gekwantificeerd en geïntegreerd in de OPS-berekeningen. Drie mogelijke bronprocessen zijn verkend:

- 1) vervluchtiging van ammoniak bij hoge pH uit het zeewater (gasvormig);
- 2) ammoniak dat via verstuivend water (spray) als aerosolen in de lucht terechtkomt; en
- 3) algengroei in zee, waaronder die van schuimalgen (*Phaeocystis*).

Het blijkt dat er nog te veel gegevens ontbreken om de ammoniakemissie uit zee geheel procesmatig te kunnen kwantificeren. Duidelijk is wel dat er een emissie zal plaatsvinden. Vooral de rol van algengroei lijkt belangrijk, maar deze is slechts kwalitatief beschreven. De studie heeft dus niet geleid tot een volledige fysische en procesmatige beschrijving van de zee-emissies ten behoeve van het OPS-model. Hiervoor ontbreken op dit moment de kennis en data omtrent de verschillende stikstofstromen in de kuststrook.

Het verschil tussen modelberekening en meting laat zich daarentegen wel vrij goed met een statistisch model beschrijven. De belangrijkste parameters van dat model bieden echter eveneens weinig mogelijkheid om deze kennis te vertalen naar een bronbestand dat geschikt is voor het OPS-model. Er zijn twee parameters waarmee een ruimtelijk bronbestand kan worden vervaardigd: chlorofyl-a en NH_4^+ . Alleen van chlorofyl-a is de ruimtelijke resolutie echter toereikend om er een bronbestand mee te definiëren.

De gehanteerde aanpak is derhalve pragmatisch van aard. Er zijn causale verbanden gevonden tussen algengroei en de aanwezigheid en het gedrag van ammoniak; algen groeien vooral bij voldoende aanwezigheid van stikstof/ammoniak en de fotosynthese door algen verhoogt de pH, waarbij ammoniak sneller zal vervluchtigen. Daarnaast komt uit statistisch onderzoek

naar voren dat ammonium en chlorofyl-a beide het verschil tussen modelberekening en meting langs de kust gedeeltelijk verklaren. Verder zijn chlorofyl-a en ammonium onderling sterk gecorreleerd. Gezamenlijk dekken zij dan ook de belangrijkste processen achter de ammoniakemissie uit zee. Chlorofyl-a is namelijk direct gekoppeld aan de rol van algen, en NH_4^+ aan verdamping en verstuiving van ammoniak. Aangenomen wordt dat een gedetailleerde kaart van een van beide parameters goed zal overeenkomen met het ruimtelijke emissiepatroon van ammoniak uit de zee. Van ammonium zijn alleen metingen beschikbaar van enkele locaties in zee. Voor chlorofyl-a is daarentegen een kaart door het IVM ter beschikking gesteld die op basis van *remote sensing* zeer gedetailleerd het ruimtelijke patroon van chlorofyl-a weergeeft. Verwacht mag worden dat deze kaart een goede indicatie geeft van de ruimtelijke variatie in de ammoniakemissie uit zee.

Hiermee is een vrij goede basis gelegd voor het ruimtelijke patroon van de emissie uit zee die aansluit bij causale kennis. De omvang van de emissie is daarentegen zeer pragmatisch ingeschat. Op basis van deze chlorofyl-a-kaart is zodanig met modelberekeningen een emissiebronterm vanuit zee berekend dat het verschil tussen de MAN-metingen en de OPS-berekeningen in kustgebieden verdwijnt. Het is daarbij gelukt om in vrijwel alle gebieden van het MAN-meetnet een werkelijk goede match te krijgen tussen berekende en gemeten concentraties. Geconcludeerd mag worden dat het resulterende emissiebestand een reële basis biedt voor de invloed van de zee op ammoniakconcentraties en -deposities in kustgebieden.

Waar het ruimtelijke emissiepatroon direct langs de kust en de doorwerking naar ammoniakconcentraties en -deposities vertrouwen geven in het emissiebestand, zijn er echter vraagtekens te plaatsen bij de totale ammoniakemissie van dertig kiloton per jaar die aan de Noordzee wordt toegekend. De meteorologische kant van de modelberekening schiet tekort in het kustgebied, wat invloed heeft op de geschatte omvang van de emissie. Daarnaast is de emissieschatting in de praktijk vrijwel volledig gebaseerd op de chlorofylconcentratie pal voor de kust. Het is niet waarschijnlijk dat de emissie op volle zee nog geheel evenredig zal lopen aan de chlorofylconcentratie. De totale berekende emissie uit de Noordzee wordt echter gedomineerd door de geëxtrapoleerde emissies op grote afstand van de kust. De onzekerheid rond het getal van dertig kiloton is derhalve dermate groot dat er geen grote betekenis toegekend kan worden aan dit getal.

Deze onzekerheid rond de emissie op volle zee doet echter geen afbreuk aan de toepassing van het emissiebestand voor ammoniakconcentraties in de kustnatuur. Deze concentraties worden vrijwel volledig gedomineerd door de veel hogere emissies uit zee pal voor de kust waarmee het emissiebestand is afgeleid. Deze berekende kustemissie is niet sterk afwijkend van de in 1989 gemeten emissies voor de Engelse kust (Asman *et al.*, 1994).

Deze methodiek is een betere correctie van de berekende ammoniakdeposities in de duinen dan de methodiek achter de vanaf medio 2012 gehanteerde 'duinenbijtelling'. De ruimtelijke variatie in de ammoniakconcentratie en -depositie wordt via dit emissiebestand veel nauwkeuriger beschreven. Langs de Zeeuwse wateren zal deze methode echter waarschijnlijk minder goed werken, omdat daar verdamping van ammoniak van droogvallende slikken mede een rol lijkt te spelen. Dat valt buiten het onderzoeksdoel van dit rapport. In Zeeland zijn inmiddels aanvullende metingen gestart. Zodra daaruit voldoende meetresultaten beschikbaar zijn, kan ook voor deze omgeving een enigszins dekkend beeld worden gevormd van de afwijking tussen model en meting. Tot

dan zal er waarschijnlijk een aanvullende bijtelling voor Zeeland gehanteerd moeten worden bovenop de berekening met het hier gedefinieerde bronbestand voor ammoniak uit zee.

Daarnaast is het denkbaar dat het IJsselmeer als bron van ammoniak optreedt. De concentratie chlorofyl-a is daar beduidend hoger dan in de Noordzee en Waddenzee. In de aangrenzende Oostvaardersplassen is de gemeten ammoniakconcentratie twee keer zo hoog dan berekend. Ook andere grote zoete wateren kunnen mogelijk als ammoniakbron optreden. Zo wordt ook in de Biesbosch een vrij hoge ammoniakconcentratie gemeten ten opzichte van de berekening. Ammoniakemissies en biologische processen verlopen in zoet water echter anders dan in zeewater, en het aantal metingen rond het IJsselmeer is nog te beperkt om hier nader inzicht in te verschaffen. Om deze redenen zijn de zoete wateren voorsnog niet opgenomen in dit bronbestand.

Een belangrijke aanname is dat het gemiddelde van de modelberekeningen en metingen over 2005 tot 2010 een goede basis vormt voor deze studie. Duidelijk is dat er grote variaties binnen de seizoenen zijn, maar het is aannemelijk dat deze de vergelijking tussen modelberekening en meting op jaarbasis niet werkelijk zal verstoren. Daarnaast is er van jaar tot jaar een variatie van gemiddeld 25% in het verschil tussen model en meting. Dit betekent dat de bijdrage vanuit zee voor een specifiek jaar duidelijk kan afwijken van wat hier wordt voorgesteld. Ook is niet met zekerheid te zeggen dat de hoogte van de emissiefactor blijft gelden voor toekomstige jaren.

Het is wellicht mogelijk om de emissieberekening voor ammoniak uit zee per jaar specifiek uit te voeren. De haalbaarheid ervan zal afhangen van de beschikbaarheid van data, vooral van een betrouwbare kaart van de jaargemiddelde chlorofyl-a-concentratie voor elk individueel jaar.

Gebrek aan goede data was een belangrijk knelpunt in het onderzoek naar de ammoniakstromen in de kuststrook. Indien meer zekerheid gewenst is, zijn aanvullende metingen nodig omtrent de werkelijke omvang van ammoniakvervluchting uit de kuststrook.

5 Conclusies en aanbevelingen

Deze studie heeft als doel om de ammoniakemissie uit zee te kwantificeren ten behoeve van modelberekeningen. Een kwantitatieve procesmatige beschrijving van ammoniakemissies uit zee kan op dit moment echter niet worden gemaakt. De gemeten patronen in het MAN wekken wel sterk de indruk dat er een omvangrijke ammoniakbron in de zee langs de kuststrook aanwezig is. Zowel theoretisch als statistisch onderzoek heeft dit vermoeden bevestigd. Ammoniak komt zeer waarschijnlijk in significante hoeveelheden vrij uit het zeewater in de kuststrook en/of de algen in de zee.

Op basis van het ruimtelijke chlorofyl-a-patroon in de Noordzee en Waddenzee is er een emissiebronterm vanuit zee gedefinieerd. De emissiesterkte is zodanig afgeleid dat het verschil tussen berekende concentraties en MAN-metingen minimaal wordt. Het ruimtelijke patroon van de emissie komt daarbij goed overeen met de indicaties daaromtrent uit het MAN-meetnet. De totale omvang van de hier berekende emissie is duidelijk te hoog, wat in belangrijke mate terug te voeren is op de toegepaste methodiek. Voor de berekeningen in het kader van de PAS en GCN/GDN heeft dit echter geen consequenties van betekenis.

De hier vastgelegde methodiek is een verbetering ten opzichte van de tot op heden gehanteerde 'duinenbijtelling'. Zeer waarschijnlijk voldoet de methodiek echter nog niet in de omgeving van de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren. Op dit moment zijn er nog onvoldoende metingen beschikbaar om daarvoor een aparte inschatting te maken.

Ook is het resultaat op dit moment niet toepasbaar voor een individueel jaar. De methode is in principe wel geschikt voor specifieke jaren, maar dit vergt extra werk, waarbij de beschikbaarheid van de benodigde data nog ongewis is. De werkelijke aanvoer van ammoniak uit zee kan van jaar tot jaar met tientallen procenten afwijken van de hier voorgestelde methode. Gemiddeld over de jaren 2005-2010 is er wel een goede overeenkomst.

Gebrek aan goede data was een belangrijk knelpunt in het onderzoek naar de ammoniakstromen in de kuststrook. Indien meer zekerheid gewenst is, zijn aanvullende metingen nodig. Deels worden deze al uitgevoerd; er zijn nieuwe MAN-locaties ingericht op Texel, in het Noord-Hollands Duinreservaat en langs de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren. Voortzetting van deze extra metingen is belangrijk, vooral in Zeeland zijn extra metingen essentieel om tot realistische depositieberekeningen te komen. Indien meer zekerheid omtrent de onderliggende processen gewenst is, zijn directe metingen nodig van de omvang van ammoniakvervluchtiging uit de kuststrook. In de Zeeuwse Delta zijn mogelijk nog verdere aanvullende metingen nodig om de specifieke processen die daar plaatsvinden in de vingers te krijgen, maar dat blijkt pas als de onlangs ingezeten metingen voldoende resultaten hebben opgeleverd. Eventuele ammoniakemissies uit zoete oppervlaktewateren zoals het IJsselmeer zijn hier niet onderzocht, hoewel het mogelijk is dat daaruit wel substantiële hoeveelheden ammoniak verdampen.

