

De betekenis van organische stikstof- verbindingen voor de stikstofdepositie in Nederland

Achtergrondstudies

De betekenis van organische stikstofverbindingen voor de stikstofdepositie in Nederland

Ed Buijsman



De betekenis van organische stikstofverbindingen voor de stikstofdepositie in Nederland

© Planbureau voor de Leefomgeving (PBL)

Den Haag/Bilthoven, 2010

PBL-publicatienummer 500037014

Contact: ed.buijsman@pbl.nl

Dit onderzoek werd uitgevoerd in het kader van project M500037, Evaluatie Nationaal Luchtbeleid.

U kunt de publicatie downloaden of bestellen via de website www.pbl.nl, of opvragen via reports@pbl.nl onder vermelding van het PBL-publicatienummer en uw postadres.

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: Planbureau voor de Leefomgeving, de titel van de publicatie en het jaartal.

Het Planbureau voor de Leefomgeving is het nationale instituut voor strategische beleidsanalyses op het gebied van milieu, natuur en ruimte. Het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL) draagt bij aan de kwaliteit van de politiek-bestuurlijke afweging door het verrichten van verkenningen, analyses en evaluaties waarbij een integrale benadering vooropstaat. Het PBL is voor alles beleidsgericht. Het verricht zijn onderzoek gevraagd en ongevraagd, onafhankelijk en altijd wetenschappelijk gefundeerd.

Planbureau voor de Leefomgeving

Vestiging Den Haag

Postbus 30314

2500 GH Den Haag

T 070 3288700

F 070 3288799

E: info@pbl.nl

www.pbl.nl

Vestiging Bilthoven

Postbus 303

3720 AH Bilthoven

T 030-2742745

F 030-2744479

Abstract

The deposition of total nitrogen in the Netherlands

Traditionally, the calculation of nitrogen deposition was based on results from measurements of ammonia and nitrate concentrations in precipitation. However, the literature indicates that nitrogen components other than ammonia and nitrate could add non-negligible amounts to wet nitrogen deposition.

The most recent research in the Netherlands on this subject dated back more than twenty years. Therefore, research was carried out in 2006 and 2008 on the occurrence of organic nitrogen compounds in Dutch precipitation. Next to the classical components ammonia and nitrate, the research was directed to total nitrogen, amines, urea and amino acids.

Amino acids and amines were not found; the amount of total nitrogen in precipitation, on average, did not differ significantly from the total of the nitrogen in ammonia and nitrate.

However, in 50 per cent of the cases, we did find urea, and its contribution to wet deposition could average out at 2 per cent. This would bring the maximum contribution of urea to the total nitrogen deposition to 1 per cent. This contribution, for all practical purposes, can be considered negligible.

Main conclusions of the research are:

- Practically all wet deposition of nitrogen in the Netherlands consists of ammonia and nitrate.
- The contribution of substances other than ammonia or nitrogen oxide derivatives, in the Netherlands, are likely to be negligible.

Keywords: nitrogen, acidification, eutrophication, deposition.

Inhoud

- Abstract 5
- Inhoud 7
- Samenvatting 9
- 1 Inleiding 11
- 2 Organisch stikstof en totaal stikstof 15
 - 2.1 Amines 15
 - 2.2 Amino-zuren en eiwitten 15
 - 2.3 Overige stikstofcomponenten 16
 - 2.4 Analyse op somparameters 16
 - 2.5 Concentraties van somparameters 16
- 3 Materiaal en methoden 19
 - 3.1 Het onderzoek in 2006 19
 - 3.2 Het onderzoek in 2008 20
- 4 Resultaten en discussie 23
 - 4.1 Het onderzoek in 2006 23
 - 4.2 Het onderzoek in 2008 23
 - 4.3 Discussie 24
- 5 Conclusies 27
- Bijlage 1 Analyseresultaten, 2006-2008 28
- Bijlage 2 Analyseresultaten, 1981-1986 29
- Literatuur 32
- Colofon 35

Samenvatting

De berekening van de natte stikstofdepositie is van oudsher gebaseerd op de uitkomsten van metingen van de ammonium- en nitraatconcentraties in de neerslag. De literatuur geeft echter aanwijzingen dat andere stikstofcomponenten dan ammonium en nitraat een niet verwaarloosbare bijdrage aan de natte stikstofdepositie zouden kunnen leveren.

Het laatste onderzoek in Nederland op dit gebied dateert van meer dan twintig jaar geleden. Daarom is in 2006 en 2008 een onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van organische stikstofverbindingen in de Nederlandse neerslag. Het onderzoek heeft zich, naast aandacht voor de klassieke componenten ammonium en nitraat, gericht op totaal stikstof, amines, ureum en aminozuren.

Aminozuren en amines konden in neerslag niet worden aangetoond. De hoeveelheid totaal stikstof in de neerslag week gemiddeld niet significant af van de som van het stikstof in ammonium en nitraat. In de helft van de gevallen werd echter wel ureum gevonden. De bijdrage van ureum aan de natte depositie zou gemiddeld ongeveer 2 procent kunnen bedragen. De bijdrage van ureum aan de totale stikstofdepositie zou dan maximaal 1 procent kunnen zijn. Dit is voor praktische doeleinden een vrijwel verwaarloosbare bijdrage.

De conclusies van het onderzoek zijn:

- De natte depositie van stikstof in Nederland vindt vrijwel geheel plaats in de vorm van ammonium en nitraat.
- De bijdrage van andere dan van ammoniak en stikstofoxiden afgeleide stoffen aan de totale stikstofdepositie is in Nederland waarschijnlijk verwaarloosbaar.

Inleiding

De overmatige depositie van stikstof (N) wordt als een milieuprobleem op mondiale schaal gezien (Galloway et al. 2003; Gruber & Galloway 2008; Kayser 2001). De atmosferische depositie van stikstof draagt bij aan milieuproblemen als verzuring en vermisting (De Haan et al. 2008; PBL 2008). De stikstofdepositie bestaat uit de som van de depositie van geoxideerde stikstofverbindingen, gewoonlijk aangeduid met NO_x , en die van gereduceerde stikstofverbindingen, aangeduid met NH_x . Berekeningen leren dat 30 procent van de stikstofdepositie in Nederland afkomstig is van geoxideerd stikstof en 70 procent van gereduceerd stikstof (figuur 1.1). De depositie is voor een derde in de vorm van natte depositie en voor twee derde in de vorm van droge depositie. De depositie in Nederland bestaat voor 70 procent uit gereduceerd stikstof. De Nederlandse landbouw levert de grootste bijdrage, namelijk 50 procent (MNC, 2009). Slechts 30 procent van de stikstofdepositie in Nederland komt uit het buitenland.

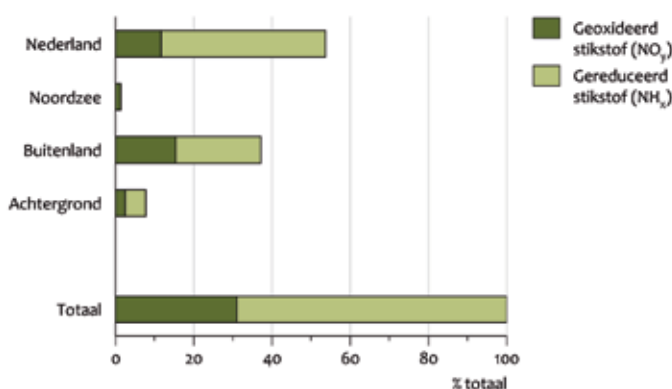
De landelijk gemiddelde stikstofdepositie bedroeg in 2007 $1.900 \text{ mol N} \cdot \text{ha}^{-1}$. Regionaal kunnen er flinke verschillen optreden. De depositie is 1.000 mol lager dan in de jaren tachtig. Vanaf 1994 daalde de stikstofdepositie geleidelijk naar 1.900 mol per hectare in 2003. Vanaf 2003 ligt de depositie rond deze waarde. Kleine jaarlijkse variaties ontstaan vooral door verschillen in weersomstandigheden. Voor de effecten van de stikstofdepositie is het vooral van belang om te kijken naar het zogeheten kritische niveau, dat is het niveau waar

beneden de stikstofdepositie volgens de huidige wetenschappelijke kennis geen blijvende schade aan een ecosysteem toebrengt. Dan blijkt dat het depositieniveau vooral in ecosystemen op arme zandgronden nog op grote schaal (ver) boven de kritische waarde ligt (figuur 1.2). Veelal gaat het om gebieden met een lokaal hoge ammoniakemissie.

De depositie van geoxideerde stikstofverbindingen (NO_x) kent bijdragen van stikstofmonoxide (NO), stikstofdioxide (NO_2) en nitraataerosol (NO_3^-) in lucht en van nitraat (NO_3^-) in neerslag. De depositie van gereduceerde stikstofverbindingen (NH_x) bestaat uit bijdragen van ammoniak (NH_3) en ammoniumaerosol (NH_4^+) in lucht en van ammonium (NH_4^+) in neerslag. Andere stikstofhoudende stoffen zijn niet in de hiervoor gepresenteerde uitkomsten van berekeningen verdisconteerd. Wel is al lang bekend dat er andere stikstofverbindingen in de atmosfeer kunnen voorkomen. Het gaat bijvoorbeeld om: amines, peroxyacetylnitrat (PAN), distikstofoxide (N_2O , lachgas), nitroverbindingen, N-nitrosamines, salpeterigzuur, ureum [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], methylcyanide (CH_3CN), alkylnitraten (RONO_2), aminozuren en eiwitten.

