

De bijdragen van niet-gemodelleerde bronnen aan de verzurende en vermestende depositie

Achtergrondstudies

De bijdragen van niet-gemodelleerde bronnen aan de verzurende en vermestende depositie

De bijdragen van niet-gemodelleerde bronnen aan de verzurende en vermestende depositie

© Planbureau voor de Leefomgeving (PBL), Bilthoven, december 2008
PBL rapport 550039001

Auteur:

E. Buijsman

Contact:

E. Buijsman; ed.buijsman@pbl.nl

Dit onderzoek werd uitgevoerd in het kader van project S550039, Ankerpuntenanalyse.

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

Delen uit deze publicatie mogen worden overgenomen op voorwaarde van bronvermelding: 'Planbureau voor de Leefomgeving, De bijdragen van niet-gemodelleerde bronnen aan de verzurende en vermestende depositie, 2008'.

Het Planbureau voor de Leefomgeving is hét nationale instituut voor strategische beleidsanalyses op het gebied van milieu, natuur en ruimte. Het Planbureau voor de Leefomgeving draagt bij aan de kwaliteit van het strategische overheidsbeleid door een brug te vormen tussen wetenschap en beleid en door gevraagd en ongevraagd, onafhankelijk en wetenschappelijk gefundeerd, verkenningen, analyses en evaluaties te verrichten waarbij een integrale benadering voorop staat.

Planbureau voor de Leefomgeving
Postbus 303
3720 AH Bilthoven

T 030 274 27 45
F 030 274 44 79

E info@pbl.nl
www.pbl.nl

Abstract

Contributions of non-modelled sources to the acidifying and eutrophying depositions

Calculations of the acidifying and eutrophying depositions are traditionally made with the Operational Priority Substances model (ops). The ops model uses the input of anthropogenic emission data for ammonia, nitrogen oxide and sulphur dioxide. However, part of the deposition can be attributed to emissions from natural sources. Anthropogenic emissions outside Europe also contribute to depositions in the Netherlands, but are not incorporated in the calculations. To allow for these non-modelled contributions, a correction has been applied.

An evaluation has shown that current data lead to a quantification of this correction. This is particularly due to the availability of more extensive data sets. On the basis of these data, several values of the correction can be derived. The choice of value will mainly depend on the specific intended use of the deposition data.

In future, the Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL) will publish data on acidifying and eutrophying depositions without any corrections. From now on, these results will be presented as 'deposition on the basis of European anthropogenic emissions'. Users can decide for themselves whether they wish to perform any corrections on the deposition figures.

Keywords: acidification, eutrophication, background deposition

Inhoud

Samenvatting 9

1 Inleiding 11

2 Probleemstelling 13

2.1 Het verschijnsel achtergronddepositie 13

2.2 De berekeningsmethodiek 14

2.3 De publicatie van Locht en Van Aalst 16

2.3.1 De depositie van zwavel 17

2.3.2 De depositie van geoxideerd stikstof 18

2.3.3 De depositie van gereduceerd stikstof 19

2.3.4 De depositie van halogeenhoudende zuren 19

2.3.5 De depositie van organische zuren 20

2.3.6 De totale ‘natuurlijke’ depositie 20

3 Resultaten en discussie 23

3.1 Methodische uitgangspunten 23

3.2 Verzurende en vermestende stoffen 23

3.3 Geoxideerd zwavel 24

3.4 Overig zwavel 25

3.5 Geoxideerd stikstof 25

3.6 Gereduceerd stikstof 26

3.7 Overig stikstof 26

3.8 Halogeenzuren 27

3.9 Organische zuren 28

3.10 Bronnen buiten het modelgebied 30

4 Conclusies en aanbevelingen 31

4.1 Een kwalitatieve analyse 31

4.2 Mogelijkheden voor de bijtelling 31

4.3 Beleidsperspectief 32

4.4 Conclusies 32

Referenties 35

Bijlage A Bijtellingen voor de verzurende en vermestende depositie 39

Bijlage B Eerdere schattingen 41

Bijlage C Emissieschattingen van Locht en Van Aalst 43

Bijlage D Gemeten concentraties van organische zuren 45

Samenvatting

Het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL) maakt berekeningen van de verzurende en vermestende depositie in Nederland. De resultaten hiervan worden gepubliceerd in onder andere de Milieubalans en het Milieu- en Natuurcompendium. De berekeningen worden uitgevoerd met het Operationele Prioritaire Stoffen model (OPS). Het OPS-model gebruikt gegevens over de antropogene emissies van ammoniak, stikstofoxiden en zwaveldioxide als invoer. Een deel van de depositie wordt echter veroorzaakt door emissies van natuurlijke oorsprong. Ook kan een deel van de depositie worden toegeschreven aan antropogene emissies van bronnen buiten Europa. Om voor dit alles te corrigeren wordt een bijtelling toegepast.