6 Dankwoord

De auteurs willen hierbij Hans van der Woerd (VU-IVM) hartelijk bedanken voor de ter beschikking gestelde chlorofyl-a-kaart. Daarnaast dank aan Jose Ferreira (RIVM) voor de ondersteuning met de statistische analyses, aan Harm van Wijnen (RIVM) voor de ondersteuning bij GIS-vragen en aan Jan Aben en Wilco de Vries voor de hulp bij de overdracht naar het GCN/GDN-traject. Verder worden Rick Wortelboer (PBL), Hans van der Woerd (VU-IVM), Jan Aben (RIVM), Willem Asman en Louis Peperzak (NIOZ) bedankt voor het lezen van dit rapport, evenals de overige geraadpleegde deskundigen van buiten het RIVM voor hun adviezen.

7 Literatuur

- Asman, W.A.H., Harrison, R.M., en Ottley, C.J. (1994). Estimation of the net air-sea flux of ammonia over the Southern Bight of the North Sea. *Atmospheric Environment* 28, 3647-3654.
- Blauw, A.N., Los, F.J., Huisman, J., en Peperzak, L. (2010). Nuisance foam events and *Phaeocystis globosa* blooms in Dutch coastal waters analyzed with fuzzy logic. *Journal of Marine Systems* 83, 115-126.
- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W.A.H., Dentener, F.J., van der Hoek, K.W., en Oliver, J.G.J. (1997). A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 561-587.
- Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine Learning* 45, 5-32.
- Hoogerbrugge, R., Denier van der Gon, H.A.C., Zanten, M.C. van, Matthijsen, J. (2010). *Trends in Particulate Matter*. Planbureau voor de Leefomgeving, Bilthoven.
- Jaarsveld, J.A. van, (2004). *The Operational Priority Substances model. Description and validation of OPS-Pro 4.1*. RIVM rapport 500045001.
- Johnson, M., Sanders, R., Avgoustidi, V., Lucas, M., Brown, L., Hansell, D., Moore, M., Gibb, S., Liss, P., en Jickells, J. (2007). Ammonium accumulation during a silicate limited diatom bloom indicates the potential for ammonia emission events. *Marine Chemistry* 106, 63-75.
- Kawamura, K. (oktober 1968). *Nitrite and ammonia in the clean air. Paper presented at Annual meeting of the geochemical society of Japan*. Geochemical Society of Japan, Tokyo.
- Kooijman, A.M., Noordijk, H., Hinsberg, A. van, en Cusell, C. (2009). *Stikstofdepositie in de duinen. Een analyse van N-depositie, kritische niveaus, ervaringen uit het verleden en stikstofefficiëntie in verschillende duinzones*. Universiteit van Amsterdam/Planbureau voor de Leefomgeving.
- Lee, D.S., Halliwell, C., Garland, J.A., Dollard, G.J., en Kingdon, R.D. (1998). Exchange of ammonia at the sea surface: a preliminary study. *Atmospheric Environment* 32, 431-439.
- OSPAR Commission (2013). *Riverine Inputs and Direct Discharges to Convention Waters*. OSPAR Contracting Parties' RID 2011 Data Report, Londen. ISBN 978-1-909159-31-0.
- MNP (2006). *Natuurbalans 2006*. Milieu en Natuurplanbureau, Bilthoven. ISBN-10: 90-6960-142-7.
- Peters, S.W.M., et al. (2005). *Atlas of Chlorophyll-a concentrations for the North Sea based on MERIS imagery of 2003*, 3rd ed. Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Rijkswaterstaat (2008-2010). *Plaagalgen bulletins 2008-2010*.
http://www.rws.nl/water/natuur_en_milieu/waterkwaliteit/fytoplankton/plaagalgenbulletins/index.aspx.

RIVM (2013). *GCN- en GDN kaarten*.

http://www.rivm.nl/Onderwerpen/G/GCN_GDN_kaarten_2013.

RIVM (2012). *Notitie Duinenbijtelling in Natura 2000-gebieden in GDN*.

http://www.rivm.nl/Bibliotheek/Algemeen_Actueel/Uitgaven/Milieu_Leefomgeving/GCN/Notitie_Duinenbijtelling

Stolk, A.P., Zanten, M.C. van, Noordijk, H., Jaarsveld, J.A. van, en Pul W.A.J. van (2009). *Meetnet Ammoniak in Natuurgebieden. Meetresultaten 2005-2007*. RIVM rapport 680710001/2009.

Swaluw, E. van der, Asman, W.A.H., en Hoogerbrugge, R (2010). *The Dutch National Precipitation Chemistry Monitoring Network over the period 1992-2004*. RIVM Report 680704009.

Vonk, J. (2009). *Ammoniakemissie uit oppervlaktewater in Nederland*. RIVM, interne notitie.

Waterbase (2012). http://live.waterbase.nl/waterbase_wns.cfm?taal=nl.

Wetsteijn, L.P.M.J. (2009). *Evaluatie MONISNEL. Analyse van Phaeocystis-gegevens en plaagalgbulletins*. Rijkswaterstaat Waterdienst.

Woerd, H.J. van der, en Pasterkamp, R. (2008). HYDROPT: A fast and flexible method to retrieve chlorophyll-a from multi-spectral satellite observation of optical-complex coastal waters. *Rem. Sens. Env.* 112, 1795-1807.

Wortelboer, F.G. (1998). Modelling the effect of atmospheric deposition on shallow heathland lakes in the Netherlands: dry deposition on water — now you see it, now you don't. *Environmental Pollution* 102, 539-546.

Zanten, M. van, Sauter, F.J., Wichink Kruit, R.J., Jaarsveld, J.A. van, en Pul, W.A.J. van (2010). *Description of the DEPAC module. Dry deposition modelling with DEPAC_GCN2010*. RIVM report 680180001/2010.

8 Bijlage 1 – Achtergrond van de duinenbijtelling

Om de berekeningen van OPS beter te laten overeenkomen met de metingen, wordt vanaf 2012 in het PAS-traject een zogenaamde duinenbijtelling toegepast op de resultaten van de AERIUS- en GDN-berekeningen. Deze duinenbijtelling betreft alleen de droge depositie van ammoniak. Daarvoor zijn verschillende redenen, zoals het gegeven dat natte depositie minder afhankelijk is van lokale omstandigheden dan droge depositie, waardoor de geconstateerde lokale afwijking tussen model en meting vooral zal voortkomen uit afwijkingen in de droge depositie. De duinenbijtelling is gebaseerd op metingen van 41 locaties, verspreid over de hele Nederlandse kust van Walcheren tot Terschelling. De meetperiode loopt van ongeveer 2005 tot en met 2011.

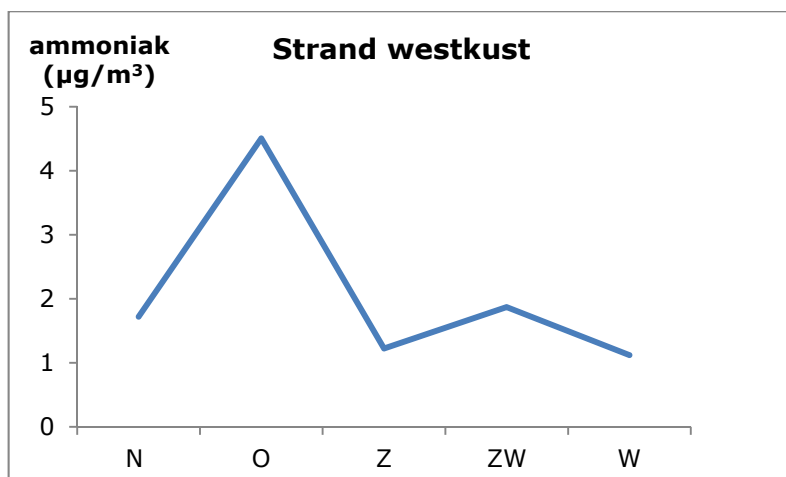
Het verschil tussen meetwaarde en modelberekening ligt op de meeste meetlocaties rond 400 mol/ha per jaar, en dit is daarmee een standaardwaarde voor de bijtelling. Deze waarde voor de bijtelling wordt waargenomen op Vlieland en het deel van Terschelling dat geen kwelder is, in het Zwanenwater in Noord-Holland, in Voornes Duin, de Kop van Schouwen, de Manteling van Walcheren en op twee plaatsen langs de Oosterschelde (de Vlietepolder en het Goeser Sas).

Er zijn twee uitzonderingen op deze standaardwaarde. Voor het kweldergedeelte van de Boschplaat op Terschelling is een lagere bijtelling bepaald, van 200 mol/ha per jaar. In Meyendel en het zuidelijkste deel van Kennemerduinen-Zuid is een afwijkende bijtelling vastgesteld van 200 respectievelijk 150 mol/ha per jaar. De duinenbijtelling komt bovenop de (kleine) reguliere bijtelling die al in de GDN-kaart wordt toegepast op de droge depositie van ammoniak (RIVM, 2013).

De duinenbijtelling is officieel beschreven in de 'Notitie Duinenbijtelling in Natura 2000-gebieden in GDN' (RIVM, 2012).

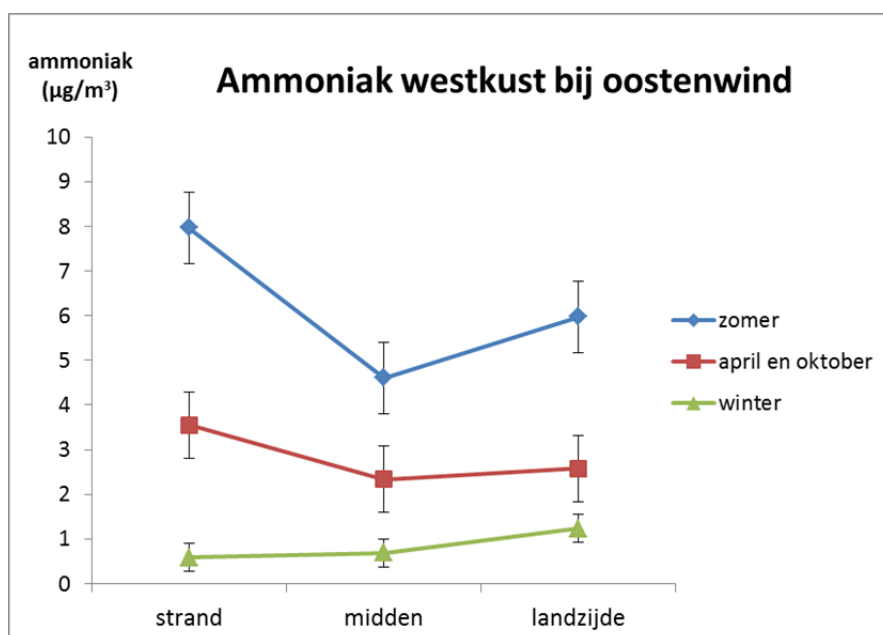
9 Bijlage 2 – Verdere aanwijzingen vanuit de MAN-metingen

Het MAN geeft, afgezien van het geconstateerde verschil tussen model en meting, enkele verdere aanwijzingen over de oorzaak achter dit verschil. Zo is langs de Hollandse westkust de ammoniakconcentratie nabij het strand hoger bij zuidwesten- en noordenwind ten opzichte van westen- en zuidenwind (Figuur B.1). Zuidwesten- en noordenwind zijn juist die richtingen waarbij de aangevoerde lucht een lang traject aflegt door de strook zee vlak voor de kust met de brandingszone. Ook dit is een indicatie dat deze strook water een bron van ammoniak kan zijn.