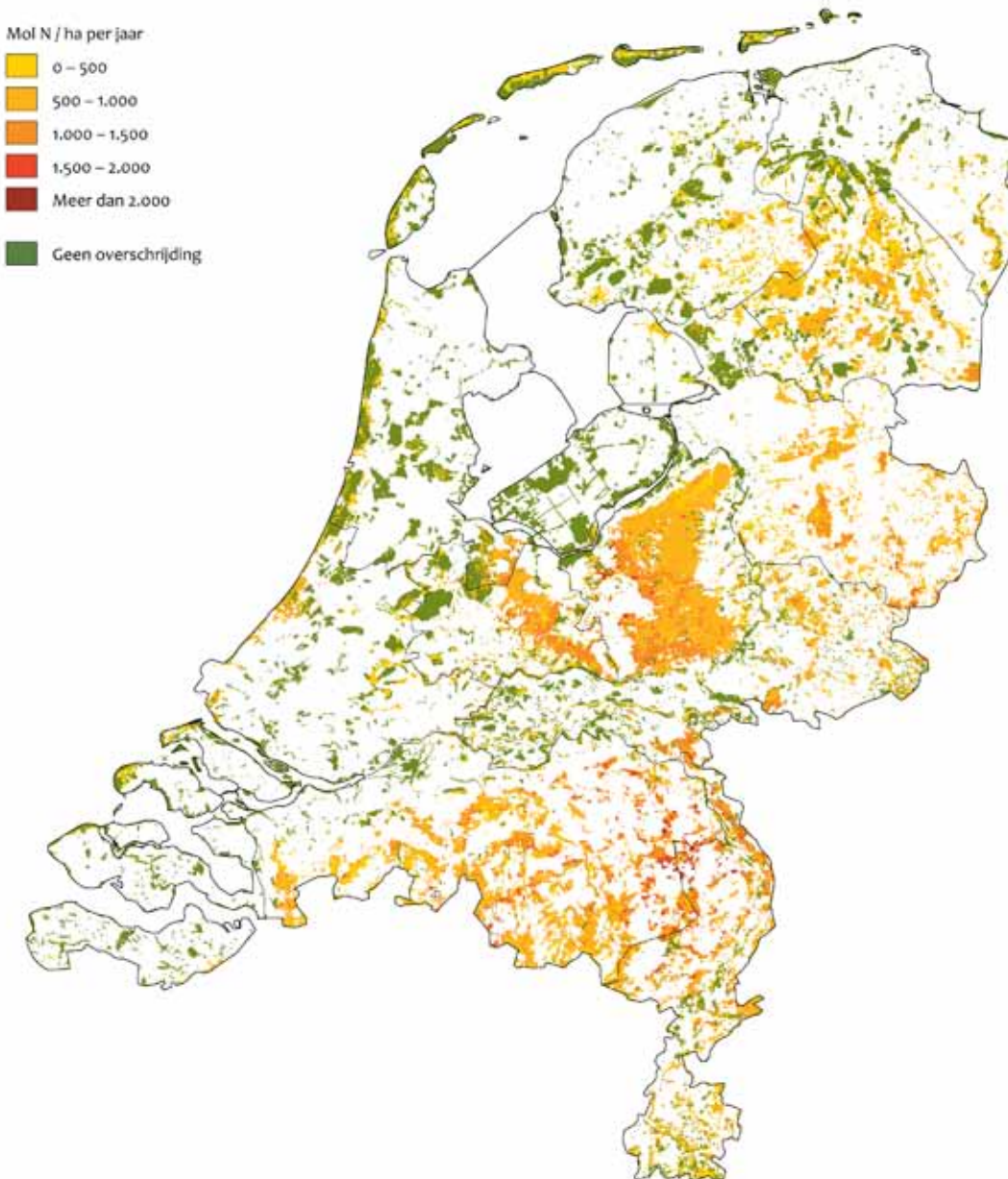
De literatuur verschaft enige informatie over de bijdrage van een aantal van deze stikstofverbindingen aan de (natte) depositie. Al in de begintijd van het neerslagonderzoek, dat wil zeggen in de tweede helft van de negentiende en in het begin van de twintigste eeuw, was organisch gebonden stikstof een

Herkomst vermestende depositie, 2007



Bron: MNC (2009)

Figuur 1.1



Bron: CLO (2010)

vaak onderzochte component. Gewoonlijk werd dit gepresenteerd onder de noemer 'albuminoid nitrogen', waarbij 'albuminoid' duidt op een eiwitachtige inbedding (Miller 1905; Russell & Richards 1919; Smith 1872). Het ging om een bijdrage die kon oplopen tot 25 procent van de totale (natte) stikstofdepositie. De analyseresultaten zijn echter onzeker, omdat de analyse van stikstofverbindingen op het lage niveau waarop ze in neerslag voorkomen, lastig is (Buijsman 2009; Cornell et al. 2003). In Nederland onderzocht Leeftang in de jaren dertig van de twintigste eeuw neerslag op het voorkomen van het 'albuminoid ammonium'. Gemiddeld 20 procent van het ammonium zou in deze vorm aanwezig zijn geweest (Leeftang 1938). In de jaren tachtig is een onderzoek naar

totaal stikstof uitgevoerd in het toenmalige Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling. Over een periode van drie jaar bedroeg de gemiddelde bijdrage van organisch gebonden stikstof (bepaald als 'N Kjeldahl'; zie ook 2.4) in de neerslag 10 procent (zie ook bijlage 2).

De in het algemeen lage concentraties die in het verleden zijn gevonden, hebben er waarschijnlijk aan bijgedragen dat de grootte van het organisch gebonden stikstof – vaak aangeduid met 'organisch stikstof' – op de achtergrond raakte. De laatste vijftien jaar is er echter weer interesse in het voorkomen van deze vormen van stikstof in de atmosfeer. Een voorbeeld is het onderzoek van Cornell et al. (2003). Zij

schatten op basis van metingen dat 30 procent van de stikstof in neerslag in Europa afkomstig zou zijn van opgelost organisch stikstof (Dissolved Organic Nitrogen, DON). Ook in meer afgelegen gebieden zou de bijdrage van DON aan de stikstofdepositie aanzienlijk zijn (Cornell et al. 1995).

Een onderzoek uit 1993 biedt een aanknopingspunt voor een beoordeling van de Nederlandse situatie (Rendell et al. 1993). Dit onderzoek leerde dat de concentratie van opgelost organisch stikstof in neerslag in het zuidelijk deel van de Noordzee $6,3 \mu\text{mol.l}^{-1}$ bedroeg. Deze hoeveelheid kan als uitgangspunt worden genomen om een eersteordeschatting te maken van de bijdrage aan de totale stikstofdepositie in Nederland. De concentratie van stikstof in de vorm van nitraat in de neerslag in Nederland bedraagt (gemiddeld) ongeveer $40 \mu\text{mol.l}^{-1}$; ammonium draagt (gemiddeld) ongeveer $70 \mu\text{mol.l}^{-1}$ bij (Stolk 2001). De bijdrage van DON – bij een niveau van $6 \mu\text{mol.l}^{-1}$ – aan het stikstofgehalte in neerslag zou dan ongeveer 6 procent bedragen. De natte depositie draagt in Nederland voor een derde bij aan de totale stikstofdepositie (PBL 2008). Dit betekent dat de bijdrage van DON aan de totale stikstofdepositie 1 tot 2 procent zou zijn. Bij een gemiddelde depositie van $2.200 \text{ mol N.ha}^{-1}$ zou dit dan een geringe, aanvullende bijdrage van 25 tot 50 mol betekenen.

Een belangrijke vraag in deze context is of het stikstof dat in andere vorm dan nitraat en ammonium aan ecosystemen wordt toegevoerd, een verzurende of vermestende werking heeft. Dat wil zeggen: is het in een vorm die voor planten en organismen opneembaar is of kan het in korte tijd worden omgezet in opneembare stikstofverbindingen? Er zijn aanwijzingen dat dit soms het geval is. Zo blijkt organisch gebonden stikstof de productiviteit van mariene bacteriën en fytoplankton in kustwateren te bevorderen (Seitzinger & Sanders 1999). Iets soortgelijks is waargenomen in terrestrische ecosystemen, hoewel het mechanisme nog niet volledig is begrepen (Lipson & Näsholm 2001). Hierbij wordt meestal gewezen op aminozuren als de (potentiële) bron van het organische stikstof. De overheersende opinie is dat er vaak een (aanzienlijke) voorraad van organisch gebonden stikstof in ecosystemen aanwezig is. Onduidelijkheid is er over de biologische beschikbaarheid (Jones et al. 2005).