De kwantificering van deze bijtelling stamt uit het midden van de jaren tachtig van de twintigste eeuw. De toen geïntroduceerde methoden en het gebruikte basismateriaal zijn nu geëvalueerd. Hieruit blijkt dat op basis van het nu beschikbare materiaal tot een andere kwantificering van de bijtelling zou kunnen worden gekomen. Dit komt vooral doordat er nu uitgebreidere sets meetgegevens beschikbaar zijn. Op basis hiervan kunnen diverse getallen voor de bijtelling worden afgeleid. De keuze van de bijtelling zal mede afhangen van het gebruiksdoel van de depositiegegevens.

De bijtellingen zijn nu beter onderbouwd en op recenter materiaal gebaseerd dan de nu toe gehanteerde waarden voor de bijtellingen. Niettemin zijn de onzekerheden nog steeds groot. Het gaat hier om onzekerheden die worden bepaald door onzekerheden in (schaarse) meetgegevens, maar ook door de onzekerheden in parameters als de drogedepositiesnelheid. Een verdere bijdrage aan de onzekerheid ontstaat, doordat het niet van alle verdisconteerde componenten duidelijk is in hoeverre ze verzurend en/of vermestend werken.

Het PBL beveelt aan om in de toekomst standaard alleen nog rekenresultaten van OPS zonder enige vorm van bijtelling te presenteren. De gegevens zullen worden gepresenteerd als 'deposities op basis van Europese, antropogene emissies'. Het is vervolgens aan gebruikers om voor hun specifieke doeleinden eventueel een bijtelling toe te passen.

I Inleiding

Het Planbureau voor de Leefomgeving (PBL) maakt jaarlijks berekeningen van de verzurende en vermestende depositie in Nederland. De resultaten hiervan worden onder andere gepubliceerd in de Milieubalans en in het Milieu- en Natuurcompendium (MNC). De berekeningen worden uitgevoerd met het Operationele Prioritaire Stoffen model (OPS). Het OPS-model gebruikt gegevens over de antropogene emissies van ammoniak, stikstofoxiden en zwaveldioxide als invoer. De berekeningsmethodiek is elders uitvoerig beschreven (De Ruiter *et al.*, 2006).

Een deel van de verzurende en vermestende depositie wordt echter veroorzaakt door emissies van natuurlijke oorsprong, door antropogene emissies van bronnen buiten het gebied dat het model bestrijkt en door antropogene bronnen in het modelgebied waar geen rekening mee is gehouden. Daarom wordt een bijtelling voor de met het model berekende depositiewaarden toegepast. De groottes van deze bijtelling zijn weergegeven in Tabel 1.1. Deze bijdragen vormen een onderdeel van de gerapporteerde depositie in Nederland van verzurende en vermestende stoffen. Hieruit blijkt dat de bijtelling 225 respectievelijk 50 mol.ha⁻¹.jaar⁻¹ bedraagt. Ter oriëntatie kan hierbij dienen dat de verzurende depositie in 2007 gemiddeld over Nederland 2.920 mol/ha bedroeg. De vermestende depositie was in dat jaar 2.190 mol/ha (MNC, 2006). Deze getallen zijn inclusief de hiervoor genoemde achtergrondbijdrage.

De waarde van de bijtelling is grotendeels gebaseerd op gegevens uit de eerste helft van de jaren tachtig van de twintigste eeuw. Het is daarom verstandig de gehele bijtellingsmethodiek kritisch te beoordelen in het licht van de huidige kennis. Deze notitie presenteert de resultaten van een onderzoek naar en een evaluatie van de herkomst en de kwaliteit van de gegevens voor de bijtelling, zoals die tot op heden zijn gebruikt. Daarnaast zal worden nagegaan in hoeverre de gekozen uitgangspunten nog valide zijn. Op basis hiervan zullen voorstellen voor verbetering of aanpassing worden gedaan.

Tabel 1.1 Verzurende en vermestende achtergronddepositie, zoals tot nu toe gebruikt voor de bijtelling.