Figuur B.1. Invloed van de windrichting op de concentraties in de zeereep van de Hollandse kust.

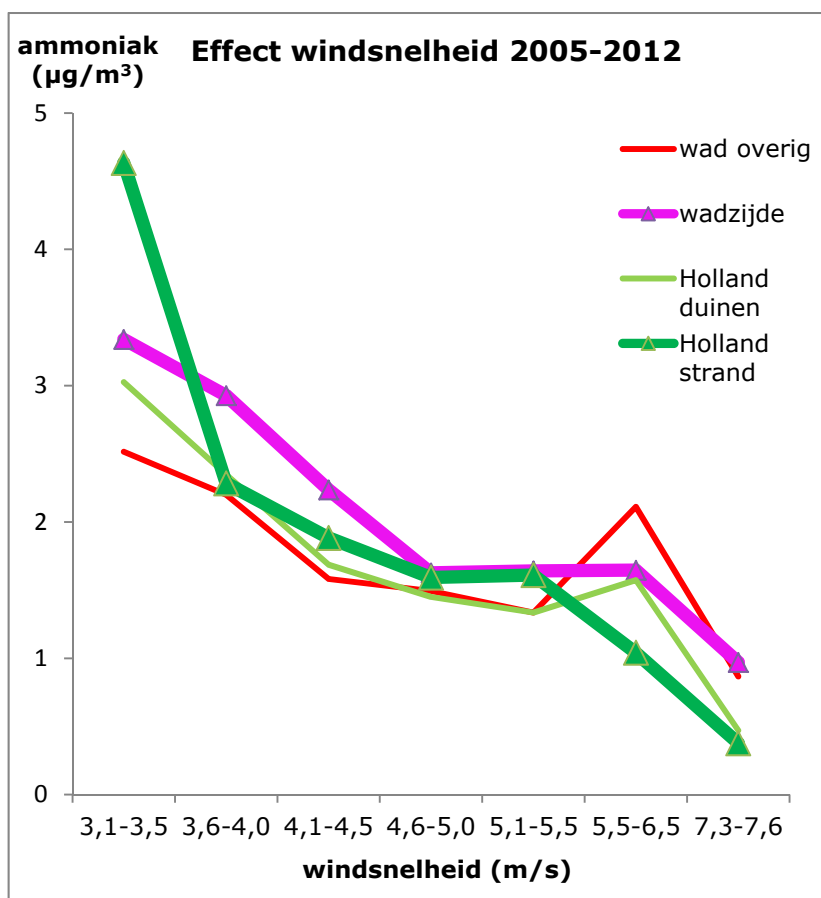
Deze indruk wordt versterkt door metingen bij oostenwind. In de winter wordt bij oostenwind een afnemende concentratie ammoniak richting zee waargenomen (Figuur B.2). Dit is logisch, aangezien de bronnen van ammoniak verder oostwaarts op het land liggen. In de zomer blijkt bij oostenwind de concentratie ammoniak nabij het strand echter buitengewoon hoog te zijn. De maandgemiddelde concentratie nabij het strand kan dan zelfs stijgen tot niveaus die kenmerkend zijn voor gebieden met veel intensieve veehouderij, zoals in het zuiden en oosten van Nederland. Dieper de duinen in, waar de wind vandaan komt, is de concentratie echter bijna gehalveerd ten opzichte van de kust. Dit geeft aan dat er een aanzienlijke hoeveelheid ammoniak bij de kustzijde van het duingebied de lucht in moet gaan.



Figuur B.2. De concentratie ammoniak aan de Hollandse westkust bij oostenwind in drie seizoenen.

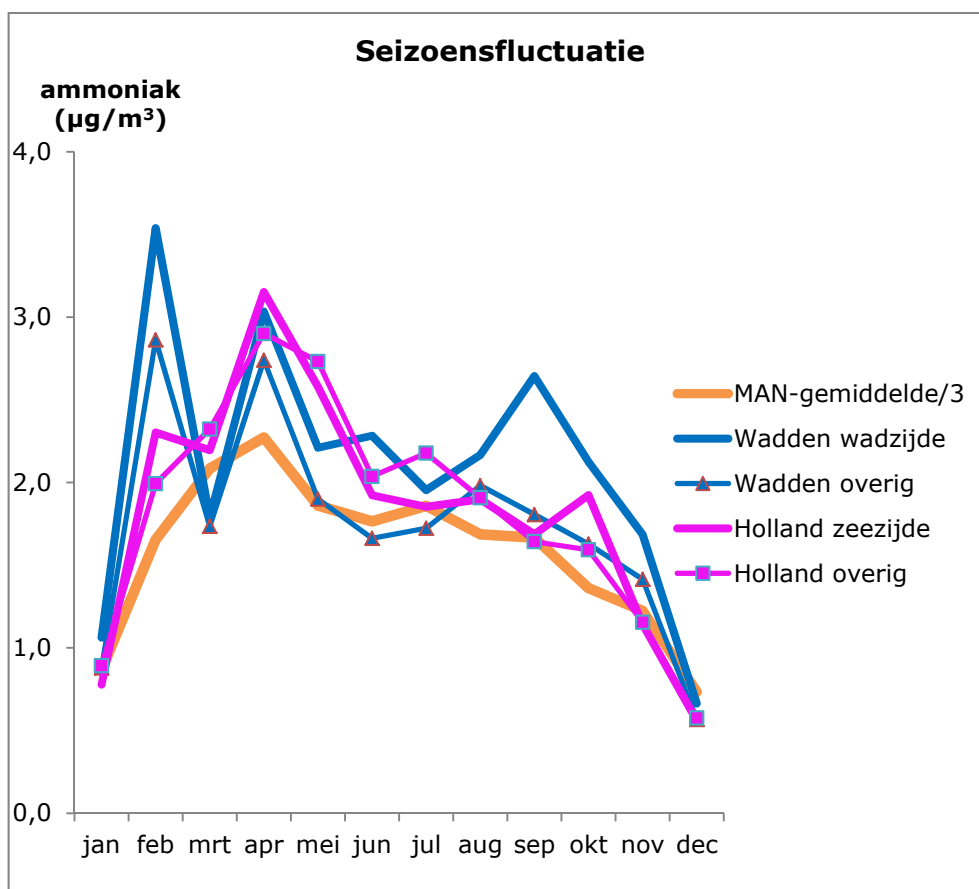
De verklaring hiervoor ligt waarschijnlijk in het bekende verschijnsel van zomerse zeewind. Oostenwind brengt in de zomer doorgaans zonnig weer, waarbij overdag de duinen sterk opwarmen en grote hoeveelheden lucht daarboven opstijgen. Langs het strand wordt dan laag over het aardoppervlak lucht van zee aangezogen, tegen de overheersende oostenwind in. Dit kan een stabiele luchtwervel in stand houden boven de branding, het strand en de eerste duinen, waarbij de lucht een aantal malen over de brandingszone trekt en daar steeds verder 'opgeladen' wordt met verdampend ammoniak uit zeewater. Deze sterk verhoogde maandgemiddelde concentraties nabij het strand zijn een aantal malen onder dezelfde omstandigheden gelijktijdig op meerdere plaatsen langs de kust waargenomen. Daarmee is het duidelijk dat het geen toeval betreft; de hier geopperde verklaring ligt voornamelijk het meest voor de hand. Het legt de nadruk op de strook zee dicht langs de kust als bron van ammoniak.

Verder geeft het concentratieverloop met toenemende windsnelheid een indicatie van de nabijheid van bronnen. In het algemeen daalt de concentratie ammoniak met toenemende windsnelheid, dit door de versterkte aanvoer van schonere lucht. Dicht bij een bron van ammoniak is dit effect nog sterker; de concentratie stijgt daar bij windstil weer duidelijk sterker dan op grotere afstand van bronnen. Dit effect is in het MAN regelmatig aangetoond in de omgeving van bronnen zoals stalcomplexen. Het blijkt dat bij windstil weer aan de Hollandse westkust de concentratie ammoniak juist nabij het strand beduidend hoger is dan dieper de duinen in (Figuur B.3). Dit effect is eveneens aanwezig aan de wadzijde van de Waddeneilanden, waar de concentratie zowel bij weinig als bij matige wind duidelijk hoger is dan elders op de Waddeneilanden. Ook deze patronen wijzen dus op een bron van ammoniak nabij het strand van de Hollandse westkust en nabij de wadzijde van de Waddeneilanden.



Figuur B.3. De concentratie ammoniak op de Waddeneilanden (Vlieland en Terschelling) en aan de Hollandse westkust (Kennemerduinen en Zwanenwater), dicht bij het wad respectievelijk het strand en op grotere afstand ervan.

In het verloop door de seizoenen heen is er op de Waddeneilanden een bijzonder patroon zichtbaar (Figuur B.4). Vooral nabij het wad is er een sterke piek in februari; dan zijn de concentraties gemiddeld het hoogst van het jaar. Deze verhoging is over alle meetpunten van de Wadden aanwezig. In september is er een tweede piek, enigszins doorlopend in oktober, die elders op de eilanden niet waargenomen wordt. Aan de Hollandse westkust zijn deze piekwaarden vrijwel niet aanwezig. Deze waarnemingen wekken de indruk dat vooral februari en in mindere mate ook september de maanden zijn met een verhoogde uitstoot van ammoniak uit de Waddenzee.



Figuur B.4. Het seizoenverloop van de concentratie ammoniak op de Waddeneilanden (Vlieland en Terschelling) en aan de Hollandse westkust (Kennemerduinen en Zwanenwater), dicht bij het wad respectievelijk het strand en op grotere afstand ervan (overig).

10 Bijlage 3 – De verzamelde Rijkswaterstaat-gegevens

De beschikbare locaties van Rijkswaterstaat en die van het MAN zijn aangegeven in Figuur B.5. De Rijkswaterstaat-locaties in zee zijn gekoppeld aan meetpunten van het MAN op basis van de afstand tussen de meetpunten. Deze koppeling loopt via het in Tabel B.1 gegeven overzicht. De periode omvat 1970-2011, waarbij met name de data vanaf 2005 zijn gebruikt.



Figuur B.5. Locaties van het MAN-meetnet in de duinen en de gebruikte meetlocaties van Rijkswaterstaat in zee.

Duin-raai MAN	Meetpunten Rijkswaterstaat			
Terschelling	Terschelling 4 km uit de kust	Terschelling 10 km uit de kust	Terschelling 50 km uit de kust	
Vlieland	Vlietstroom (kust)	Terschelling 4 km uit de kust	Terschelling 10 km uit de kust	Terschelling 50 km uit de kust
Zwanewater	Umliden 2 km uit de kust	Noordwijk 2 km uit de kust	Noordwijk 10 km uit de kust	Noordwijk 20 km uit de kust
Kennemerland	Umliden 2 km uit de kust	Noordwijk 2 km uit de kust	Noordwijk 10 km uit de kust	Noordwijk 20 km uit de kust
Meyendel	Noordwijk 2 km uit de kust	Noordwijk 10 km uit de kust	Noordwijk 20 km uit de kust	
Voornes Duin	Goeree 2 km uit de kust	Goeree 6 km uit de kust	Schouwen 10 km uit de kust	

Tabel B.1. Overzicht van de koppeling tussen de MAN meetlocaties in de duinen (eerste kolom) en de beschikbare meetlocaties van Rijkswaterstaat in zee (tweede tot en met vijfde kolom).