Het toenmalige Milieu- en Natuurplanbureau (MNP) besloot in 2006 om een beperkt onderzoek naar het voorkomen van ‘ander’ stikstof uit te voeren. Met ‘ander’ wordt hier bedoeld stikstof anders dan in de vorm van ammonium of nitraat. Dit rapport bespreekt en evalueert de uitkomsten van dit onderzoek.

De resultaten van het onderzoek zullen worden besproken in de context van de volgende vraag: *hoeveel dragen andere vormen van stikstof dan ammonium en nitraat bij aan de (natte) depositie van stikstof?*

2

Organisch stikstof en totaal stikstof

Organisch gebonden stikstof - soms ook aangeduid met 'organisch stikstof' - ... waar gaat het eigenlijk om? Het onderzoek dat is gedaan naar het voorkomen van andere vormen van stikstof dan ammonium en nitraat, levert in dit opzicht geen consistent beeld op. Het onderzoeksveld is rijk aan onduidelijke of breed gedefinieerde termen, waardoor het niet altijd even duidelijk is wat nu eigenlijk wordt of is gemeten. Daar komt nog bij dat de onzekerheid niet alleen in kwalitatieve (wat), maar ook in kwantitatieve zin (hoeveel) geldt. En dit komt dan weer, omdat de toegepaste analysemethoden alle hun voor- en nadelen kennen. Dit hoofdstuk geeft informatie over de belangrijkste groepen van stikstofverbindingen en, zo mogelijk, over gemeten concentraties. Overzichtswerken over het voorkomen van organisch gebonden stikstof in neerslag en lucht zijn gepresenteerd door Neff et al. (2002) en Cornell et al. (2003).

2.1 Amines

Amines zijn van ammoniak (NH_3) afgeleide organische stoffen. Amines komen in de atmosfeer bij een aantal industriële activiteiten, door wegverkeer, vuilverbranding en bij veehouderij (Filipy et al. 2006; Grönberg et al. 1992; Hutchinson et al. 1983). De schaarse metingen duiden erop dat de concentraties boven land waarschijnlijk hoger zijn dan boven zee. Grönberg et al. (1993) vonden in het zuiden van Zweden luchtconcentraties van 160 tot 3.000 pmol N.m⁻³. De belangrijkste bijdragen (20 tot 50 procent) kwamen van methylamine (CH_3NH_2) en trimethylamine [$(\text{CH}_3)_3\text{N}$], met kleinere bijdragen van dimethylamine [$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$] en diethylamine [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$]. Een zeer beperkt aantal metingen in neerslag gaf een totaal aan amineconcentraties van 30 tot 540 nmol N.l⁻¹.¹ Ook hier leverden methylamine en trimethylamine de belangrijkste bijdragen. Van Neste et al. (1987) onderzochten in kustgebieden de lucht op het voorkomen van amines. Zij vonden methylamine (11 pmol.m⁻³), dimethylamine (93 pmol.m⁻³) en trimethylamine (30 pmol.m⁻³).

Gorzelksa et al. (1992) onderzochten neerslag in Charlottesville, Virginia, Verenigde Staten. Het totaal aan amines bedroeg van 10 tot enkele honderden nmol N.l⁻¹ voor individuele neerslagperiodes. Meest voorkomend waren methylamine

en ethanolamine ($\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Deze hoeveelheden waren echter gering in vergelijking met de concentraties van anorganisch stikstof. Gorzelksa et al. onderzochten de neerslag ook op het voorkomen van aminozuren (zie verder 2.2).

Metingen in de nabijheid van een melkveehouderij gaven aanzienlijke luchtconcentraties (enkele honderden $\mu\text{g.m}^{-3}$) van een aantal amines te zien. Daarnaast kwam pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) in concentraties in dezelfde orde van grootte voor (Raubaud et al. 2003). Schade en Crutzen (1995) daarentegen, stelden in de nabijheid van veehouderijen alleen methylamines in meetbare concentraties vast. Overigens is volgens deze laatste auteurs de bijdrage van (antropogene) methylamines aan de totale stikstofemissie gering, namelijk minder dan 1 procent. De grootste bijdrage zou komen van trimethylamine.

2.2 Aminozuren en eiwitten

Aminozuren en eiwitten zijn bouwstenen van planten en dieren. Bij de afbraak ervan kunnen de bouwstenen weer vrijkomen en zo onder andere in de atmosfeer terecht komen. Daarnaast kunnen planten in omstandigheden met een overmatig stikstofaanbod overgaan tot uitscheiding van aminozuren met verhoudingsgewijs veel stikstof, zoals arginine.

Het onderzoek naar stikstof in de atmosfeer in de vorm van aminozuren en eiwitten kent een lange geschiedenis. Veelal berustte de bepaling van deze grootheid op analyse met de Kjeldahl-methode. Wel is het zo dat met de Kjeldahl-methode in principe meer wordt bepaald dan stikstof dat is gebonden in aminozuren en eiwitten. De Kjeldahl-methode wordt uitvoeriger besproken in paragraaf 2.4.

Er is een omvangrijke literatuur op het gebied van albuminoïde stikstof, die al begint rond 1850 (Smith 1872). In de jaren vijftig tot en met tachtig van de twintigste eeuw was er sporadisch onderzoek naar het voorkomen van aminozuren in neerslag en aerosolen (Eriksson 1952; Fonselius 1954; Mopper & Zika 1987; Munczak 1960; Sidel 1967). Recente metingen op de Stille Oceaan hebben uitgewezen dat aminozuren in concentraties van enkele pmol N.m⁻³ kunnen voorkomen in lucht (Matsumoto & Uematsu 2005). Gorzelksa et al. (1992) onderzochten de neerslag in Charlottesville op het voorkomen van aminozuren. Aminozuren kwamen, gesommeerd, voor in con-

¹ Met mol wordt bedoeld mol N, tenzij uitdrukkelijk anders vermeld.

concentraties van 10 tot enkele duizenden nmol N.l⁻¹. De meest voorkomende aminozuren waren glutamine, glutaminezuur en serine. Arginine bleek regelmatig in verhoudingsgewijs hoge concentraties voor te kunnen komen. Er was slechts op incidentele basis een niet verwaarloosbare bijdrage aan het stikstofgehalte van de neerslag.

Mace et al. (2003a) rapporteren over stikstof in de vorm van aminozuren in lucht op een kustlocatie in Turkije. De concentratie in aerosolen was 0,37 nmol N.m⁻³, dat is 0,44 procent van het anorganische stikstof. Mace et al. (2003b) rapporteren over een soortgelijk (beperkt) onderzoek in Nieuw-Zeeland. Aminozuren kwamen in neerslag voor in concentraties van 1 tot 9 µmol N.l⁻¹; daarmee namen aminozuren ruim 50 procent van het organische stikstof voor hun rekening. Op het totaal aan stikstof was de bijdrage 10 procent. In aerosolvorm kwamen aminozuren op een laag niveau voor; de bijdrage aan het organische stikstof was 3 procent en aan het totaal aan stikstof minder dan 1 procent.

2.3 Overige stikstofcomponenten

Naast de hiervoor genoemde groepen van stikstofverbindingen is er nog een heel scala aan stikstofhoudende stoffen die in de literatuur worden genoemd. Hiertoe behoren ureum [CO(NH₂)₂], alkyl en andere nitraten (RONO₂), peroxyacteylnitrat (PAN, CH₃CO-OO-NO₂), methylcyanide (CH₃CN) en heterocyclische verbindingen.

Er is echter weinig onderzoek gedaan naar het voorkomen van deze stoffen in lucht en neerslag. Volgens Mace et al. (2003a) bedroeg de gemiddelde ureumconcentratie in neerslag op een kustlocatie in Turkije 1,6 µmol N.l⁻¹, dat is 2 procent van het anorganische stikstof. De concentratie in aerosolen was 0,11 nmol N.m⁻³, dat is 0,12 procent van het anorganische stikstof. In een soortgelijk (beperkt) onderzoek in Nieuw-Zeeland kon volgens Mace et al. (2003b) ureum in neerslag niet worden aangetoond. In aerosolvorm bedroeg de gemiddelde ureumconcentratie 0,9 nmol N.m⁻³; dit was 24 procent van het organische stikstof en 5 procent van het totaal stikstof.

2.4 Analyse op somparameters

Veel onderzoek van andere vormen van stikstof dan ammonium en nitraat is gericht op het bepalen van zogeheten somparameters. Dat wil zeggen dat er geen onderzoek wordt verricht naar individuele stikstofhoudende stoffen, maar naar grootheden (somparameters) die staan voor een verzameling van stoffen. De bijdrage van stikstof anders dan in de vorm van ammonium en nitraat wordt dan afgeleid door de bijdragen van ammonium of nitraat af te trekken van waarde van de somparameter. De impliciete veronderstelling is hierbij vrijwel altijd dat het om organisch gebonden stikstof gaat. In het vervolg wordt meestal de term 'ander stikstof' gebruikt.