Bijdrage	Droog	Nat	Totaal
	mol.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹		
Achtergrond gereduceerd stikstof (NH _x)	48 ¹⁾	27 ¹⁾	75 ¹⁾
Achtergrond geoxideerd stikstof (NO _x)	13	36	49
Achtergrond geoxideerd zwavel (SO _x)	12 ²⁾	42 ²⁾	54 ²⁾
Halogeenzuren ³⁾	3	3	6
Organische zuren	30	30	60
Totaal stikstof achtergrond	61	63	124
Potentieel zuur achtergrond	118	180	300 ⁴⁾
Bijtelling vermestende depositie	13	36	50 ⁴⁾
Bijtelling verzurende depositie	70	153	225 ⁴⁾

- 1) Deze bijdrage wordt niet meegeteld, omdat de uitkomsten van de modelberekeningen worden geschaald op meetresultaten. Een nadere uitleg volgt in hoofdstuk 2.
- 2) Voor de bijdrage aan de verzurende depositie moeten deze getallen met twee worden vermenigvuldigd.
- 3) Vooral waterstofchloride (HCl).
- 4) Afgerond getal.

2 Probleemstelling

Dit hoofdstuk schetst de achtergronden van het verschijnsel achtergronddepositie en legt uit waarom er een bijtelling bij de verzurende en vermestende depositie plaatsvindt. Daarna volgt een gedetailleerde, kwantitatieve analyse van de verschillende componenten die deel uitmaken van de bijtellingsmethodiek.

2.1 Het verschijnsel achtergronddepositie

De berekeningsmethodiek voor de verzurende en de vermestende depositie kent een bijtelling die meestal wordt betiteld als ‘achtergronddepositie’. De gegevens over de omvang van deze achtergronddepositie zijn volgens De Ruiter *et al.* (2006) ontleend aan de bijdrage van Erisman en Bleeker (1997) aan het symposium *Acid atmospheric deposition and its effects on terrestrial ecosystems in the Netherlands*. Deze publicatie voert de bijtelling op als ‘deposition from natural sources’¹⁾. De gegevens in deze publicatie blijken op hun beurt weer ontleend aan Erisman en Heij (1991). In deze laatste publicatie is sprake van ‘natural deposition’, maar nu met de toevoeging dat het gaat om ‘background deposition’²⁾, ³⁾. Verdere verwijzingen naar de herkomst van de data en de onderbouwing van de data ontbreken.

Uiteindelijk blijkt de publicatie van Locht en Van Aalst (1988), *Depositie van verzurende stoffen door niet-antropogene bronnen*, grotendeels de basis van de uitspraken. Dit is af te leiden uit Erisman (1992), waarin gerefereerd wordt naar Locht en Van Aalst. Zonder nadere uitleg wordt echter in Erisman (1992) weer afgeweken van de getallen in Locht en Van Aalst voor de natte depositie en voor de droge depositie van zwavelverbindingen (SO_x).⁴⁾ Uiteindelijk blijkt het niet mogelijk om, zonder nadere informatie, de gegevens voor de achtergronddepositie één op één te herleiden tot gegevens in eerdere publicaties. Wel lijkt het op basis van de verregaande kwantitatieve overeenstemming waarschijnlijk dat de publicatie van Locht en Van Aalst heeft gediend als uitgangspunt voor de latere schattingen van de bijtelling.

De begrippen ‘natuurlijk’ en ‘achtergrond’ kunnen aanleiding geven tot verwarring. Daarom is het nuttig om duidelijk te stellen welke betekenissen hier aan deze termen zullen worden toegekend. Er worden de volgende definities gehanteerd:

- natuurlijk (natural): de luchtkwaliteit zoals die geweest is zonder de invloed van antropogene bronnen. Dit kan ook opgevat worden als een verwijzing naar een pre-industriële situatie. Een dergelijke situatie kan niet beschreven worden aan de hand van meetresultaten.
- achtergrond (background): de luchtkwaliteit in gebieden die ver gelegen zijn van bronnen van luchtverontreiniging. ‘Achtergrond’ is echter geen eenduidig begrip en moet vaak contextgebonden worden beschouwd. Zo kunnen we spreken van een stedelijke achtergrond, waarbij het concentratieniveau van luchtverontreiniging veel hoger zal liggen dan bijvoor-

1) Erisman en Bleeker (1997), pagina 65.

2) Erisman en Heij (1991), pagina 88.

3) Een nadere bespreking van de terminologie geeft hoofdstuk 3.

4) Navraag bij Erisman, tegenwoordig werkzaam bij het Energieonderzoek Centrum Nederland, in november 2006 heeft deze kwestie niet kunnen verduidelijken. Een verwijzing naar andere publicaties (Erisman, 1993a, 1993b) verschaftte ook geen duidelijkheid.

beeld bij een regionale of hemisferische achtergrond. In dit rapport is achtergrond opgevat als een hemisferische achtergrond.