Een overzicht van de verzamelde parameters is gegeven in Tabel B.2. De bron voor deze gegevens uit zee is Waterbase (www.waterbase.nl). Phaeocystis-bloeigegevens zijn daarentegen afgeleid uit een rapport van de RWS Waterdienst voor de jaren 2005-2007 (Wetsteijn, 2009) en uit de plaagalbumbulletins die meerdere keren per jaar zijn uitgegeven door Rijkswaterstaat in de jaren 2008-2010. Op basis van de kwalitatieve beschrijving is een onderscheid gemaakt in geen bloei, geringe, matige en sterke bloei (schaal van 0 tot 3).

Parameter	Eenheid
Locatie_naam	-
Locatie_specifieke naam	-
x	-
y	-
afstand kust	km
datum	mm jjjj
OPS conc	ug.m-3
MAN conc	ug.m-3
MAN-OPS	ug.m-3
Temperatuur	graden C
NH4+ 4 km uit kust	mg.l-1
NH4+ 10 km uit kust	mg.l-1
NH4+ 50 km uit kust	mg.l-1
pH 4 km uit kust	-
pH 10 km uit kust	-
pH 50 km uit kust	-
pH 4 km	< 8 = 0, ≥ 8 = 1
pH 10 km	< 8 = 0, ≥ 8 = 1
pH 50 km	< 8 = 0, ≥ 8 = 1
Chlorophyll-a 4 km uit kust	ug.l-1
Chlorophyll-a 10 km uit kust	ug.l-1
Chlorophyll-a 50 km uit kust	ug.l-1
Windrichting	degrees/var
Windrichting	N, NW, W, ZW, Z, ZO, O, NO, var
Variabiliteit wind	0 = var tot 3 = invar
Windsnelheid	m.s-1
Phaeocystis voor kust	Bloei ja = 1/2/3, nee = 0

Tabel B.2. Overzicht van de verzamelde parametergegevens voor de verschillende duinlocaties van het MAN en de bijbehorende Rijkswaterstaat-locaties op zee.

11 Bijlage 4 – Procesmatig onderzoek

11.1 Ammoniakvervluchtiging vanuit zeewater

Ammoniak is een gas, en het ligt voor de hand dat een deel van het in zeewater aanwezige ammoniak zal verdampen. Metingen hebben aangetoond dat op de Noordzee de concentratie van ammoniak in de lucht de belangrijkste factor is die bepaalt of er ammoniakemissie vanuit of juist depositie naar het zeewater optreedt (Asman *et al.*, 1994). Daarbij spelen ook de pH en de temperatuur van het zeewater een rol. Bij een pH hoger dan 8 verschuift namelijk het ammonium-ammoniak evenwicht van NH_4^+ naar NH_3 , dat in tegenstelling tot NH_4^+ vluchtig is.

In zout water dat niet te sterk is beïnvloed door de toevoer van stikstof, wordt de vorming van ammoniak in de winter beperkt door de dan lage pH en temperatuur en in de zomer door de dan lage ammoniumconcentraties. De lage zomerse ammoniakconcentratie hangt samen met algengroei in het voorjaar en de zomer, waarbij de algen ammoniak als nutriënt opnemen (paragraaf 2.2). De hoogst mogelijke ammoniakemissies kunnen optreden tijdens de overgangsperioden van (relatief) hoge ammoniumgehalten en toenemende fotosynthese-activiteit aan het begin van een algenbloei en/of na een algenbloei, als ammonium vrijkomt door afbraak en mineralisatie van organisch materiaal. Deze perioden komen voor rond de zomer (Vonk, 2009).

Het verloop van de ammoniakconcentratie vlak boven het zeewater langs de Nederlandse kust is afhankelijk van de meteorologische omstandigheden (periode van het jaar), maar ook van de afstand tot de kust. Deze relatie met de afstand tot de kust wordt onder andere veroorzaakt doordat ammoniumrijk rivierwater vanuit de Nieuwe Waterweg zich dicht langs de kust naar het noorden verplaatst. Daarnaast is de watertemperatuur dicht langs de kust afwijkend van die op volle zee, en ook is de biologische activiteit, met name algengroei, nabij de kust sterker.

De omvang van de ammoniak-emissie op en -depositie uit zeewater is te modelleren op basis van gemeten ammoniakconcentraties, pH en temperatuur van het zeewater. De ammoniakflux is berekend met het model uit 'The Knowledge Book' (<http://www.geo.uu.nl/Research/Geochemistry/kb/>, Universiteit Utrecht). De achtergronden van deze berekening staan in kader 1.

Voor het berekenen van de ammoniakflux wordt eerst de concentratie ammoniak in het water bepaald:

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+] * K'_{NH_4}}{[H^+]}$$

waarbij de K'_{NH_4} de dissociatie-constante is, bepaald volgens Clegg en

Whitfield (1995), waarbij hier alleen rekening is gehouden met temperatuur en niet met saliniteit (deze laatste is aangenomen als 0, omdat saliniteitsdata niet beschikbaar/volledig waren voor de beschikbare meetpunten). De

gemeten pH wordt omgerekend naar de $[H^+]$ en gecombineerd met de gemeten concentratie ammonium ($[NH_4^+]$) wordt de concentratie ammoniak in het water bepaald ($[NH_3]$). Vervolgens wordt de ontsnappingsnelheid

('piston velocity') van ammoniak ($v_a^{NH_3}$, in m/s) bepaald:

$$v_a^{NH_3} = 0.0102 * K'_H (0.2 * u_{10} + 0.3)$$

waarbij K'_H de dimensieloze constante van de wet van Henry is (afhankelijk van dampdruk, oplosbaarheid en temperatuur) en u_{10} de windsnelheid op 10 m hoogte boven het wateroppervlakte (in m/s). Voor de gemiddelde windsnelheid is in deze berekening 5 m/s genomen (18 km/h). Tenslotte kan dan de ammoniumflux (F_{NH_3} , in mol/m²/s) over de water-lucht overgang berekend worden:

$$F_{NH_3} = -v_a^{NH_3} \left([NH_3] - \frac{p_{NH_3}}{K_H} \right)$$

waarbij K_H de constante van de wet van Henry is en p_{NH_3} de partiële ammoniakdruk in de lucht (in atm). De partiële ammoniakdruk in de lucht is voor deze berekening geschat op 1,5 ppb (= $1,67 * 10^{-9}$ atm). Een lagere inschatting van deze druk zal resulteren in een hogere flux van het water naar de lucht. In dit model hebben we niet de diepte van het water meegenomen, maar de flux berekend per oppervlakte.

Kader 1. Berekening van de ammoniakflux.

Gegevens over de ammoniumconcentratie en de pH zijn verkregen van Rijkswaterstaat (www.waterbase.nl) voor de periode 2005-2011. De temperatuurgegevens zijn verkregen van het KNMI (www.knmi.nl). De combinatie van deze drie parameters in deze periode was beschikbaar voor tien Rijkswaterstaat-locaties in de Noordzee die in de buurt liggen van de MAN-metpunten (zie Tabel B.1 en Figuur B.5 voor een overzicht van de locaties), waarbij in totaal 521 metingen zijn gedaan.

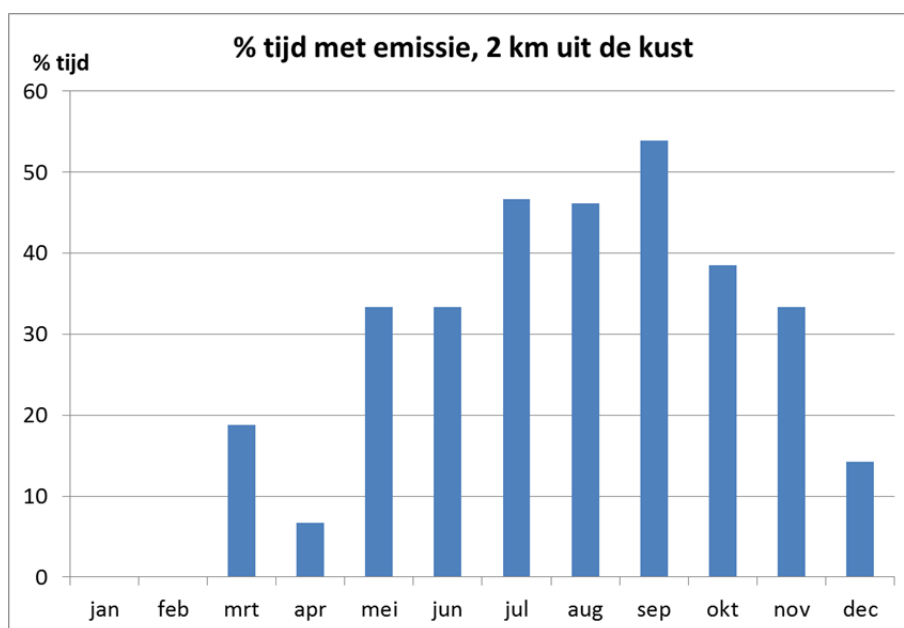
Uit de berekeningen blijkt dat in 49 van de 521 onderzochte situaties (9%) sprake is van een netto-emissieflux uit zeewater, terwijl in 472 gevallen (91%) sprake is van een depositieflux naar zeewater. Het aantal gevallen van netto-emissie per meetpunt, met onderscheid in de afstand tot de kust, is gegeven in Tabel B.3. Het valt op dat vooral dicht bij de kust bij IJmuiden zeer regelmatig

omstandigheden heersen waarbij netto-emissie van ammoniak kan optreden. In Zeeland is dit ook, maar in mindere mate, het geval en bij de Waddeneilanden (Terschelling) treedt aan de Noordzeezijde in alle situaties netto-depositie op. Met de afstand tot de kust neemt over het algemeen de emissiefrequentie af bij alle locaties. De relatief hoge emissiefrequentie bij IJmuiden is mogelijk te verklaren door uitstroom van ammoniumrijk water uit de Rijn, Maas en Schelde dat zich langs de kust noordwaarts beweegt. De afwezigheid van netto-emissie op de zee bij Terschelling correspondeert goed met de MAN-metingen. Deze geven aan dat bij de Waddeneilanden de ammoniakconcentratie wel flink verhoogd is aan de rand van de Waddenzee, maar dat er geen merkbare concentratietoename is richting Noordzeekust (Figuur 2.1).

Meetlocatie	Afstand tot de kust (km)	Aantal metingen/ berekeningen	Aantal gevallen van netto-emissie	%
Terschelling	4	21	0	0
Terschelling	10	62	0	0
Terschelling	50	41	0	0
IJmuiden	0	71	34	48
Noordwijk	2	68	6	9
Noordwijk	10	43	0	0
Noordwijk	20	70	1	0
Goeree	2	30	5	17
Goeree	6	68	3	4
Schouwen	10	47	0	0

Tabel B.3. Overzicht van het aantal metingen per locatie (naar afstand tot de kust) met het aantal gevallen waarbij netto-emissie vanuit zeewater optreedt.

Figuur B.6 geeft een overzicht van de hoeveelheid tijd met emissie voor alle locaties binnen ongeveer twee kilometer van de kust. De meeste gevallen van netto-emissie treden op in de periode juni-oktober. Dit komt overeen met de bevindingen van Asman *et al.* (1994) en Vonk (2009). De hoogte van de berekende emissies in de 49 gevallen waarin emissie optreedt, varieert van 0,001 tot 4,6 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{water}}$ per dag met een gemiddelde waarde van 0,8 $\mu\text{g}/\text{l}_{\text{water}}$ per dag. In de zomerperiode zou er volgens de berekeningen de helft van de tijd emissie plaatsvinden. De berekeningen geven daarbij aan dat in de zomerperiode de drijvende kracht achter de emissieflux, gedurende de tijd dat emissie optreedt, enkele malen groter is dan de drijvende kracht achter de depositieflux. Netto zouden de eerste paar kilometers zee voor de kust in de zomerperiode dan een emissie van ammoniak voortbrengen.