De oudste methode voor de bepaling van een somparameter voor stikstof is de Kjeldahl-methode. Bij de Kjeldahl-bepaling wordt ook aanwezig ammonium meebepaald. Het gehalte aan ander stikstof, in dit geval verondersteld organisch stikstof te zijn, wordt verkregen door de afzonderlijk bepaalde

ammoniumconcentratie af te trekken van het volgens Kjeldahl bepaalde stikstof. De Kjeldahlmethode leent zich in principe voor de bepaling van een groep organische stikstofverbindingen. Deze stoffen worden met zwavelzuur gedestilleerd en omgezet in ammonium. Na toevoegen van een overmaat natriumhydroxide wordt dit omgezet in ammoniak. Door stoomdestillatie wordt de gevormde ammoniak uit het alkalisch medium afgezonderd en in een verdunde zoutzuuroplossing geabsorbeerd en omgezet naar ammoniumchloride. Aan deze oplossing wordt het Nessler-reagens toegevoegd. Dit vormt met ammonium een oranjerood gekleurd jodidecomplex. De kleurintensiteit van de oplossing, gemeten bij een golflengte tussen 400 en 420 nm, is evenredig met het gehalte aan ammoniumionen aanwezig in het geanalyseerde monster.

Met de Kjeldahl-methode wordt niet al het stikstof in aanwezige organische stoffen bepaald. Amines, amides en eiwitten worden nagenoeg volledig geoxideerd. Stikstof dat aanwezig is in meer complexe organische verbindingen daarentegen, wordt onvolledig geoxideerd. Dit geldt onder andere voor azo- en nitroverbindingen en voor pyridine en daarvan afgeleide stoffen. Andere methoden voor de bepaling van totaal stikstof zijn tegenwoordig meer in zwang dan de Kjeldahlmethode (Cornell et al. 2003). Niettemin is de Kjeldahlmethode soms nog goed bruikbaar voor een verkennend onderzoek waarbij een hoge nauwkeurigheid in eerste instantie niet is vereist.

Andere methoden voor de bepaling van totaal of organisch stikstof vallen grofweg uiteen in twee groepen. De eerste groep betreft methoden die organisch gebonden stikstof omzetten in stikstofmonoxide (NO), dat vervolgens met chemoluminescentie of spectrometrie kan worden bepaald. De omzetting van het organisch gebonden stikstof gebeurt door oxidatie bij hoge temperatuur of door katalytische oxidatie (zie bijvoorbeeld Mace & Duse (2002)).

De tweede groep bestaat uit natchemische methoden waarbij organisch gebonden stikstof wordt omgezet in anorganisch gebonden stikstof, meest nitraat. De omzetting gebeurt met krachtige oxidatoren als persulfaat (S₂O₈²⁻, bijvoorbeeld als kaliumpersulfaat, K₂S₂O₈) of waterstofperoxide (H₂O₂) of door fotolyse met ultraviolet (UV) licht. Het organische stikstof wordt berekend als het verschil van het totaal stikstof en de som van de anorganische bestanddelen, nitraat (NO₃⁻) en ammonium (NH₄⁺) met soms ook nitriet (NO₂⁻) er nog bij.

De UV-fotolyse en de katalytische omzetting met persulfaat zijn tegenwoordig de meest toegepaste methoden.

2.5 Concentraties van somparameters

De publicatie van Cornell et al. (2003) geeft onder andere een overzicht van de resultaten van onderzoek na 1980, zoals die zijn verkregen met de hiervoor genoemde 'moderne' methoden (tabel 2.1).

Neff et al. (2002) komen in hun overzichtsartikel op basis van 41 onderzoeken tot een gemiddelde bijdrage van organisch gebonden stikstof van 35 procent in neerslag, waarbij deze

Locatie	Concentratie	Aantal onderzoeken	Opgelost, organisch stikstof
	$\mu\text{mol N.l}^{-1}$		%
<i>Continentaal</i>	21 ± 15	12	36±19
<i>Kustgebieden/eilanden</i>	19 ± 21	24	33±19
<i>Zeegebieden</i>	7 ± 1	3	67, 6 ¹⁾
<i>Gemiddeld over alle data</i>	17 ± 17	39	35±20

¹⁾ De eerste waarde geldt voor neerslag van het noordelijk deel van de Atlantische Oceaan, de tweede voor (de meer vervuilde) neerslag op de Noordzee. Bron: Cornell et al. (2003)

bijdrage voor individuele onderzoeken loopt van 7 tot 80 procent. Keene et al. (2002) vonden in neerslag op een aantal locaties aan de oostkust van de Verenigde Staten een bijdrage van organisch stikstof van 3 tot 8 procent, met de hoogste waarden in het voorjaar en de laagste in de zomer. De auteurs menen dat reguliere monitoringprogramma's de natte depositie van stikstof met 10 tot 20 procent onderschatten. Zij baseren deze uitspraak op de veronderstelling dat de concentraties van ammonium en organisch gebonden stikstof zonder speciale voorzorgen snel afnemen in neerslagmonsters. Dit is in een veel eerder stadium ook al eens geconstateerd (Müller et al. 1982).

Calderón et al. (2007) vonden in Florida, Verenigde Staten, een bijdrage van opgelost organisch gebonden stikstof (de auteurs benoemen het als DON, Dissolved Organic Nitrogen) in de neerslag van 4,7 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$; dit komt overeen met 7 procent van de nattedepositieflux van stikstof. Hetzelfde onderzoek leerde dat organisch stikstof ongeveer 8 procent van de aerosolstikstofconcentratie uitmaakte. Cape et al. (2004) vonden voor meetpunten in Engeland en Schotland een absolute stikstofbijdrage (de auteurs benoemen het als WSON, Water-soluble Organic Nitrogen Compounds) van 2 tot 30 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$, wat correspondeert met 5 tot 33 procent van de natte depositieflux.

Mace et al. (2003a) rapporteren over 'Organic N' in lucht en neerslag op een kustlocatie in Turkije. De gemiddelde concentratie in neerslag bedroeg 15 $\mu\text{mol N.l}^{-1}$, dat is 20 procent van het anorganische stikstof. De concentratie in aerosolen was 29 nmol N.m^{-3} , dat is 34 procent van het anorganische stikstof. Mace et al. (2003b) rapporteren over een soortgelijk (beperkt) onderzoek in Nieuw-Zeeland. Het gehalte aan 'Organic N' in neerslag was 19 procent van het totaal bij concentratieniveaus van 7 tot 30 $\mu\text{mol N.m}^{-3}$ in de vorm van nitraat en van 6 tot 45 $\mu\text{mol N.m}^{-3}$ in de vorm van ammonium. Het gehalte aan 'Organic N' in aerosolvorm was 21 procent van het totaal bij concentratieniveaus van 5 tot 20 $\mu\text{mol N.m}^{-3}$ in de vorm van nitraat en van 1 tot 10 $\mu\text{mol N.m}^{-3}$ in de vorm van ammonium. Nakamura et al. (2006) onderzochten aerosolen in de Stille Oceaan. Zij vonden op basis van een zeer beperkte dataset dat 24 procent (najaar) respectievelijk 10 procent (voorjaar) van het stikstof in organische vorm was. Totale concentraties lagen in de orde van 100 tot 400 nmol N.m^{-3} .

Recentelijk is een onderzoek naar de natte en droge depositie van stikstof aan de Belgische kust uitgevoerd (Bencs et al. 2009). Hierbij bleek de bijdrage van organisch stikstof aan de

natte depositie in het voorjaar 10 en in de zomer 20 procent te bedragen. Vooral als de lucht een continentale oorsprong had, waren de bijdragen van organisch stikstof (zeer) hoog: in het voorjaar gemiddeld 17 en in de zomer 64 procent. De auteurs gaven geen afdoende verklaring voor de gevonden hoge concentraties.

3

Materiaal en methoden

Het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL; bij de aanvang van het onderzoek nog Milieu- en Natuurplanbureau, MNP) besloot in 2006 om een beperkt onderzoek naar het voorkomen van 'ander' stikstof uit te voeren. Met 'ander' wordt hier, zoals in het voorgaande, bedoeld stikstof anders dan in de vorm van ammonium of nitraat.

3.1 Het onderzoek in 2006

3.1.1 Monsternemingstrategie

Het eerste onderzoek vond plaats in 2006 en was gericht op chemisch onderzoek van neerslag. De neerslagmonsters zijn door bemiddeling van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM) verkregen met wet-only samplers van het type Eigenbrodt. De neerslag wordt in deze vangers onder gecontroleerde omstandigheden bewaard (4°C). Het

betreft neerslag van alle op dat moment operationele meetpunten (elf) van het neerslagmeetnet van het RIVM (figuur 3.1). De neerslag werd verzameld en bewaard in polytheenflessen. De monsternemingsduur bedroeg twee weken. Deelmonsters zijn na de monsterneming eerst gekoeld getransporteerd naar het RIVM in Bilthoven en vervolgens van het RIVM naar het Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) in Petten voor de analyse op een aantal stikstofcomponenten.