De gegevens over de bijtelling zijn in De Ruiter et al. (2006) benoemd als de ‘achtergrond-depositie door natuurlijke bronnen, door antropogene bronnen buiten Europa en van niet-gemodelleerde zuren’ (zie ook Tabel 1.1). Dit lijkt niet geheel correct. Immers, zoals uit het voorgaande is gebleken, spreken de publicaties waaraan wordt gerefereerd, van ‘deposition from natural sources’ en ‘natural deposition’. Antropogene bronnen zouden dus in de bijtelling niet verdisconteerd zijn.

Er zijn in het verleden schattingen gemaakt voor de bijdragen anders dan van stikstof of zwavel, dat van antropogene herkomst binnen het modelgebied is. Hiervoor staan de onderzoeker in principe twee methoden ten dienste. De eerste manier is om afzonderlijke schattingen te maken voor de natuurlijke situatie (en de daaruit volgende depositie) en voor de bijdrage van antropogene bronnen buiten het modelgebied. Deze benadering kan gedeeltelijk gebaseerd zijn op meetresultaten. De tweede manier is om gebruik te maken van een verspreidingsmodel. De berekeningen hiermee zijn dan gebaseerd op schattingen van de natuurlijke emissies in het modelgebied en op bijdragen van buiten het modelgebied. Voor het laatste aspect overlappen beide methodes elkaar dus.

Beide methodes hebben gemeen dat een goed beeld moet bestaan van alle stoffen die via de atmosfeer een verzurende en/of vermestende werking kunnen uitoefenen. Dit betekent dus dat er informatiebronnen moeten zijn om de bijdragen te kunnen schatten van bijvoorbeeld stoffen met organisch gebonden stikstof, met organisch gebonden zwavel, voor andere anorganische zuren dan salpeterzuur en zwavelzuur en voor organische zuren.

De bijtelling die wordt gehanteerd voor de bijdrage van niet-gemodelleerde bronnen, wordt impliciet in de tijd constant verondersteld. Mogelijk is dit valide voor de bijdrage uit natuurlijke bronnen over een periode van enkele tientallen jaren. De bijdragen uit niet-gemodelleerde, antropogene bronnen zullen echter over die periode lang niet altijd constant zijn. Een eventuele trend is echter lastig vast te stellen zonder langetermijnmeetresultaten.

2.2 De berekeningsmethodiek

Het Operationele Prioritaire Stoffen model (ops) is ontwikkeld om dispersie en depositie van luchtverontreinigende stoffen op verschillende schaalniveaus te berekenen (Van Jaarsveld, 1995, 2004). Het model dient onder andere voor de berekening van de verzurende en vermestende depositie in Nederland. De atmosferische processen die in het model zijn opgenomen zijn dispersie, droge depositie, natte depositie en omzetting. Het ops-model berekent luchtconcentraties van ammoniak (NH_3), ammonium (NH_4^+), stikstofoxiden (NO_x)⁵, nitraat (NO_3^-)⁶, zwaveldioxide (SO_2) en sulfaat (SO_4^{2-}) en deposities van gereduceerd stikstof (NH_x), geoxideerd stikstof (NO_x) en geoxideerd zwavel (SO_x). Als invoer voor deze berekeningen worden emissiebestanden van ammoniak, stikstofoxiden en zwaveldioxide gebruikt. Deze

5) De som van stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO_2), waarin tevens zijn begrepen salpeterigzuur (HNO_2) en peroxyacetylnitrat (PAN).

6) Waarin begrepen salpeterzuur (HNO_3).

bestanden bevatten ruimtelijk verdeelde antropogene emissies voor Nederland, de Noordzee en vrijwel alle Europese landen.

De zure (of verzurende) depositie wordt gedefinieerd als de som van de natte en droge depositie van verzurende componenten. Hierbij wordt aangenomen dat één mol zwaveldioxide resulteert in twee mol zuurequivalenten en dat een mol stikstofoxiden en een mol ammoniak elk één equivalent zuur opleveren. Ze wordt dus berekend volgens:

$$\text{zuurdepositie} = 2 \times [\text{SO}_x] + [\text{NO}_y] + [\text{NH}_x] \text{ (+ eventueel overige zure stoffen)}$$

waarbij:

$[\text{SO}_x]$ de totale, dat is de droge plus de natte, depositie van zwavelverbindingen;

$[\text{NO}_y]$ de totale depositie van geoxideerde stikstofverbindingen;

$[\text{NH}_x]$ de totale depositie van gereduceerde stikstofverbindingen.