Figuur B.6. Verdeling van de 49 berekende situaties met netto-emissie in de periode 2005-2011 over de maanden van het jaar.

Hierbij past een kanttekening omtrent de nauwkeurigheid van deze berekeningen. In het model zijn aannames gedaan voor bepaalde parameters (windsnelheid op zee, partiële ammoniakdruk in de lucht), waardoor deze berekende waarden slechts een indicatie geven van de emissiesnelheden. In het model zal bijvoorbeeld een verandering van de gemiddelde windsnelheid leiden tot een toename (hogere windsnelheid) of afname (lagere windsnelheid) van de ammoniakflux. Een afwijking kan zowel de grootte van de berekende ammoniakflux veranderen als ook de richting van de flux (van water naar lucht of omgekeerd). Ook zal een afname van de concentratie in de lucht resulteren in een toename van de ammoniakemissie uit het water. Metingen in het veld zijn nodig om de daadwerkelijke ammoniakemissie nauwkeuriger te kunnen bepalen, maar de huidige waarden geven een indicatie van de ordegrrootte van de bijdrage van verdampend ammoniak uit zee aan de depositie in de duinen.

Geconcludeerd kan worden dat de zee een bron van ammoniak kan vormen, maar dat dit voornamelijk vlak voor de kust en niet continu in de tijd voorkomt. De flux is daarbij ook te klein om met het proces van vervluchtiging uit zee het verschil tussen gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentraties in de duinen volledig te verklaren. Het zal wel een bijdrage leveren, maar dan in combinatie met andere processen.

11.2 Ammoniakvervluchtiging en het compensatiepunt in het OPS-model

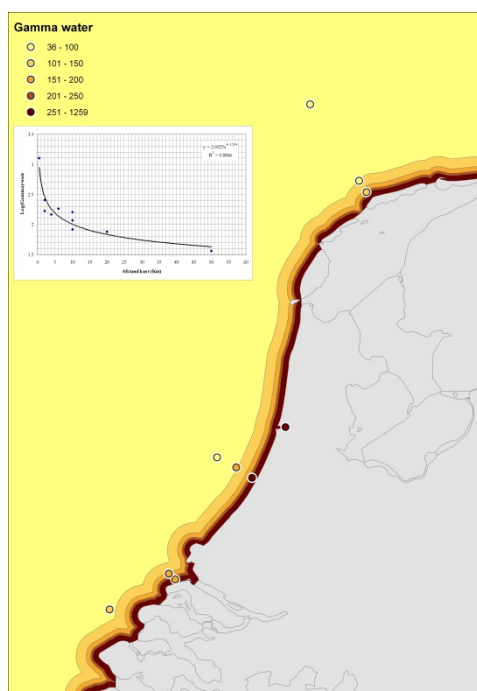
Nu houdt het OPS-model al rekening met vervluchtiging van ammoniak uit zeewater. Daarmee moet wel rekening gehouden worden bij de definitie van een ammoniakbron uit zee. Er is namelijk reeds een vervluchtigings-/depositieflux van ammoniak uit zeewater gemodelleerd op basis van het zogenaamde compensatiepunt van ammoniak boven water (GAMMA_water). GAMMA_water is gedefinieerd als de dimensieloze molaire ratio tussen de NH_4^+ - en H^+ -concentratie in water. OPS hanteert een vaste waarde voor GAMMA_water van 430, zowel voor zoet als voor zout water in Nederland, die is afgeleid uit gemeten data van NH_4^+ en pH in (met name zoet) oppervlaktewater (Van Zanten *et al.*, 2010).

Ondanks dat dit onderdeel in het OPS-model is opgenomen, blijkt dus dat het model in de praktijk de zee niet als ammoniakbron herkent. Om dit na te gaan, is onderzocht of deze vaste OPS-waarde voor GAMMA_water wel van toepassing is voor de situatie op de Noordzee en langs de kust. Daartoe is voor alle Noordzeelocaties in de periode 2005-2011, waarvan de concentratie NH_4^+ en pH (maandgemiddeld) bekend waren (in totaal 521 datapunten), de maandelijkse waarde voor GAMMA_water berekend. Deze gegevens waren voorhanden voor tien locaties, gelegen op verschillende afstanden van de kust. Voor elk van de meetpunten is uit alle maandwaarden de mediaan berekend, die gebruikt is als locatiespecifieke GAMMA_water. De berekende waarden voor GAMMA_water voor de verschillende locaties zijn gegeven in Tabel B.4. De GAMMA_water voor deze tien datapunten is ruimtelijk geïnterpoleerd weergegeven in het kaartje in Figuur B.7. Hiervoor is een regressievergelijking opgesteld tussen de parameters 'afstand tot de kust' en 'GAMMA_water', die vervolgens in kaart is gebracht. De kleur van de stippen geeft de mediane waarde van de berekende GAMMA_water-waarden aan voor die locatie over de periode 2005-2011.

Meetlocatie	Afstand tot de kust (km)	mediaan GAMMA_water
Terschelling	4	145
Terschelling	10	82
Terschelling	50	36
IJmuiden	0	1259
Noordwijk	2	256
Noordwijk	10	159
Noordwijk	20	76
Goeree	2	167
Goeree	6	183
Schouwen	10	116

Tabel B.4. Mediane waarde voor GAMMA_water per meetlocatie, berekend uit metingen naar NH_4^+ en pH.

De waarden van GAMMA_water voor de Noordzee zijn lager dan de mediane waarde van 430 die voor heel Nederland gehanteerd wordt. Dit betekent dat er op basis van zeewatermetingen minder ammoniak zal ontwijken dan de door OPS gehanteerde standaardwaarde aangeeft. Een uitzondering daarop is de omgeving van IJmuiden met een berekende waarde van 1259. Dit laatste is te verklaren doordat het meetpunt daar zeer dicht bij de kust en iets landinwaarts van de kustlijn gelegen is. Bovendien ligt het dicht bij de monding van grote waterwegen, die een relatief hoge concentratie NH_4^+ hebben ten opzichte van andere oppervlaktewateren in Nederland. Maar op grotere afstand van de kust heeft het zeewater dus over het algemeen een lagere NH_4^+ concentratie en een lagere GAMMA_water dan het zoete water in Nederland waar OPS van uitgaat.



Figuur B.7. Berekende waarden voor de GAMMA_water op basis van gemeten NH_4^+ en pH (gekleurde stippen), en geïnterpoleerde waarden voor de Noordzee tot 50 km uit de kust (regressie).

Nu heeft deze GAMMA_water in OPS er echter niet toe geleid dat de invloed van verdampend ammoniak uit de zee op de juiste wijze wordt meegenomen, hoewel de waarde ervan die bijdrage vanuit zee juist zou moeten overschatten. Daarvoor zijn er twee redenen, die samenhangen met de rekenwijze van het model. Het model berekent namelijk vanaf elk beschouwd receptorpunt zogenaamde 'trajectories' (afgelegde trajecten) naar alle verschillende emissiebronnen die in het model opgenomen zijn. Somming van de bijdragen van alle bronnen die naar een zeker receptorpunt voeren, leidt tot de berekende concentratie op dat receptorpunt. Onderweg kan er ammoniak vanuit de transportbaan verdwijnen door middel van depositie naar het aardoppervlak.

Nu is het zo dat de vervluchtiging van ammoniak uit zeewater in OPS niet is gemodelleerd als een emissiebron. Daardoor wordt vanuit zee geen trajectory gemodelleerd naar de receptorpunten op het land. De implementatie van het compensatiepunt leidt dus enkel tot een extra depositieflux van ammoniak voor die trajectories van bron naar receptor die al over zee lopen. Dit zou tot een kleine bijdrage uit zee moeten leiden, maar er wordt in het geheel geen vervluchtiging uit water meegenomen in het model. De netto-depositie-emissieflux uit water wordt namelijk kunstmatig op een waarde 0 gezet indien er geen sprake is van netto-depositie. Een bijdrage uit zeewater wordt dus rekentechnisch volledig onderdrukt. Opheffing hiervan leidt tot belangrijke theoretische problemen, omdat er dan meer ammoniak in het gemodelleerde systeem rondgaat dan op basis van de bekende emissies kan; de massabalans wordt dan verstoord. Via de in het OPS-model aanwezige GAMMA_water kan de ammoniakemissie vanuit zee dus niet worden meegenomen. Deze emissie moet daarom als een apart bronbestand aan de overige emissies worden toegevoegd.

11.3 Verstuiving van ammoniak

Een andere mogelijke ammoniakbron uit de zee is verstuivend water dat als aerosol in de lucht terechtkomt (*sea spray*). Daaruit vervluchtigt vervolgens ammoniak tijdens de interactie tussen de waterdruppeltjes en atmosfeer. De hoeveelheid zeewater die op die manier in de atmosfeer belandt, is in zeer sterke mate afhankelijk van de windsterkte. Om een ammoniakemissie door verstuiving direct te berekenen, moet duidelijk zijn in welke mate een bepaalde hoeveelheid wind tot de vorming van kleine waterdruppels leidt. Ook de grootteverdeling van die druppels is hierbij van belang. Dit is een moeizame route met grote onzekerheden.

De hoeveelheid ammoniak die via verstuiving in de lucht terechtkomt, is echter eenvoudiger in te schatten via zeezout als proxy. Zeezout verdampt totaal niet, en atmosferisch natrium is vrijwel uitsluitend afkomstig van zee, atmosferisch chloride is grotendeels afkomstig uit zee. Uit modelberekeningen rond fijn stof is een zeezoutconcentratie van $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in de lucht berekend, waarbij dit deel dus een deeltjesgrootte heeft van minder dan $10 \mu\text{m}$ (Hoogerbrugge *et al.*, 2010). Uitgaande van het concentratieverschil in zeewater tussen NaCl (22 g.l^{-1}) en ammonium ($0,03 \text{ mg.l}^{-1}$) geeft dit een concentratie van $0,007 \text{ ng.m}^{-3}$ atmosferisch ammonium en ammoniak door verstuiving, respectievelijk aanwezig als fijn stof en als gas in de atmosfeer. Deze hoeveelheid ammonium en ammoniak is te gering om als significante bron mee te nemen. Enige nuancering is hierbij wel op zijn plaats. Niet al het verstuivende zeezout zal in fijn stof aanwezig zijn. Deze fractie is afkomstig van zeezoutdruppels met een grootte tot ongeveer $35 \mu\text{m}$. Een deel van de verstuivende druppels zal groter zijn, zodat er meer ammoniak door verstuiving in de atmosfeer terechtkomt dan hier geschat.

Regenwatergegevens geven een andere doorkijk naar de hoeveelheid verstuivend zeewater. De natte depositie van natrium is door de jaren heen ongeveer 3000 mg.m^{-2} , gemeten in de duinen bij het meetpunt De Zilk, op ruim twee kilometer van de zee (Van der Swaluw *et al.*, 2010). Voor chloride, dat meer antropogene bronnen kent, is de depositie ongeveer de helft hoger. Ervan uitgaande dat een goed in regenwater oplosbare stof bij een atmosferische concentratie van $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ een natte depositie geeft van ongeveer 200 mol/ha , komt dit neer op een concentratie van $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ natrium in de lucht. Uitgaande van de concentratieverhouding van natrium en ammonium in zeewater, heeft het meeverstuivende ammoniak dan een concentratie van $0,009 \text{ ng.m}^{-3}$. In deze schatting speelt de grootte van de druppels geen rol.