3.1.2 Analyse

De neerslagmonsters zijn geanalyseerd door het ECN in Petten. Deze monsters werden geanalyseerd op ammonium met continu flow injection en op totaal stikstof volgens de Kjeldahl-methode. De Kjeldahl-bepaling is uitgevoerd volgens NEN-ISO 5663 (NEN 1993). De meetonzekerheid in de analyse-resultaten is afhankelijk van het concentratieniveau en matrix. Tabel 3.1 geeft een overzicht. Gegevens over de nitraatcon-

Locaties voor de monsterneming van neerslag voor chemisch onderzoek

Figuur 3.1



Verklaring van de stationscodes: 131 Vredepeel, 134 Beek, 231 Gilze-Rijen, 235 Huijbergen, 318 Philippine, 434 Rotterdam, 444 De Zilk, 538 Wieringerwerf, 628 De Bilt, 631 Biddinghuizen, 722 Eibergen, 724 Wageningen, 732 Speuld, 929 Valthermond, 934 Kollumerwaard. Bron: Van Elzakker (2001)

concentraties in neerslag werden verstrekt door het Centrum voor Milieumetingen van het RIVM.

3.2 Het onderzoek in 2008

3.2.1 Monsternemingstrategie

Het tweede onderzoek is in 2008 in twee fases uitgevoerd en betrof opnieuw neerslag. De neerslag werd verzameld met dezelfde wet-only vangers als in het eerdere onderzoek. Procedures waren eveneens identiek aan die in het eerdere onderzoek. De eerste fase van dit tweede onderzoek omvatte vijf tweeweekse periodes en elf meetpunten. Dit deel van het onderzoek kende een korte doorlooptijd en een landsdek-kende aanpak. De resultaten van de eerste fase zijn gebruikt bij de keuze van de meetpunten voor de tweede fase. De tweede fase kende een langere doorlooptijd, maar een beperkter aantal meetpunten, namelijk veertien tweeweekse periodes en vier meetpunten.

Analyse

De monsters zijn door het Centrum voor Milieumetingen van het RIVM geanalyseerd op totaal stikstof. Daarnaast stelde het laboratorium gegevens over de ammonium- en nitraat-concentraties ter beschikking.

De bepaling van ammonium was gebaseerd op een gemodificeerde Berthelotreactie. Hierbij wordt ammoniak gechlореerd tot monochlooramine dat vervolgens reageert met salicylaat tot 5-aminosalicylaat. Na oxidatie en oxidatieve koppeling wordt een blauw-groengekleurd complex gevormd. De absorptie van het gevormde complex werd fotometrisch gemeten bij 660 nm (LVM 2007a). De bepaling van nitraat berustte op een ionchromatografische scheidingsmethode gevolgd door een geleidbaarheidsdetectie (LVM 2007b).

Totaal stikstof is bepaald met de persulfaatmethode conform NEN 6643 (LVM 2008; NEN 2003). Hierbij werd het monster vermengd met een oxidatiereagens (kaliumperoxodisulfaat, $K_2S_2O_8$) en een boraxbuffer (natriumtetraboraat, $Na_2B_4O_7$). Het kaliumperoxodisulfaat ontleedt in reactieve componenten zoals zuurstof en hydroxylradicalen. De boraxbuffer zorgt voor de juiste pH. Deze componenten ondersteunen de oxidatie van de organische verbindingen. Met UV-straling werden organische en anorganische stikstofverbindingen afgebroken en omgezet in nitraat. In een met koper geactiveerde cadmiumkolom werd nitraat gereduceerd tot nitriet. Nitriet reageert in een zuur milieu met sulfanilamide en N-(1-naphtyl)ethyleendiamine-dihydrochloride onder vorming van een gekleurd diazocomplex. De absorptie werd vervolgens bij 540 nm gemeten met een spectrometer.

Het ECN analyseerde de monsters op ureum, een aantal amines (diethylamine, dimethylamine, ethylamine, methyla-mine, triethylamine, trimethylamine) en een aantal aminozuren (alanine, arginine, asparagine, asparaginezuur, glutaminezuur, glutamine en histidine gezamenlijk, isoleucine, leucine, methionine, phenylalanine, tryptofaan, tyrosine, valine) (ECN, zij).

Aminozuren werden met o-ftaaldialdehyde gederivatiseerd. Vervolgens vond scheiding plaats met HPLC. De detectie gebeurde met fluorescentie (naar Kamp, 1991). De bepaling van amines berustte op een ionchromatografische scheiding gevolgd door een detectie. De bepaling van ureum gebeurde door ureum met het enzym urease om te zetten in ammonium. Ammonium werd vervolgens met een flow injectie analyser gemeten (ECN zij).

Tabel 3.1 geeft informatie over de aantoonbaarheidsgrenzen van de door ECN en RIVM gehanteerde analysemethoden.

Component	Aantoonbaarheidsgrens ¹⁾	
	mg.kg ⁻¹	µmol N.l ⁻¹
<i>ECN</i>		
<i>Ammonium</i>	0,015	1
<i>Totaal stikstof</i> ²⁾	1	71
<i>Methylamine</i>	0,2	5
<i>Ethylamine</i>	0,4	9
<i>Dimethylamine</i>	0,4	9
<i>Diethylamine</i>	0,2	3
<i>Trimethylamine</i>	0,2	3
<i>Triethylamine</i>	0,5	5
<i>Ureum</i>	0,05	0,8
<i>Alanine</i>	0,05	0,6
<i>Arginine</i>	0,1	0,6
<i>Asparagine</i>	0,05	0,4
<i>Asparaginezuur</i>	0,1	0,8
<i>Glutaminezuur</i>	0,1	0,7
<i>Glutamine en histidine</i>	0,1	0,7
<i>Isoleucine</i>	0,05	0,4
<i>Leucine</i>	0,1	0,8
<i>Methionine</i>	0,05	0,3
<i>Phenylalanine</i>	0,015	0,3
<i>Tryptofaan</i>	0,4	2
<i>Tyrosine</i>	0,2	1
<i>Valine</i>	0,05	0,4
<i>RIVM</i>		
<i>Ammonium</i>	0,064	5
<i>Nitraat</i>	0,25	2
<i>Totaal stikstof</i> ³⁾	0,2	14

¹⁾ De aantoonbaarheidsgrens in µmol.l⁻¹ is bij benadering; ²⁾ Volgens de Kjeldahl-methode; ³⁾ Volgens de persulfaatmethode.

Resultaten en discussie

4

4.1 Het onderzoek in 2006

De gemiddelde ammoniumconcentratie in neerslag was in de onderzoeksperiode in 2006 $51 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ (tabel 4.1). Op basis van de Kjeldahl-stikstofbepaling kwam daar, gemiddeld, nog $18 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ bij; dat is een aanvullende bijdrage van 35 procent. De gemiddelde nitraatconcentratie bedroeg $21 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. Het 'andere' stikstof leverde hiermee een verhoging op van 25 procent ten opzichte van het totaal aan ammonium- en nitraatstikstof in de neerslag. De (beperkte) dataset gaf geen aanleiding om te veronderstellen dat er van een gradiënt in de concentraties over Nederland sprake zou zijn. De laagste bijdragen werden gevonden in Speuld (732) en Kollumerwaard (934), waar de bijdrage 0 respectievelijk 1 procent bedroeg. De hoogste bijdragen werden gevonden in De Zilk en Beek, met 40 respectievelijk 45 procent.

4.2 Het onderzoek in 2008

4.2.1 Eerste ronde

De eerste ronde van het vervolgonderzoek is uitgevoerd in week 4 tot en met week 11 van 2008. Het RIVM analyseerde 55 tweeweeksmonsters op totaal stikstof (en ammonium en nitraat).

De gemiddelde ammoniumconcentratie in neerslag was in de onderzoeksperiode $54 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ (tabel 4.2). De gemiddelde

nitraatconcentratie bedroeg $25 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. De gemiddelde totaalstikstofconcentratie was $81 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. Dit levert een verwaarloosbare bijdrage aan ander stikstof dan ammonium en nitraat op. Ook nu gaven de uitkomsten geen aanleiding om te veronderstellen dat er van een geografisch patroon sprake zou zijn. Op basis van de onzekerheden in de respectievelijke analysemethoden kan niet worden gesteld dat er een bijdrage aan de stikstofconcentratie in de neerslag is anders dan van ammonium en nitraat.

Het ECN onderzocht 16 tweeweeksmonsters uit de periode van week 6 tot en met week 9 op het voorkomen van specifieke (organische) stikstofhoudende componenten. Aminozuren en amines konden in geen van de monsters in een concentratie boven de detectielimiet worden aangetroffen. Ureum werd in 5 van de 16 monsters in een concentratie net boven de detectielimiet ($1,0 \mu\text{mol.l}^{-1}$) aangetroffen. De ureumconcentraties in deze vijf monsters lagen in het concentratietrajec 1 tot $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (= 0,05 tot $0,10 \text{ mg N.kg}^{-1}$).

4.2.2 Tweede ronde

De keuze van het beperkte aantal meetpunten voor de tweede ronde van het onderzoek was gebaseerd op de volgende overwegingen:

- gebied met intensieve veehouderij: 131 (Vredepeel).
- industrieel gebied: 434 (Rotterdam).
- agrarisch gebied: 538 (Wieringerwerf).
- natuur: 732 (Speuld).