Dit wordt ook wel de depositie van potentieel zuur genoemd, omdat het in feite om de maximale waarde van de verzurende flux gaat.⁷⁾ De depositie van potentieel zuur wordt uitgedrukt in mol zuurequivalenten (H^+) per hectare per jaar. De bijdrage van de afzonderlijke componenten aan depositie, SO_x , NO_y en NH_x wordt uitgedrukt in mol per hectare per jaar.

De stikstof (of vermestende) depositie wordt berekend uit:

$$\text{stikstofdepositie} = F [\text{NO}_y] + [\text{NH}_x] \text{ (+ eventueel overige vermestende stoffen)}$$

De uitkomsten van de berekening voor geoxideerd zwavel (SO_x) en geoxideerd stikstof (NO_y) worden niet geschaald of gekalibreerd op de uitkomsten van metingen. Dit betekent dat niet-gemodelleerde bronnen niet in de uitkomsten verdisconteerd zijn.

De ammoniakconcentraties die met OPS zijn gemodelleerd, blijken lager te zijn dan de gemeten concentraties. Dit verschil tussen de uitkomsten van metingen en berekeningen bedraagt 25 tot 30% en heet ook wel het ammoniakgat. De oorzaken van het verschil tussen de gemeten en berekende concentratie liggen mogelijk in een onderschatting van de emissies of mogelijk onjuist gekwantificeerde parameters in het model waarmee de concentraties en deposities worden berekend (Van Jaarsveld, 2004; Van Pul et al., 2004). De berekende concentraties worden in overeenstemming gebracht met de gemeten concentratie met behulp van meetresultaten uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) van het RIVM (Van Jaarsveld en Van Pul, 2004).⁸⁾

De droge depositie is gerelateerd aan de gemeten concentraties van ammoniak (en ammonium) in lucht. De drogedepositieflux die het model berekent, wordt vermenigvuldigd met de verhouding tussen gemeten en berekende concentraties. Metingen van ammonium in neerslag leveren de nattedepositieflux. De gemiddelde verhouding tussen gemeten en de met OPS berekende natte depositie levert een vermenigvuldigingsfactor voor de berekening van de natte depositie. Er is hier dus sprake van een schaling op meetresultaten. Een bijtelling voor bijvoorbeeld niet-verdisconteerde bronnen wordt voor gereduceerd stikstof (NH_x) dan ook niet toegepast.

7) De daadwerkelijke verzuring hangt onder andere af van processen in de bodem.

8) Impliciet wordt hiermee verondersteld dat de gebruikte ammoniakemissies onderschattingen zijn.

De met het OPS-model berekende verzurende depositie wordt uiteindelijk opgehoogd met een bedrag van 225 mol.ha⁻¹, waarmee de invloed van niet-gemodelleerde bronnen verdisconteerd is. Voor de vermestende depositie vindt een bijtelling van 50 mol.ha⁻¹ plaats. Deze correcties zijn onafhankelijk van de ruimtelijke resolutie van de depositiegegevens. Dit betekent dat als depositiegegevens voor 5x5-kilometergebieden wordt gepresenteerd, de correctie van 225 respectievelijk 50 mol.ha⁻¹ voor elke individuele gridcel geldt. De correctie kent dus ook geen ruimtelijke afhankelijkheid.

2.3 De publicatie van Locht en Van Aalst

De publicatie van Locht en Van Aalst (1988) vormt een belangrijke bron voor de schatting van de depositie uit niet-gemodelleerde bronnen.⁹⁾ De publicatie stelt als doel van het onderzoek: '[...] het maken van een schatting van de belasting van de Nederlandse bodem door droge en natte depositie van verzurende stoffen bij afwezigheid van antropogene emissies'.¹⁰⁾ De auteurs proberen dit doel op twee manieren te bereiken:

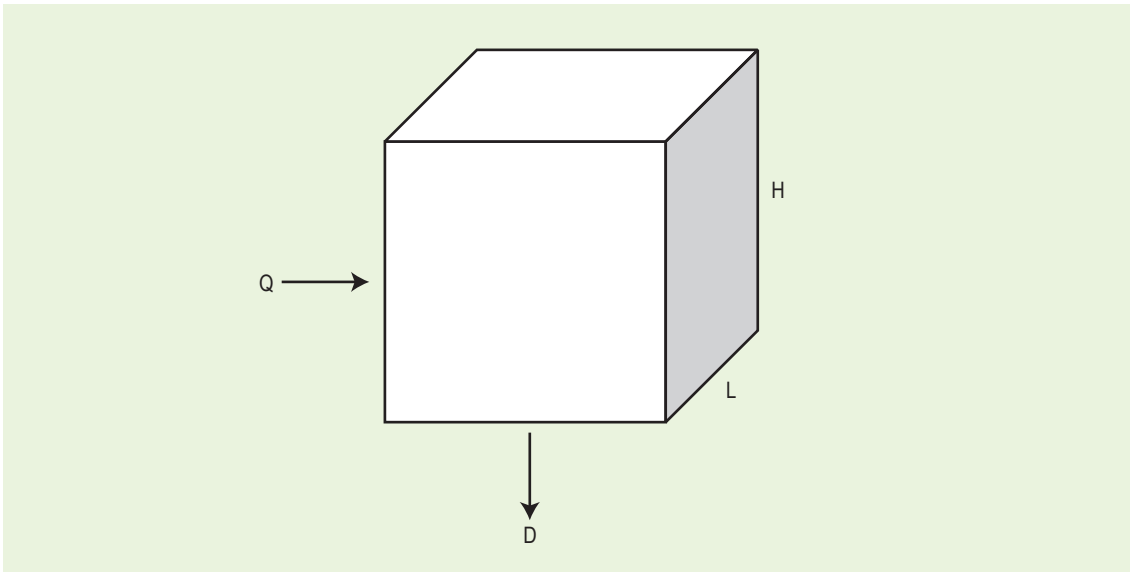
- Schatting van de depositie met behulp van emissiegegevens. Hierbij is uitgegaan van schattingen van de 'natuurlijke' emissies, waarbij vervolgens met een boxmodel de deposities zijn berekend (Rodhe, 1978). De onzekerheden bij deze aanpak komen voort uit onzekerheden in emissiegegevens, zowel in termen van sterkte als van locatie. Bovendien vereist deze aanpak dat alle bronnen bekend zijn.
- Schatting van de depositie op basis van concentratiemetingen in achtergrondgebieden. Ook hierbij kunnen zich onzekerheden voordoen, bijvoorbeeld door een onvolledige dekking in ruimte en tijd. Ook kan het problematisch zijn om de resultaten van elders verrichte metingen te vertalen naar de specifieke Nederlandse situatie. Meetgegevens kennen bovendien het nadeel dat er geen informatie is over welk deel van de gemeten concentratie van natuurlijke origine is en welk deel niet. Het hoeft ook niet zo te zijn dat metingen die in door milieuverontreiniging (relatief) onbelaste gebieden zijn uitgevoerd, per definitie een natuurlijke situatie vertegenwoordigen.

Het gebruikte model bij de schatting van de depositie met behulp van emissiegegevens is eenvoudig (*Figuur 2.1*). De afmetingen van de box worden bepaald door pragmatische overwegingen. Van belang hierbij zijn de atmosferische verblijftijd van de beschouwde stof en de hoogte waarop de emissie plaatsvindt. De afmeting van de doos kan daardoor variëren van wereldschaal, bijvoorbeeld voor de emissie door vulkanen, tot Europese schaal.

De berekening stoelt op een aantal aannames. De emissie (Q) wordt geacht te leiden tot een concentratie (c) die constant is en die bovendien overal in de doos gelijk is. Bijgevolg zullen depositie en een eventuele omzetting in de doos ook uniform verdeeld plaatsvinden. Op eenvoudige wijze kunnen nu een aantal grootheden worden berekend.

9) Anders dan de titel 'Depositie van verzurende stoffen in Nederland door niet-antropogene bronnen' suggereert, gaat het rapport ook in op deposities van antropogene herkomst.

10) Locht en Van Aalst (1988), pagina 5.



Figuur 2.1 Het boxmodel van Rodhe

Voor de concentratie geldt:

$$c = \frac{M}{HL^2}$$

waarbij M de totale massa in de doos is. De massa M is gelijk aan de emissie Q . Voor de droge depositieflux, D_d , kan worden afgeleid:

$$D_d = v_d L^2 c$$

waarin v_d de droge depositiesnelheid is.

De natte depositieflux, D_w , volgt uit:

$$D_w = f(\Lambda)HL^2c$$

waarbij $f(\Lambda)$ een lineaire functie van de scavengingcoëfficiënt Λ is. Hierbij is voor de Nederlandse situatie voor Λ een waarde van $0,3 \text{ uur}^{-1}$ genomen.

Voor de concentratie van een secundaire component, C_s , na omzetting geldt:

$$C_s = kHL^2c$$

waarbij k de reactieconstante van de beschouwde reactie (omzetting) is.