Beide inschattingen zijn vrij onzeker, waardoor de werkelijke ammoniakconcentratie door verstuiving gemakkelijk een factor tien hoger kan liggen. Echter, ook bij een honderd maal hogere concentratie ligt het niveau rond 1 ng.m^{-3} , wat nog steeds in het kader van deze studie een niet-relevante concentratie door verstuiving is. Gegeven dat beide schattingen opmerkelijk dicht bij elkaar liggen, kan verondersteld worden dat een afwijking van de werkelijkheid met meer dan een factor honderd niet reëel is. Ook met storm zal dit niet wezenlijk hoger zijn, omdat zeezoutconcentraties ook dan niet sterk omhoog gaan (Hoogerbrugge *et al.*, 2010). Er verstuift dan wel heel veel meer, maar dit waait dan ook in hoog tempo weg. Verstuiving van zeewater kan derhalve als bron van atmosferisch ammoniak verwaarloosd worden.

11.4 Algen en ammoniak

Zoals in paragraaf 2.2 al duidelijk is gemaakt, is er een duidelijk verband tussen de concentratie van ammoniak in zeewater en het voorkomen van algen. Het verschil tussen gemeten en gemodelleerde stikstofdepositie in de Noordzee zou gerelateerd kunnen zijn aan de hoeveelheid algengroei in zee, waaronder die van plaagalgen ofwel schuimalgen (*Phaeocystis*). Daarbij ontstaat schuim op het zeewater en het strand dat kan verwaaien of waaruit ammoniak kan vervluchtigen. Ook kunnen algen de samenstelling van het zeewater zodanig beïnvloeden dat er meer of minder ammoniak uit verdampt. Dit hangt nauw samen met het seizoen.

In de winter wordt de vorming en verdamping van ammoniak in zeewater beperkt door de dan lage pH en temperatuur. De concentratie van ammonium kan dan wel relatief hoog worden. In die periode is er ook weinig algengroei. In het voorjaar treedt een sterke algengroei op, waarbij de algen ammonium als nutriënt opnemen. Daarnaast stijgt dan de pH door fotosyntheseactiviteit. Er verdwijnt dan dus ammonium uit het zeewater zelf, maar door de stijgende pH zal het nog aanwezige ammonium meer omgezet worden in ammoniak dat dan als gas kan vervluchtigen. Aan het einde van een algenbloei wordt een groot deel van het fytoplankton afgebroken. Door mineralisatie komt er dan ammonium vrij en door de dan lage fotosyntheseactiviteit neemt de pH weer af. Hoewel er dan een toenemende hoeveelheid ammonium in het zeewater is, zal door de lage pH relatief minder ervan worden omgezet in ammoniak. De hoogst mogelijke ammoniakemissies kunnen daarom optreden tijdens de overgangsperiodes van (relatief) hoge ammoniumgehalten en toenemende fotosynthese-activiteit en pH aan het begin van een algenbloei en/of na een algenbloei, als ammonium vrijkomt door afbraak en mineralisatie van organisch materiaal. Deze perioden komen voor in het voorjaar en rond de zomer (Vonk, 2009).

Schuimvorming ontstaat aan het eind van de bloei (april-juni) en bij de tegenwoordig langere bloeiperiode mogelijk ook later in het seizoen. Het schuim dat hierdoor op het strand gevormd wordt, bestaat voor een deel uit eiwitten met stikstofverbindingen en is daarmee potentieel een bron voor ammoniak. Het NIOZ geeft aan, dat ammoniumconcentraties in voorjaarschuim tot vijftig keer hoger zijn dan in zeewater, namelijk $1500 \text{ } \mu\text{M}$ tegenover $30 \text{ } \mu\text{M}$ (Louis Peperzak, persoonlijke communicatie). Dit is gemeten in vloeibaar gemaakt schuim. Het is goed voor te stellen, dat ammonium in schuim snel vervluchtigt, omdat het schuim relatief snel verdwijnt na aanspoeling op het strand. Een ammoniumflux is op dit moment niet te geven omdat de ratio schuim/vloeistof en totale schuimhoeveelheden op het strand niet bekend zijn. Er wordt sinds een aantal jaar door onder andere NIOZ en Deltares wel onderzoek uitgevoerd naar de

dynamiek van schuimvorming (Blauw *et al.*, 2010). Aanbevolen wordt dergelijk onderzoek in de toekomst voort te zetten.

Nu is het niet waarschijnlijk dat de bijdrage van uitsluitend *Phaeocystis* kan leiden tot zeer sterke verhogingen van de ammoniakconcentratie in de duinen (Eric Epping, NIOZ, persoonlijke communicatie). De biomassa is te gering om significante verhogingen in het hele duingebied te verwachten. Bovendien leidt aerobe afbraak van organisch materiaal tot een pH-verlaging en zal NH_4^+ dan de dominante species zijn. We zien echter in de metingen dat het 'duinengat' zich vooral manifesteert in de duinenrand dichtbij de zeereep. Hoewel niet het volledige Nederlandse duinengebied duidelijk beïnvloed kan worden door de schuimalg-emissies, zou dit in de smalle strook langs het strand wel het geval kunnen zijn. Daarnaast zouden verdroogde algen (benthische diatomeeën) met de wind de duinen in geblazen worden (Piet Ruardij, persoonlijke communicatie). Ook deze mogelijke bron kan op basis van de huidige kennis niet worden gekwantificeerd.

Het zal duidelijk zijn dat algengroei een belangrijke factor is voor de verdamping van ammoniak uit zeewater. De onderliggende biologische processen en benodigde data zijn echter onvoldoende in kaart gebracht om hiermee een berekening te maken van de bronsterkte.

12 Bijlage 5 – Het uitgevoerde statistische onderzoek

Het doel van het onderzoek is om te komen tot een bronbestand voor ammoniak uit de zee dat 1) door de jaren heen vrij constant is en dat 2) de juiste omvang en het juiste ruimtelijke patroon heeft om het verschil tussen OPS en MAN te doen verdwijnen. Omdat de procesmatige beschrijving van de zee als ammoniakbron nog te veel hiaten vertoont, is een aanvullend statistisch onderzoek uitgevoerd. Mogelijk kan een statistisch model wel de zee op plausibele wijze als ammoniakbron beschrijven. Ook kunnen gevonden statistische verbanden mogelijk meer inzicht verschaffen. Hier is gekozen voor een zogenaamde regressieboom-analyse (Breiman, 2001), omdat met deze methode vooraf weinig structuur aan de resultaten wordt opgelegd, wat gunstig is wanneer men weinig kennis heeft van het te bestuderen systeem.

Hiertoe zijn nadere gegevens verzameld over die factoren die de verdamping of verstuiving van ammoniak kunnen beïnvloeden, en daarnaast voor de eventuele rol van algen hierin. De belangrijkste parameters voor de verdamping of verstuiving van ammoniak uit zeewater zijn de concentraties van ammonium, de pH, de windsnelheid en de temperatuur. Om de rol van algen te kunnen onderzoeken zijn de Phaeocystis-bloeiperioden en chlorofyl-a-concentraties meegenomen. Phaeocystis is een bekende 'plaagalg' die bij overmatige bloei langs stranden tot overlast kan leiden. Chlorofyl-a is bladgroen, dat een indirecte maat is voor de hoeveelheid planten en vooral voor algen in water. Daarnaast zijn de windrichting, de variabiliteit van de windrichting en de afstand tot de kust in de modellering meegenomen. Verder zijn de locatie en het jaar als parameters ingevoerd.

Deze gegevens zijn bijeengebracht voor elf meetlocaties in de Noordzee en aan de kust (bron Rijkswaterstaat, www.waterbase.nl). Deze locaties zijn geclusterd in drie groepen: voor de Zeeuwse eilanden, voor Zuid-Holland en bij Terschelling. Buiten deze elf locaties was geen informatie voorhanden. De gegevens van Rijkswaterstaat zijn gekoppeld aan de MAN-metingen op basis van de afstand tussen de meetpunten. Bijlage 3 geeft een overzicht van deze meetlocaties, de koppeling aan het MAN en de verzamelde parameters.

Omdat blijkt dat binnen jaren en zelfs binnen seizoenen grote fluctuaties van een aantal parameterwaarden kunnen optreden, zijn jaargemiddelde meetwaarden en modelberekeningen ontoereikend. Daarom zijn de Rijkswaterstaat-gegevens verzameld als maandgemiddelde waarden en is het OPS-model opnieuw gedraaid met maandgemiddelde in plaats van jaargemiddelde input en output. Hiertoe zijn met het programma METPRO maandelijkse inputbestanden voor OPS gegenereerd voor de periode 2005-2011. De modelinvoer is verder gelijk gebleven aan die voor de oorspronkelijke OPS-berekeningen (Bijlage 6).

De statistische analyse is uitgevoerd voor de zes natuurgebieden in de duinen afzonderlijk, dit vanwege verschillen in de beschikbaarheid van onafhankelijke parameterdata en om onderscheid te kunnen maken tussen de verschillende gebieden in Nederland. Parameters waarvan voor meer dan de helft van de dataset waarden ontbraken, zijn weggelaten uit de analyse. Op basis van de OPS-modelberekeningen en de MAN-metingen is per locatie en per maand het verschil tussen beide bepaald. Tussen dit verschil en diverse milieufactoren (zie

Tabel B.2) is een statistische relatie bepaald met behulp van de 'random forest'-methode (Breiman, 2001); een classificatietechniek (Bijlage 7).

Dit geschatte statistische verschil is vergeleken met het daadwerkelijk tussen OPS en MAN waargenomen verschil. De uitkomsten worden weergegeven door middel van de verklaarde variantie en de *mean squared error* (MSE). Om te beginnen bij de verklaarde variantie; hoe dichterbij 1 ligt, hoe meer het verschil bepaald door de statistische schatter en het werkelijke verschil overeenkomen. De verklaarde variantie voor de zes verschillende gebieden is weergegeven in Tabel B.5. Een verklaarde variantie van 0,8 of hoger geeft aan dat het statistische model de aanwezige verbanden vrij goed kwantificeert.

Locatie	Verklaarde variantie
Terschelling	0,81
Vlieland	0,64
Zwanenwater	0,90
Kennemerland	0,83
Meyendel	0,85
Voornes Duin	0,73

Tabel B.5. De verklaarde variantie voor de zes verschillende locaties.

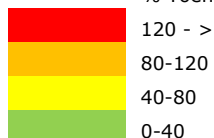
De verklaarde variantie is in vier van de zes beschouwde natuurgebieden groter dan 0,8, met als beste de locatie Zwanenwater (een verklaarde variantie van 0,9). De schattingsmethode scoort minder goed voor Vlieland en Voornes Duin. Mogelijk spelen in deze gebieden andere invloeden een rol die niet meegenomen zijn in de analyse. Zo is er op Vlieland (en Terschelling) volgens de metingen een sterke invloed van de Waddenzee, waarvoor geen meetwaarden van Rijkswaterstaat beschikbaar zijn. Daarnaast zijn de op zee gemeten parameters op relatief grote afstand van Vlieland waargenomen, waardoor het verband tussen zee- en duinomstandigheden op Vlieland moeilijker vastgesteld kan worden. In Voornes Duin lijken de slikken en schorren van de Zeeuwse en Zuid-Hollandse wateren een rol te spelen, en mogelijk ook activiteiten in het Rijnmondgebied. Dit is hier niet nader onderzocht.