Stikstof in neerslag (5 monsters per locatie), 2006

Tabel 4.1

Meetpunt	Kjeldahl-N	Ammonium	'Anders' ¹⁾	Nitraat
	$\mu\text{mol N.l}^{-1}$			
131 Vredepeel	73	67	6	21
134 Beek	59 ³⁾	30	29	13
231 Gilze-Rijen	76	53	23	18
318 Philippine	59 ³⁾	50	9	15
434 Rotterdam	45 ³⁾	30	15	19
444 De Zilk	71	30	41	20
538 Wieringerwerf	63 ³⁾	56	7	21
628 De Bilt	109	68	41	26
732 Speuld	66 ³⁾	66	0	26
929 Valthermond	74	- ²⁾	.	- ²⁾
934 Kollumerwaard	65 ³⁾	64	1	31
Gemiddeld	69	51	18	21

¹⁾ 'Anders' = Kjeldahl-N – ammonium; ²⁾ Geen monster beschikbaar; ³⁾ Waarde onder de onderste analysegrens ($70 \mu\text{mol N.l}^{-1}$).

Stikstof in neerslag (eerste ronde), 2008

Tabel 4.2

Meetpunt		Totaal stikstof	Ammonium	Nitraat	'Anders' ¹⁾
		$\mu\text{mol N.l}^{-1}$			
131	Vredepeel	95	71	24	1
134	Beek	71	47	25	0
231	Gilze-Rijen	82	58	26	-2
318	Philippine	79	55	25	-1
434	Rotterdam	66	45	24	-3
444	De Zilk	65	44	26	-4
538	Wieringerwerf	67	45	25	-3
628	De Bilt	73	52	24	-3
732	Speuld	90	63	28	-2
929	Valthermond	84	58	27	-2
934	Kollumerwaard	58	41	23	-6
Gemiddeld		81	54	25	-2

¹⁾ 'Anders' = Totaal stikstof – ammonium - nitraat.

Stikstof in neerslag, gemiddeld per meetpunt (tweede ronde), 2008

Tabel 4.3

Meetpunt		Totaal stikstof	Ammonium	Nitraat	'Anders' ¹⁾
		$\mu\text{mol N.l}^{-1}$			
131	Vredepeel	144	96	41	7
434	Rotterdam	122	80	48	-6
538	Wieringerwerf	136	77	49	10
732	Speuld	143	90	44	-1
Gemiddeld		136	86	46	4

¹⁾ 'Anders' = Totaal stikstof – ammonium - nitraat.

Ureumgehalten in neerslag in individuele monsters (tweede ronde), 2008

Tabel 4.4

Meetpunt		Week							
		18/19	20/21	22/23	24/25	26/27	28/29	30/31	32/33
		$\mu\text{mol N.l}^{-1}$							
131	Vredepeel	7	4	4	8	<1	7	<1	4
434	Rotterdam	2	3	-	10	2	11	4	-
538	Wieringerwerf	1	4	3	6	3	2	3	2
732	Speuld	8	4	4	6	2	4	<1	2
Gemiddeld		4	4	3	7	2	6	3	3

De tweede ronde van het vervolgonderzoek is uitgevoerd in week 15 tot en met week 41 van 2008. Het RIVM analyseerde 167 tweeweeksmonsters op totaal stikstof (en ammonium en nitraat). Gemiddeld over alle periodes en meetpunten resteert een geringe hoeveelheid ander stikstof (tabel 4.3). Het blijkt echter dat er (gemiddeld) per meetpunt zowel overschotten als tekorten kunnen zijn. Dit geldt ook voor de individuele monsters. Statistische toetsing leert dat het gemiddelde van de totaalstikstofconcentraties niet significant verschilt van het gemiddelde van de som van de nitraat- en ammoniumconcentraties.

Het ECN onderzocht 32 tweeweeksmonsters uit de periode van week 18 tot en met week 33 op het voorkomen van specifieke (organische) stikstofhoudende componenten. Amino-zuren en amines konden in geen van de monsters in een concen-

tratie boven de detectielimiet worden aangetroffen. Ureum werd daarentegen in vrijwel alle monsters in een concentratie net boven de detectielimiet ($1,0 \mu\text{mol.l}^{-1}$) aangetroffen (tabel 4.4). De ureumconcentratie bedroeg over alle waarnemingen $4,6 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (= $0,05$ tot $0,10 \text{ mg N.kg}^{-1}$). Het gemiddelde is hierbij berekenend over alle waarnemingen in tabel 4.4, dus inclusief de waarnemingen met een concentratie onder de onderste detectielimiet. Het gemiddelde is geschat met de methode van de Maximum Likelihood Estimator (Gilbert 1987).

4.3 Discussie

De gemiddelde ammoniumconcentratie in neerslag bedroeg in de eerste onderzoeksperiode (2006) $51 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. De

gemiddelde nitraatconcentratie was $21 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ en de gemiddelde Kjeldahl-stikstofconcentratie $18 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. Het 'andere' stikstof leverde hiermee een verhoging op van 25 procent ten opzichte van het totaal aan ammonium- en nitraatstikstof in de neerslag. Op de totale stikstofdepositie zou dit een additionele bijdrage van 8 procent betekenen.

Dit beeld werd echter niet in de eerste ronde van het tweede onderzoek (begin 2008) bevestigd. De gemiddelde ammoniumconcentratie in neerslag was nu $54 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. De gemiddelde nitraatconcentratie bedroeg $25 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ en de gemiddelde totaalstikstofconcentratie was $81 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. Dit levert een verwaarloosbare bijdrage aan ander stikstof dan ammonium en nitraat op. Het onderzoek op het voorkomen van specifieke (organische) stikstofhoudende componenten leverde slechts een beperkte duiding op. Aminozuren en amines werden in geen van de monsters aangetroffen. Ureum werd in 5 van de 16 monsters in een concentratie net boven de detectielimiet ($1,0 \mu\text{mol.l}^{-1}$) aangetroffen. De ureumconcentraties in deze vijf monsters lagen in het concentratietraject 1 tot $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$ (= 0,05 tot $0,10 \text{ mg N.kg}^{-1}$).

Ook de tweede ronde van het tweede onderzoek (medio 2008) leverde geen aanwijzingen op voor een substantiële bijdrage van ander stikstof. De gemiddelde ammoniumconcentratie in neerslag was nu $86 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. De gemiddelde nitraatconcentratie bedroeg $46 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ en de gemiddelde totaalstikstofconcentratie was $136 \mu\text{mol N.l}^{-1}$. Gemiddeld levert dit een kleine bijdrage aan ander stikstof dan ammonium en nitraat op. Het onderzoek op het voorkomen van specifieke (organische) stikstofhoudende componenten leverde slechts een beperkte duiding op. Aminozuren en amines werden in geen van de monsters aangetroffen. Ureum werd, gemiddeld, in een concentratie van $5 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ aangetroffen.

Dit alles leidt ertoe om te veronderstellen dat als er al een additionele stikstofbijdrage zou zijn, deze in de vorm van ureum zou optreden en deze, gemiddeld genomen, erg gering is. Op basis van het onderzoeksmateriaal uit de tweede ronde zou de bijdrage 3 tot 4 procent kunnen zijn. De ureumgehalten in de monsters uit de eerste periode gaven echter lagere concentraties te zien, waarbij de bijdrage hooguit 1 tot 2 procent zou zijn. De verschillen zouden mogelijk kunnen worden toegeschreven aan verschillen in de karakteristieken van de monsternemingsperiodes: winter (eerste ronde) versus voorjaar/zomer (tweede ronde). Dit weerspiegelt zich overigens ook in de verschillen in de ammoniumgehalten. Verschillen in neerslaghoeveelheden spelen waarschijnlijk geen rol, omdat hier geen opvallende verschillen zijn geconstateerd.

Alle monsters tezamen kunnen op basis van de dekking in de tijd als een redelijke benadering van een jaargemiddelde worden beschouwd. De conclusie kan dan zijn dat er mogelijk een geringe aanvullende bijdrage van 'ander' stikstof aan het anorganische stikstof (ammonium+ nitraat) is. Deze bijdrage is in de vorm van ureum en bedraagt 2 procent van de ammonium- en nitraatconcentraties. Praktisch gezien is dit een geringe, en eigenlijk verwaarloosbare, bijdrage. De resultaten van dit onderzoek bevestigen niet de elders gedane waarnemingen dat er naast de bijdrage van ammonium en nitraat

nog een andere, niet-verwaarloosbare stikstofbijdrage aan de depositie zou zijn.

De verschillen in resultaten uit het eerste en het tweede onderzoek kunnen mogelijk worden toegeschreven aan een verschil in de toegepaste analysemethoden voor de bepaling van somparameters en de gevoeligheid ervan.

Conclusies

5

De berekening van de natte stikstofdepositie is van oudsher gebaseerd op de uitkomsten van metingen van de ammonium- en nitraatconcentraties in de neerslag. De literatuur geeft aanwijzingen dat andere stikstofcomponenten dan ammonium en nitraat een niet verwaarloosbare bijdrage aan de natte stikstofdepositie kunnen leveren. Het laatste onderzoek in Nederland op dit gebied dateert van meer dan twintig jaar geleden. Daarom is in 2006 en 2008 een onderzoek uitgevoerd naar het voorkomen van organische stikstofverbindingen in de Nederlandse neerslag. Het onderzoek heeft zich gericht op totaal stikstof, amines, ureum en aminozuren.