De eenvoud van het model leidt ertoe dat berekende fluxen evenredig veranderen met de verandering van de waarde van een van de parameters.

De box is een afgebakend deel van de atmosfeer, waarbij L en H de horizontale respectievelijk verticale afmeting van de box zijn. Q stelt hierbij de emissie en D de depositie voor (naar Rodhe, 1978).

Tabel 2.1 Natuurlijke concentraties van zwavelverbindingen en bijbehorende drogedepositiesnelheden en droge-depositiefluxen volgens Locht en Van Aalst (1988).

Component	Concentratie	Droge depositie snelheid	Droge depositieflux
	ng S.m ⁻³	cm.s ⁻¹	mol S.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Zwavelwaterstof (H ₂ S)	33	0,2	0,7
Dimethylsulfide ((CH ₃) ₂ S)	6	0,2	0,1
Carbonylsulfide (COS)	770	0,01	0,8
Zwavelkoolstof (CS ₂)	100	0,2	2
Zwavedioxide (SO ₂)	70	0,8	6
Sulfaataerosol (SO ₄ ²⁻)	90	0,2	1,8
Methaansulfonzuur (CH ₃ SO ₃ H)	8	0,2	0,2
Totaal			12 ¹⁾

1) Afgerond getal.

2.3.1 De depositie van zwavel

Locht en Van Aalst (1988) schatten de depositie van zwavelverbindingen met behulp van het boxmodel op 30 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹; de onzekerheidsmarge is 10-50. Hieruit blijkt dat de emissie uit vulkanen en de emissie van dimethylsulfide uit zeewater verreweg de belangrijkste (natuurlijke) bronnen vormen.¹¹⁾

De schatting van de depositie van zwavelverbindingen met behulp van concentratiemetingen bedraagt 62 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹. Hiervan is 12 mol droge depositie (Tabel 2.1) en 50 mol natte depositie. De onzekerheidsmarge in het totaal bedraagt 20-200. De berekening van de natte depositie is gebaseerd op een veronderstelde 'natuurlijke' sulfaatconcentratie van 6,3 µmol SO₄.l⁻¹¹²⁾ en een neerslaghoeveelheid van 800 mm.

2.3.2 De depositie van geoxideerd stikstof

Locht en Van Aalst (1988) schatten de depositie van geoxideerde stikstofverbindingen met behulp van het boxmodel op 14 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹, de onzekerheidsmarge is 3-40. Hierbij is rekening gehouden met een breed scala aan natuurlijke emissies¹³⁾. Hieruit blijkt dat de emissie uit de bodem en uit onweer verreweg de belangrijkste bronnen vormen.

De schatting van de depositie van stikstof in de vorm van geoxideerde verbindingen met behulp van concentratiemetingen bedraagt 36 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹. Hiervan is 13 mol droge depositie (Tabel 2.2) en 23 mol natte depositie. De onzekerheidsmarge in het totaal bedraagt 13-100. De berekening van de natte depositie is gebaseerd op een veronderstelde 'natuurlijke' nitraatconcentratie van 3 µmol NO₃.l⁻¹¹⁴⁾ en een neerslaghoeveelheid van 800 mm.

11) Zie Bijlage C, Tabel C1.

12) Locht en van Aalst (1988), pagina 54.

13) Zie Bijlage C, Tabel C2.

14) Locht en van Aalst (1988), pagina 54.

Tabel 2.2 Natuurlijke concentraties van verbindingen van geoxideerd stikstof en bijbehorende drogedepositiesnelheden en drogedepositiefluxen.

Component	Concentratie	Drogedepositie-snelheid	Drogedepositieflux
	ng N.m ⁻³	cm.s ⁻¹	mol N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Nitraataerosol (NO ₃)	30	0,2	1,4
Stikstofoxiden (NO _x)	30	0,3	2,1
Salpeterzuur (HNO ₃)	20	2	9,0
Peroxyacetylnitraat (PAN)	10	0,25	0,6
Totaal	.	.	13 ¹⁾

1) Afgerond getal.

Tabel 2.3 Natuurlijke concentraties van verbindingen van gereduceerd stikstof en bijbehorende drogedepositiesnelheden en drogedepositiefluxen.

Component	Concentratie ¹⁾	Drogedepositie-snelheid	Drogedepositieflux
	ng N.m ⁻³	cm.s ⁻¹	mol N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Ammoniak (NH ₃)	0,3/0,02	1,2	43
Ammoniumaerosol (NH ₄)	0,2/0,04	0,2	5
Totaal			48

1) Concentratie boven land respectievelijk boven de oceaan.