Op zich presteert de statistische modellering dus naar behoren, met een vrij goede verklaarde variantie. De vraag is nu, welke parameters bepalend zijn voor het verschil tussen het OPS-model en de MAN-meting. Dat kan het zoeken naar een oorzakelijk verband ondersteunen. De bijdragen van de verschillende parameters zijn per MAN-locatie weergegeven in Tabellen B.6a en B.6b. Tabel B.6a geeft per locatie de rangschikking van meest naar minst invloedrijke parameters. In Tabel B.6b zijn deze met kleuren geordend. De kleuren geven de mate aan waarmee de *mean squared error* (MSE) toeneemt als de betreffende parameter uit de analyse wordt weggelaten. Hoe groter dus de toename in MSE, hoe belangrijker de betreffende parameter is in het statistische model.

	Terschelling	Vlieland	Zwanenwater	Kennemerland	Meyendel	Voornes Duin
1	Temperatuur	Windrichting	Jaar	Jaar	Jaar	Jaar
2	Jaar	Jaar	Windrichting	Temperatuur	Temperatuur	Chlorofyl 6 km
3	Chlorofyl 10 km	NH4 10 km	NH4 20 km	NH4 20 km	Chlorofyl 20 km	Windrichting
4	Windrichting	Temperatuur	Temperatuur	Windrichting	NH4 20 km	Temperatuur
5	NH4 10 km	Maand	NH4 0 km	pH 20 km	pH 20 km	Windsnelheid
6	Maand	Windsnelheid	Maand	NH4 0 km	Chlorofyl 2 km	Maand
7	Windsnelheid	Chlorofyl 10 km	Chlorofyl 20 km	Chlorofyl 20 km	NH4 2 km	NH4 6 km
8	pH 10 km	pH 10 km	Chlorofyl 2 km	Chlorofyl 2 km	Windrichting	pH 6 km
9	Phaeocystis	Variatie wind	Chlorofyl 10 km	pH 10 km	Maand	Variatie wind
10	Variatie wind	Phaeocystis	pH 20 km	Maand	Windsnelheid	pH 10 km
11	Afstand kust	Afstand kust	Phaeocystis	Windsnelheid	pH - 10 km	Afstand kust
12			pH 0 km	NH4 2 km	Chlorofyl 10 km	
13			pH 10 km	pH 0 km	Variatie wind	
14			pH 2 km	Variatie wind	Afstand kust	
15			NH4 2 km	Chlorofyl 10 km		
16			Afstand kust	Afstand kust		
17			Variatie wind			

Type parameter	Parameter	Terschelling	Vlieland	Zwanenwater	Kennemerland	Meyendel	Voornes Duin
Tijd	Jaar						
	Maand						
Ruimtelijk	Afstand tot kust						
Meteo	Windrichting						
	Windsnelheid						
	Variabiliteit wind						
	Temperatuur						
Chemisch	NH4						
	pH						
Biologisch	Chlorofyl						
	Phaeocystis						

% Toename van MSE



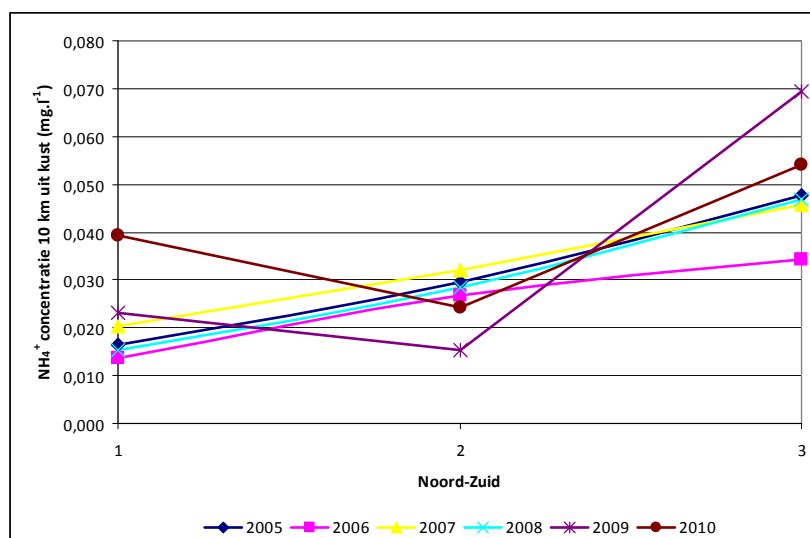
Tabel B.6. a) De rangschikking van meest naar minst invloedrijke parameters per MAN-locatie. b) Toename van de mean squared error (MSE) als uit de analyse de betreffende parameter wordt weggelaten.

Hoewel de statistische methode dus vrij goed het verschil OPS-MAN kan modelleren, kan er op basis van Tabel B.6 niet eenduidig één parameter aangewezen worden die sterk verband houdt met dit verschil en die daarmee de modelleerfout kan verklaren. Veel parameters spelen een rol, waarbij er ook tussen de locaties (kleine) verschillen zijn. Het verschil tussen MAN-metingen en OPS-modellering blijkt in de eerste plaats sterk jaarafhankelijk te zijn. De invloed van het jaar wijst op het belang van andere parameters en daarmee

andere processen dan hier beschouwd, bijvoorbeeld mogelijke invloeden van de zeestroming of van de interactie tussen zee en meteorologie. Er zijn ook fluctuaties gedurende het jaar, die voornamelijk tot uitdrukking komen in de temperatuur. Windrichting, NH_4^+ -concentratie en de chlorofyl-a-concentratie zijn ook relatief belangrijke verklarende variabelen.

Zoals aan het begin van deze paragraaf is gesteld, wordt er gezocht naar een bronbestand voor ammoniak uit de zee dat 1) door de jaren heen vrij constant is en 2) hetzelfde ruimtelijke patroon heeft als het verschil tussen OPS en MAN. Duidelijk is dat de belangrijkste factor, het jaar, geen zinnige bijdrage kan leveren aan zo'n bronbestand. Verder variëren de meeste parameters te veel willekeurig tussen maanden en jaren om er een generieke maat voor ammoniakemissies uit af te kunnen leiden. De basis voor een statistisch emissiemodel is daarmee ronduit zwak. Alleen van chlorofyl-a en in mindere mate van de NH_4^+ -concentratie kan een generiek ruimtelijke patroon worden vastgesteld dat mogelijk redelijk constant is door de jaren heen. Op die mogelijkheid gaan we nu verder in.

Figuur B.8 toont het ruimtelijke verspreidingspatroon van de concentratie van NH_4^+ in zeewater voor de jaren 2005-2010, dit op basis van de metingen van Rijkswaterstaat. Voor de noord-zuidlijn zijn de NH_4^+ -concentraties op tien kilometer uit de kust (Terschelling en Noordwijk) en zes kilometer uit de kust (Schouwen) gebruikt. Dit omdat voor deze afstand de meest data beschikbaar waren. Te zien is dat voor de jaren 2005-2008 van noord naar zuid in de Noordzee een stijgende NH_4^+ -concentratie is waargenomen. Voor de jaren 2009-2010 is de concentratie daarentegen zowel in het noorden als zuiden van de Noordzee relatief hoog, terwijl die in het midden van het land relatief laag is. Dit patroon voor 2009-2010 lijkt het meest op de gehanteerde ruimtelijke verdeling in de Notitie Duinenbijtelling. Als basis voor een bronbestand is dit echter ontoereikend, enerzijds omdat de variatie groot is tussen de verschillende jaren onderling, anderzijds omdat er nauwelijks een ruimtelijke detaillering is met slechts drie clusters van locaties.

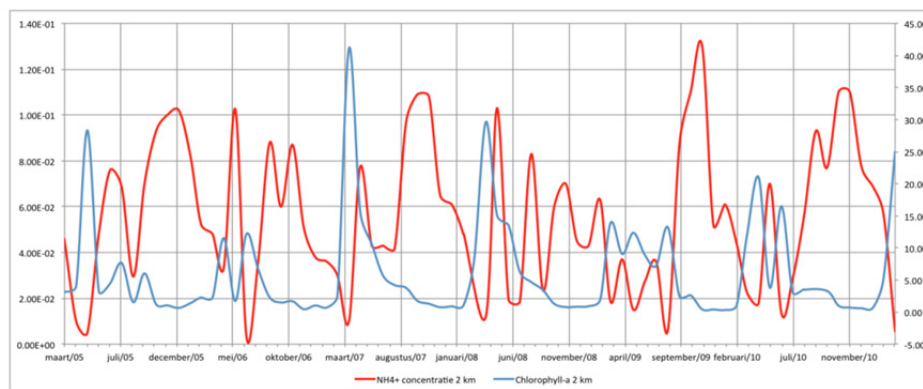


Figuur B.8. Verloop van de concentratie NH_4^+ van noord naar zuid in de Nederlandse Noordzee voor de jaren 2005-2010.

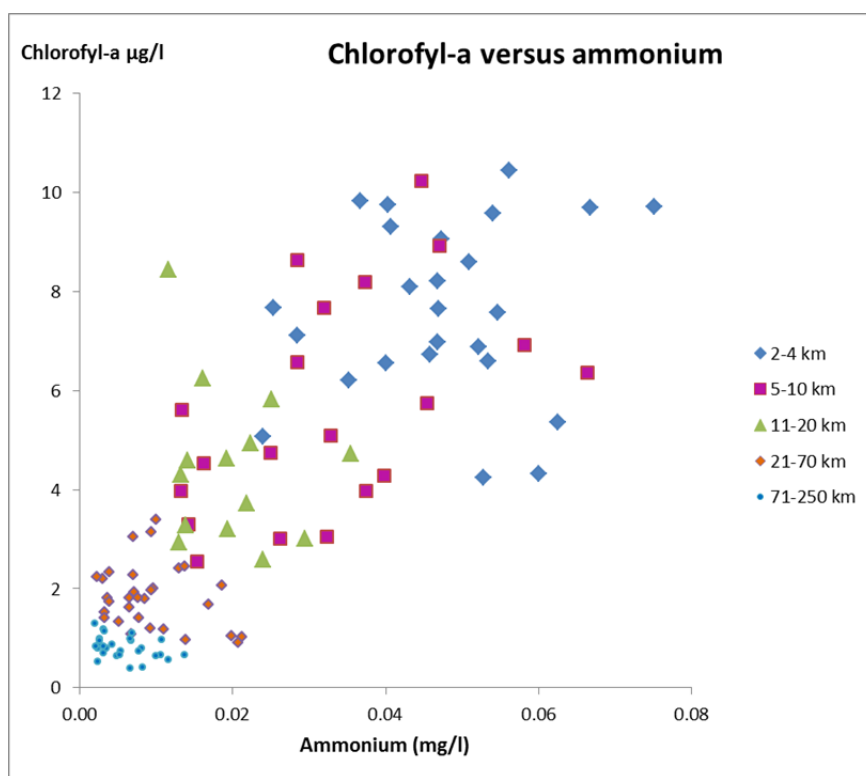
Hoewel uit de statistische test blijkt dat de NH_4^+ -concentratie een iets betere schatter is voor de hoeveelheid emissie uit zee dan chlorofyl-a, staat daar

tegenover dat van chlorofyl-a een veel gedetailleerder ruimtelijk beeld beschikbaar is, waarover verderop meer. Het loont de moeite om de relatie te bestuderen tussen NH_4^+ en chlorofyl-a, dit vanwege hun zeer directe verband met de belangrijkste emissieprocessen van ammoniak: verdamping, verstuiwing en algenbloei. Wat de situatie namelijk complex maakt, is dat de concentraties van chlorofyl-a en van NH_4^+ in het zeewater elkaar onderling blijken te beïnvloeden.