Aminozuren en amines konden in neerslag niet in een concentratie boven de onderste analysegrens van de analysemethode worden aangetoond. De hoeveelheid totaal stikstof week gemiddeld niet significant af van de som van het stikstof in ammonium en nitraat. In de helft van de gevallen werd echter wel ureum gevonden. Over de gehele onderzoeksperiode bezien, zou de bijdrage van ureum aan de natte depositie 2 procent kunnen bedragen. De bijdrage van ureum aan de totale stikstofdepositie zou dan 1 procent kunnen bedragen. Er zijn geen aanwijzingen voor geografische verschillen gevonden; wel lijkt de genoemde bijdrage seizoensafhankelijk te zijn.

Bijlage 1 Analyseresultaten, 2006-2008

Stikstof in neerslag, tweede helft mei 2006

Tabel B1.1

Meetpunt	Kjeldahl-N	Ammonium	'Anders' ¹⁾	Nitraat	
	µmol/liter				
131	Vredepeel	73	67	6	21
134	Beek	59	30	29	13
231	Gilze-Rijen	76	53	23	18
318	Philippine	59	50	9	15
434	Rotterdam	45	30	15	19
444	De Zilk	71	30	41	20
538	Wieringerwerf	63	56	7	21
628	De Bilt	109	68	41	26
732	Speuld	66	66	0	26
929	Valthermond	74	- ²⁾	-	- ²⁾
934	Kollumerwaard	65	64	1	31
Gemiddeld		69	51	18	21

¹⁾ 'Anders' = Kjeldahl-N – ammonium; ²⁾ Geen monster.

Tabel B1.1 Stikstof in neerslag, tweede helft mei 2006

Bijlage 2 Analyseresultaten, 1981-1986

In de periode 1981 tot en met 1986 is op een aantal meetpunten van het toenmalige Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling een onderzoek naar totaal stikstof uitgevoerd. De gegevens zijn ontleend aan het 'Voorlopig overzicht van de analyseresultaten van het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling'. Deze overzichten verschenen op kwartaalbasis. De analyseresultaten van Kjeldahl-stikstof zijn gepubliceerd in de overzichten van het tweede kwartaal van 1983 tot en met het vierde kwartaal van 1985.

De neerslagmonsters zijn verkregen door gebruik te maken van open regenvangers. Hierdoor is er een bijdrage van droge depositie. De in tabel B2.1 vermelde gegevens zijn niet gecorrigeerd voor deze bijdrage. Desgewenst kunnen de gegevens, zoals dat in het verleden gebruikelijk was, voor bepaalde toepassingen, worden gecorrigeerd. De correctiefactoren bedragen 0,75 voor ammonium en 0,85 voor nitraat (RIVM 1988). Voor 'anders' stikstof is geen correctiefactor beschikbaar. De concentraties in de rijen met 'Jaar' zijn volumegewogen gemiddeldes van de maanden waarvoor waarnemingen beschikbaar zijn. De neerslaghoeveelheden zijn niet vermeld.

Jaar	Maand	De Bilt				Lelystad				Nieuwkoop			
		Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat	Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat	Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat
in $\mu\text{mol N.l}^{-1}$													
1981	1												
	2												
	3												
	4												
	5	119	104	15	74								
	6	117	114	3	84								
	7	175	74	101	31								
	8	156	142	14	98								
	9	111	99	12	52								
	10	47	46	1	32								
	11	147	108	39	52								
	12	88	88	0	42								
	Jaar	107	84	23	50								
1982	1	228	218	10	38	197	184	13	54				
	2	478	400	78	87	533	444	89	87				
	3	356	120	236	68	197	161	36	64				
	4	206	187	19	87	172	155	17	87				
	5	272	200	72	133	422	200	222	112				
	6	91	86	5	56	128	84	44	68				
	7	163	77	86	55	166	136	30	78				
	8	150	152	-2	70	159	168	-9	81				
	9	186	171	15	79	269	261	8	102				
	10	95	81	14	52	120	126	-6	61				
	11	96	102	-6	53	102	93	9	50				
	12					81	81	0	39				
	Jaar	173	131	41	63	182	149	34	70				
1983	1					73	73	0	34				
	2					78	66	12	46				
	3					135	127	8	49				
	4	131	97	34	60	108	95	13	62				
	5	137	110	27	51	103	73	30	52				
	6	202	169	33	82	138	133	5	75				
	7	147	118	29	106	226	186	40	142	175	120	55	154
	8	153	138	15	78	151	127	24	78	117	92	25	141
	9	145	45	100	32	66	56	10	39	54	45	9	36
	10	145	130	15	60	101	81	20	44	127	93	34	50
	11	73	70	3	11	63	57	6	11	73	68	5	15
	12	89	79	10	27	77	63	14	28	80	68	12	24
	Jaar	127	92	35	46	97	84	13	46	79	65	14	37

Jaar	Maand	De Bilt				Lelystad				Nieuwkoop			
		Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat	Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat	Totaal	Ammonium	Anders	Nitraat
in $\mu\text{mol N.l}^{-1}$													
1984	1	63				57	56	1	29				
	2	112				170	163	7	122				
	3	155				175	157	18	62				
	4	267	232	35	120	253	232	21	116	197	178	19	109
	5	122	102	20	84	96	85	11	73	131	114	17	81
	6	92	87	5	67	85	78	7	63	103	90	13	76
	7	94	90	4	56	103	91	12	79	77	75	2	38
	8	431	383	48	236	134	108	26	92	207	183	24	200
	9	69	65	4	38	74	69	5	32	70	59	11	36
	10	71	67	-13	32	70	64	6	48	54	51	3	25
	11	159	144	15	38	91	83	8	29	119	117	2	32
	12	327	286	41	52	146	135	11	43	237	217	20	57
	Jaar	111	103	8	54	100	92	8	56	100	91	10	50
1985	1	156	156	0	45	522	213	309	46	184	181	3	48
	2						689		227				
	3	187	171	16	63	257	241	16	78	138	137	1	61
	4	129	105	24	60	140	114	26	55	105	91	14	61
	5	181	173	8	102	216	202	14	107	205	190	15	81
	6	89	89	0	54	100	84	16	65	178	146	32	65
	7	84	76	8	31	101	93	8	43	90	76	14	31
	8	78	71	7	32	83	78	5	29	70	63	7	30
	9	129	112	17	71	94	63	31	38	102	91	11	56
	10	141	124	17	53	129	116	13	34	156	153	3	42
	11	95	90	5	29	98	96	2	34	92	72	20	22
	12	104	91	13	36	82	76	6	40	101	83	18	28
	Jaar	151	120	31	51	151	120	31	51	120	105	15	44
1986	1					57	56	1	29				
	2												
	3					183	184	-1	37				
	4						210		110				
	5					266	123	143	57				
	6					73	64	9	41				
	7					153	150	3	113				
	8					107	78	29	49				
	9					79	62	17	40				
	10					82	72	10	30				
	11					120	96	24	35				
	12					56	50	6	29				
	Jaar					105	92	13	44				