Figuur B.9 geeft het verloop van de concentraties van chlorofyl-a en NH_4^+ in de tijd voor de periode 2005-2011 op de Rijkswaterstaat-locatie Noordwijk, twee kilometer uit de kust. Uit de figuur is af te lezen dat er in de tijd een negatief verband bestaat tussen deze twee parameters: de NH_4^+ -concentratie is laag bij een hoge algenconcentratie en hoog bij een lage algenconcentratie. Dit is uit te leggen als een sequentieel proces: naarmate de concentratie NH_4^+ stijgt, kunnen algen tot bloei komen. Bij volle bloei nemen die veel NH_4^+ op uit het zeewater, waardoor deze concentratie juist snel daalt. Als de algen later sterven, komt er weer NH_4^+ vrij. Men mag daarmee stellen dat de concentraties chlorofyl-a en NH_4^+ nauw verband met elkaar houden. Waar veel NH_4^+ aanwezig is, zal te zijner tijd veel algengroei kunnen plaatsvinden. Jaargemiddeld is de concentratie chlorofyl-a dan ook evenredig aan die van NH_4^+ , waarbij de invloed van de afstand tot de kust bij beide goed vergelijkbaar is (Figuur B.10).



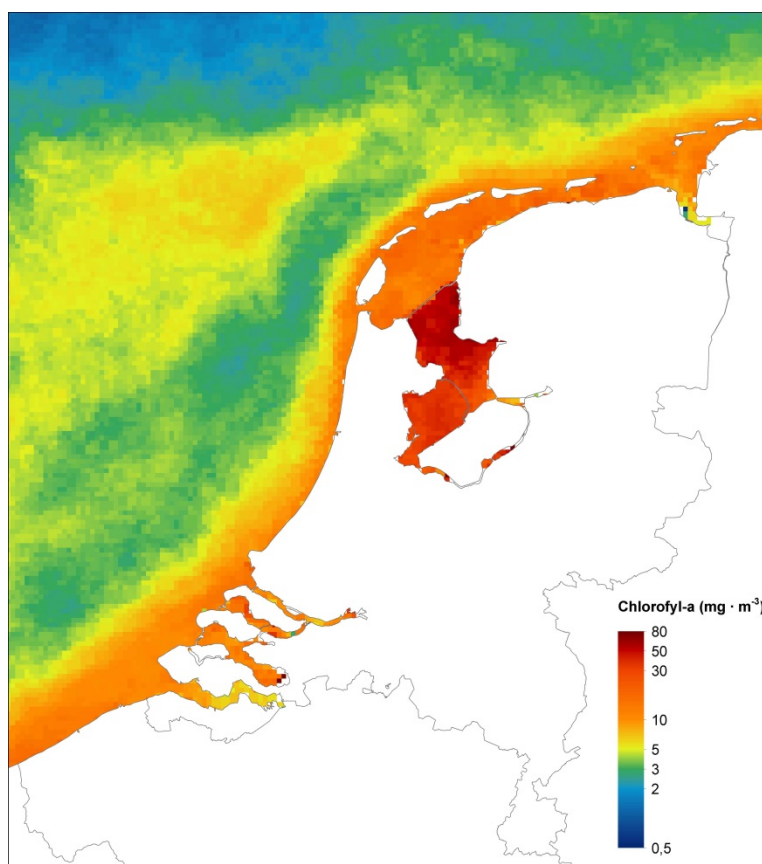
Figuur B.9. Het verloop van de chlorofyl-a-concentratie en de NH_4^+ -concentratie in de tijd voor de periode 2005-2011 op de Rijkswaterstaat-locatie Noordwijk, twee kilometer uit de kust.



Figuur B.10. De jaargemiddelde chlorofyl-a concentratie als functie van de jaargemiddelde NH_4^+ -concentratie, afhankelijk van de afstand tot de kust voor de periode 2005-2011 op de Rijkswaterstaat-locaties Walcheren, Goeree, Noordwijk, Terschelling en Rottumerplaat. Drie uitbijters op drie kilometer van Rottumerplaat vallen buiten de begrenzing van de figuur.

13 Bijlage 6 – Satellietbeelden van chlorofyl-a

Het IVM (Instituut voor Milieuvraagstukken, Vrije Universiteit Amsterdam) heeft in het kader van het REVAMP-project (Regional Validation of MERIS Chlorofyl-a Products) overzichtskaarten gemaakt van de chlorofyl-a-concentratie in de Noordzee met behulp van remote sensing. REVAMP maakt daarbij gebruik van de 'MEdium Resolution Imaging Spectrometer' (MERIS), die een van de sensoren is van ESA's 'Environmental satellite' (Peters *et al.*, 2005; Van der Woerd en Pasterkamp, 2008). In de huidige studie is van de resultaten uit het REVAMP-project gebruikgemaakt. Hiertoe is de kaart van mediane chlorofyl-a-concentraties in de Noordzee in 2003 omgezet van een GIS-bestand naar een OPS-emissiebronbestand. Het jaar 2003 is gekozen omdat in dat jaar relatief veel onbewolkte dagen voorkwamen en dus veel data beschikbaar waren. Uit vergelijking met andere jaren blijkt dat het ruimtelijk patroon door de jaren heen niet veel verschilt, alleen de absolute waarden in chlorofyl-a-concentraties (Van der Woerd, persoonlijke communicatie). Aangezien deze studie alleen gebruikmaakt van de ruimtelijke verdeling, is de keuze voor een bepaald jaar hier niet belangrijk; 2003 wordt representatief geacht voor de langjarige ruimtelijke verdeling. Het gebruikte kaartbeeld is weergegeven in Figuur B.11.



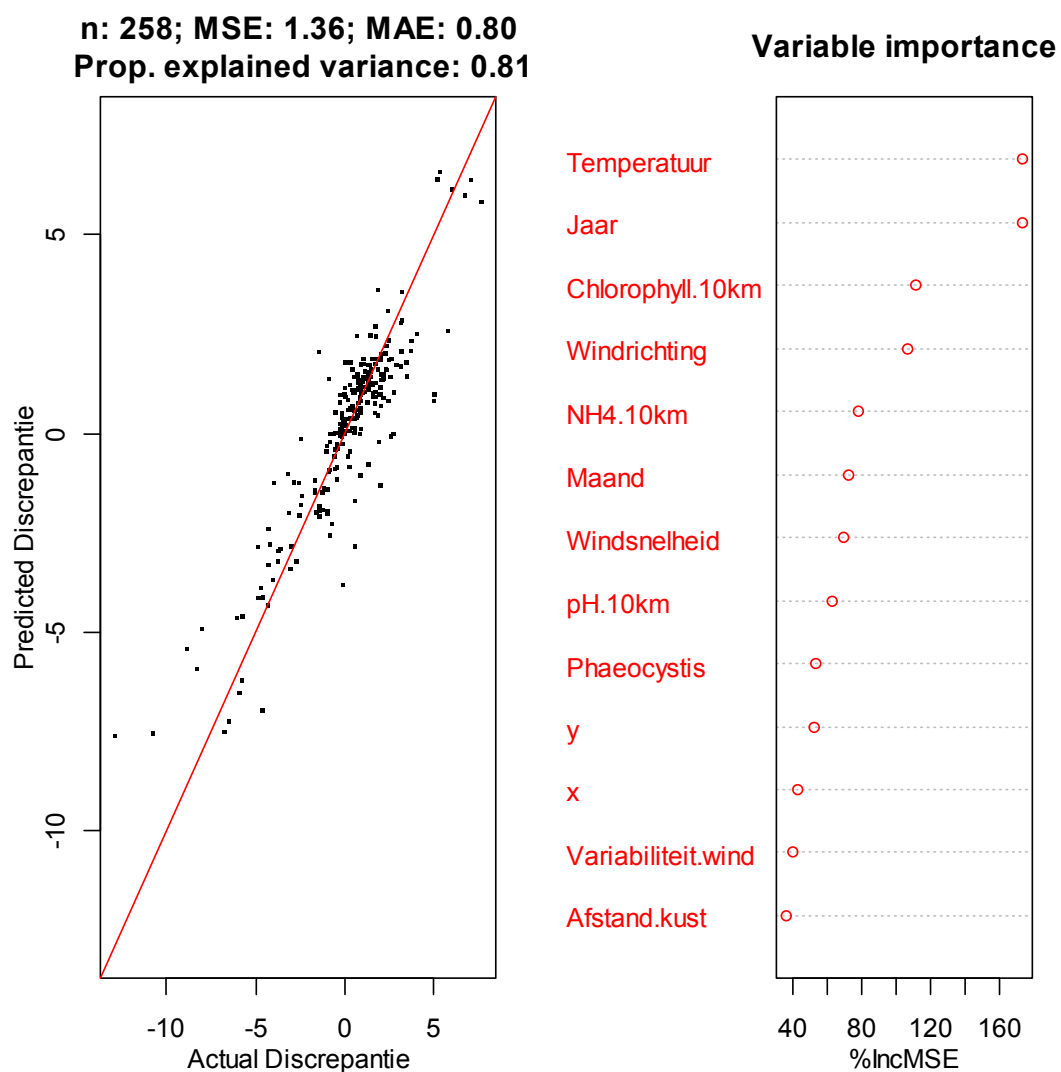
Figuur B.11. Kaart met de mediane chlorofyl-a-concentratie voor het jaar 2003, gebruikt als basis voor de ruimtelijke differentiatie van de ammoniakbron uit zee (Peters *et al.*, 2005; Van der Woerd en Pasterkamp, 2008).

14 Bijlage 7 – Uitkomsten Random Forest-analyse per MAN-gebied

De 'random forest'-techniek (Breiman, 2001) is een classificatietechniek waarbij een groot aantal classificatiebomen wordt gegenereerd, die vervolgens samengevoegd worden om de finale classificatie te berekenen. Elke classificatieboom wordt gegenereerd op basis van een deel (X_i) van de originele dataset (X). De beslissingsregels die de knopen splitsen, maken gebruik van een subset van m onafhankelijke variabelen (hier dus de milieufactoren uit Tabel B.2), waaruit de beste wordt geselecteerd. Dit statistische model geeft hiermee op basis van milieufactoren een verwachtingswaarde voor het verschil tussen model en meting.

De onderstaande figuur B.12 geeft als voorbeeld een uitdraai van de 'random forest'-analyse voor Terschelling. In rood zijn de parameters aangeduid waarvoor gegevens beschikbaar waren. De figuur links geeft de verklaarde variantie in het 'duinengat' (verschil tussen gemeten en berekende concentraties) op basis van deze set parameters (n = aantal metingen, MSE = mean square error, MAE = mean adjusted error).

De analyse is steeds herhaald, waarbij alle parameters een voor een zijn weggelaten. De figuur rechts geeft aan in hoeverre de MSE van de verklaarde variantie zou toenemen als de betreffende parameter in de analyse buiten beschouwing wordt gelaten. Weglating van de hoogst genoteerde parameter zorgt voor de hoogste percentuele toename van de MSE. Deze parameter heeft dus de hoogste bijdrage in de totale verklaarde variantie.



Figuur B.12. Een uitdraai van de 'random forest'-analyse voor Terschelling



.....

H. Noordijk, A.Hollander, F. Sauter, W.A.J. Van Pul

.....

RIVM Rapport 680030001/2014

Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

juni 2014

De zorg voor morgen begint vandaag