Literatuur

- Bencs, L., Krata, A. Horemans, B., Buczyńska, A.J., Dirtu, A.L., Godoi, A.F.L., Godoi, R.H.M., Potgieter-Vermaak, S. & Van Grieken, R. (2009) 'Atmospheric nitrogen fluxes at the Belgian coast: 2004-2006', *Atmospheric Environment* 43: 3786-3798.
- Buijsman, E. (2009) *Het chemische neerslagonderzoek in Nederland, een kleine geschiedenis. Jaarboek voor Ecologische Geschiedenis*, (in druk).
- Calderón, S.M., Poor, N.D. & Campbell, S.W. (2007) 'Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen', *Atmospheric Environment* 41: 4281-4290.
- Cape, J.N., Anderson, M., Rowland, A.P., & Wilson, D. (2004) 'Organic nitrogen in precipitation across the United Kingdom', *Water, Air, and Soil Pollution Focus* 6 (6): 25-35.
- Cornell, S., Rendell, A. & Jickells, T. (1995) 'Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans', *Nature* 376: 243-246.
- Cornell, S.E. & Jickells, T.D. (1999) 'Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods', *Atmospheric Environment* 33: 833-840.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P. & Duce, R.A. (2003) 'Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data', *Atmospheric Environment* 37: 2173-2191.
- Dod, R.L., Gundel, L.A., Benner, W.H. & Novakov, T. (1984) 'Non-ammonium reduced nitrogen species in atmospheric aerosol particles', *Science of the Total Environment* 36: 277-282.
- ECN (zij) *Werkwijzen Amines, Amino-zuren en Ureum in regenwater. Interne voorschriften*, Petten: Energieonderzoek Centrum Nederland.
- Elzakker, B.G. van (2001) *Monitoring activities in the Dutch national Air Quality Monitoring Network in 2000 and 2001*, rapport 723101055, Bilthoven: RIVM.
- Eriksson, E. (1952) 'Composition of atmospheric precipitation. I. Nitrogen compounds', *Tellus* 4: 215-232.
- Filipy, J., Rumburg, B., Mount, G., Westberg, H. & Lamb, B. (2006) 'Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy', *Atmospheric Environment* 40: 1480-1494.
- Fonselius, S. (1954) 'Amino acids in rainwater', *Tellus* 6: 90.
- Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B. & Cosby, J. (2003) 'The nitrogen cascade', *BioScience* 53 (4): 341-356.
- Gilbert, R.O. (1987) *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*, New York: Van Nostrand Reinhold.
- Gorzelska, K., Galloway, J.N., Watterson, K. & Keene, W.C. (1992) 'Water soluble primary amine compounds in rural continental precipitation', *Atmospheric Environment* 26A: 1005-1018.
- Grönberg, L., Lövkvist, E. & Jönsson, J.Å. (1992) 'Measurement of aliphatic amines in ambient air and rainwater', *Chemosphere* 24: 1533-1540.
- Gruber, N. & Galloway, J.N. (2008) 'An earth-system perspective of the global nitrogen cycle', *Nature* 451: 293-296.
- Haan, B.J. de, Kros, J., Bobbink, R., Van Jaarsveld, J.A., De Vries, W. & Noordijk, H. (2008) *Ammoniak in Nederland*, rapport 500125003, Den Haag/Bilthoven: Planbureau voor de Leefomgeving.
- Hutchinson, G.L., Mosier, A.R. & Andre, C.E. (1983) 'Ammonia and amine emissions from a large cattle feedlot', *Journal of Environmental Quality* 11: 288-293.
- Jones, D.L., Healey, J.R., Willett, V.B., Farrar, J.F. & Hodge, A. (2005) 'Dissolved organic nitrogen uptake by plants – an important N uptake pathway?', *Soil Biology and Biochemistry* 37: 413-423.
- Kamp, R.F.M. (1991) 'High sensitivity amino acid determination using HPLC and precolumn derivatization', *LC-GC* 4: 40.
- Kayser, J. (2001) 'The Other Global Pollutant: Nitrogen Proves Tough to Curb', *Science* 294: 1268-1269.
- Keene, W.C., Montag, J.A., Maben, J.R., Southwell, M., Leonard, J., Church, T.M., Moody, J.L. & Galloway, J.N. (2002) 'Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America', *Atmospheric Environment* 36: 4529-4540.
- Leeflang, K.W.H. (1938) 'De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland', *Chemisch Weekblad* 35: 658-664.
- Lipson, D. & Näsholm, T. (2001) 'The unexpected versatility of plants: organic nitrogen use and availability in terrestrial ecosystems', *Oecologia* 128: 305-316.
- LVM (2007a) *De bepaling van het ammoniumgehalte in water met een continuous flow analyser van Skalar*, Standard Operation Procedure LVM-AC-P505, revisie 2, Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Laboratorium voor Milieumetingen.
- LVM (2007b) *Automatische ionchromatografische bepaling van anionen in water met een DX-500 systeem*, Standard Operation Procedure LVM-AC-P276, revisie 5, Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Laboratorium voor Milieumetingen.
- LVM (2008) *Bepaling van het stikstofgehalte na UV-destructie met doorstroomanalyse*, Standard Operation Procedure LVM-AC-P502, revisie 4, Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Laboratorium voor Milieumetingen.
- Mace, K.A. & Duce, R.A. (2002) 'On the use of UV photo-oxidation for the determination of total nitrogen in rainwater and water-extracted atmospheric aerosol', *Atmospheric Environment* 36: 5937-5946.
- Mace, K.A., Kubilay, N. & Duce, R.A. (2003a) 'Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: an association with atmospheric dust', *Journal of Geophysical Research* 108 (D10): 4320.
- Mace, K.A., Duce, R.A. & Tindall, A.W. (2003b) 'Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania', *Journal of Geophysical Research* 109 (D11): 4338.
- Matsumoto, K. & Uematsu, M. (2005) 'Free amino acids in marine aerosols over the western North Pacific Ocean', *Atmospheric Environment* 39: 2163-2170.
- Miller, N.H.J. (1905) 'The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid and of chlorine in the rain water collected at Rothamsted', *Journal of Agricultural Science* 1: 280-303.
- Milne, P. & Zika, R.G. (1993) 'Amino acid nitrogen in atmospheric aerosols: occurrence, sources and photochemical modification', *Journal of Atmospheric Chemistry* 16: 361-398.
- MNC (2009) 'Indicator "Vermestende depositie, 1981-2007"', zie <http://www.milieuenatuurcompendium.nl/indicatoren/nl0189>, geraadpleegd op 10 januari 2009.
- MNP (2006) *Milieubalans 2006*, Bilthoven: Milieu- en Natuurplanbureau.
- Mopper, K. & Zika, R.G. (1987) 'Free amino acids in marine rains: Evidence for oxidation and potential role for nitrogen cycling', *Nature* 325: 246-249.
- Müller, K.P., Aheimer, G. & Gravenhorst, G. (1982) 'The influence of immediate freezing on the chemical composition of rain-samples', pp. 125-132 in H.-W. Georgii & J. Pankrath (eds.), *Deposition of atmospheric pollutants*, Dordrecht: Reidel.
- Munczak, E. (1960) 'On the appearance of ninhydrin positive substances in the atmosphere', *Tellus* 12: 282-292.
- Nakamura, T., Ogawa, H., Maripi D.K. & Uematsu, M. (2006) 'Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific', *Atmospheric Environment* 40 (37): 7259-7264.
- Neff, J.C., Holland, E.A., Dentener, F.J., McDowell, W.H. & Russell, K.M. (2002) 'The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle?', *Biogeochemistry* 57/58: 99-136.
- NEN (1993) *NEN-ISO 5663:1993, Water - Bepaling van het gehalte aan Kjeldahl-stikstof - Methode na mineralisatie met seleen*. Delft: Nederlands Normalisatie Instituut.
- NEN (2003) *NEN 6643: 1 juni 2003, Water - Bepaling van het stikstofgehalte na UV-destructie met doorstroomanalyse (CFA) en spectrofotometrische detectie*, ICS 13.060.50.
- Neste, A. van, Duce, R.A. & Lee, C. (1987) 'Methylamines in the marine atmosphere', *Geophysical Research Letters* 14: 711-714.
- PBL (2008) *Milieubalans 2008*, publicatie 500081007, Den Haag/Bilthoven: Planbureau voor de Leefomgeving.

- Rabaud, N.E., Ebeler, S.E., Ashbaugh, L.L. & Flocchini, R.G. (2003) 'Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California', *Atmospheric Environment* 37: 933-940.
- Rendell, A.R., Ottley, C.J., Jickells, T.D., & Harrison, R.M. (1993) 'The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea', *Tellus B* 45: 53.
- RIVM (1988) *Luchtkwaliteit. Jaarverslag 1987*, rapport 228702009, Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.
- Ruiter, J.F. de, Van Pul, W.A.J., Van Jaarsveld, J.A. & Buijsman, E. (2006) *Zuur- en stikstofdepositie in Nederland in de periode 1981-2002*, rapport 500037005, Bilthoven: Milieu- en Natuurplanbureau.
- Russel, E.J. & Richards, E.H. (1919) 'The amount and composition of rain falling at Rothamsted', *Journal of Agricultural Science* 9: 307-337.
- Schade, G.W. & Crutzen, P.J. (1995) 'Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N₂O and HCN', *Journal of Atmospheric Chemistry* 22: 319-346.
- Scudlark, J.C., Russell, K.M., Galloway, J.N., Church, T.M. & Keene, W.C. (1998) 'Organic nitrogen in precipitation at the mid-Atlantic US Coast - methods evaluation and preliminary measurements', *Atmospheric Environment* 32: 1719-1728.
- Seitzinger, S.P. & Sanders, R.W. (1999) 'Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton', *Limnology and Oceanography* 44: 721-730.
- Sidel, A.B. (1967) 'Amino acid content of atmospheric precipitation', *Tellus* 19: 128-135.
- Smith, R.A. (1872) *Air and rain. The beginnings of a chemical climatology*, London: Longmans Green and Co.
- Stolk, A.P. (2001) *Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling - Meetresultaten 2000*, rapport 723101057, Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu; zie ook http://www.lml.rivm.nl/data_val/index.html.

Colofon

Eindverantwoordelijkheid

Planbureau voor de Leefomgeving

Onderzoek

Planbureau voor de Leefomgeving, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) en Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN)

Met dank aan

Dit onderzoek kon worden uitgevoerd dankzij de welwillende medewerking van Gerard Boom en Rens van Veen van het Centrum voor Milieumetingen (CMM) van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu in Bilthoven en Frits Bakker van het Energieonderzoek Centrum Nederland in Petten.

Robert Koelemeijer, PBL, becommentarieerde een eerdere versie van dit rapport.

Opmaak

Uitgeverij RIVM

Onderzoek bevestigt juistheid meting natte stikstofdepositie

De natte depositie van stikstof in Nederland vindt vrijwel geheel in de vorm van ammonium en nitraat plaats. Dit is de belangrijkste conclusie van een onderzoek naar niet-routinematig gemeten vormen van stikstof in neerslag. Daarmee is de bijdrage van andere dan van ammoniak en stikstof-oxiden afgeleide stoffen aan de totale stikstofdepositie in Nederland waarschijnlijk verwaarloosbaar.