2.3.3 De depositie van gereduceerd stikstof

Locht en Van Aalst (1988) schatten de depositie van gereduceerde stikstofverbindingen met behulp van het boxmodel op 22 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹, de onzekerheidsmarge is 7-70. Hierbij is rekening gehouden met de emissie uit de bodem en de emissie door fauna. ¹⁵⁾

De schatting van de depositie van stikstof in gereduceerde vorm met behulp van concentratiemetingen bedraagt 66 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹. Hiervan is 48 mol droge depositie (Tabel 2.3) en 18 mol natte depositie. De onzekerheidsmarge in het totaal bedraagt 31-150. De berekening van de natte depositie is gebaseerd op een veronderstelde 'natuurlijke' ammoniumconcentratie van 2,3 μmol NH₄.l⁻¹ ¹⁶⁾ en een neerslaghoeveelheid van 800 mm.

2.3.4 De depositie van halogeenhoudende zuren

De schatting van de depositie van halogeenhoudende zuren richt zich in Locht en Van Aalst (1988) vooral op waterstofchloride (HCl). Deze wordt met behulp van het boxmodel geschat op 6 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹, de onzekerheidsmarge is 2-20. Hierbij is rekening gehouden met emissies door vulkanen en uit oceanen. ¹⁷⁾ Een schatting van de depositie van halogeenhoudende

15) Zie Bijlage C, Tabel C3.

16) Locht en van Aalst (1988), pagina 54.

17) Zie Bijlage C, Tabel C4.

Tabel 2.4 Bijdrage van deposities uit natuurlijke bronnen (Locht en Van Aalst, 1988). Ter vergelijking is ook de depositie uit het midden van de jaren tachtig van de twintigste eeuw vermeld.

Componentgroep	'Huidige' depositie ¹⁾	Op basis van emissies	Op basis van concentraties
	mol zuur.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹		
Stikstof, geoxideerd	1310	14	36
Stikstof, gereduceerd	1940	22	66
Zwavel	2750	60	124
Halogeenhoudende zuren	~100	6	.. ²⁾
Organische zuren	~250	.. ³⁾	60
Fosforverbindingen	verwaarloosbaar		
Totaal ⁴⁾	6400	160	290

1) 'Huidige' verwijst hier naar de depositie in de periode kort voor de verschijningsdatum van het rapport; dat is dus 1987, 1988.

2) Schatting om methodische redenen niet mogelijk. In het totaal is de bijdrage op basis van emissies verdisconteerd.

3) Schatting om methodische redenen niet mogelijk. In het totaal is de bijdrage op basis van concentraties verdisconteerd.

4) Op honderdtallen respectievelijk tientallen afgerond.

zuren met behulp van concentratiemetingen is niet gemaakt. De auteurs stellen dat methodische bezwaren een dergelijke schatting onmogelijk maken. ¹⁸⁾

2.3.5 De depositie van organische zuren

De schatting van de depositie van organische zuren is alleen gebaseerd op concentratiemetingen. De auteurs stellen dat een schatting op basis van emissies niet mogelijk is. Het argument dat zij hiervoor gebruiken, is dat organische zuren niet als zodanig in de atmosfeer geëmitteerd worden. Organische zuren ontstaan in de atmosfeer zelf, voornamelijk door oxidatie van formaldehyde (methanal, CH₂O) acetaldehyde (ethanal, CH₃CHO). Locht en Van Aalst (1988) schatten de droge en de natte depositie beide op 30 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹, totaal dus 60 zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹. De opgegeven onzekerheidsmarge van 5-150 omschrijven de auteurs als 'arbitrair'. ¹⁹⁾ Verder stellen ze: 'De schattingen voor organische zuren zijn zeer speculatief door het ontbreken van voldoende gegevens'. *En marge* van dit onderwerp presenteren de auteurs ook nog een schatting voor de antropogene bijdrage: 260 zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹.

2.3.6 De totale 'natuurlijke' depositie

Locht en Van Aalst (1988) presenteren uiteindelijk een totaal van hun afzonderlijke geschatte bijdragen. ²⁰⁾ De schatting op basis van emissiegegevens bedraagt 160 zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹, die op basis van meetgegevens 290 zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹ (Tabel 2.4). Deze bijdragen heten in de tabel 'natuurlijke depositie'. Interessant is dat Locht en Van Aalst onder de kop 'Huidige depositie in Ned.' bijdragen opvoeren van 100 mol voor 'halogenen' en 250 mol voor 'org. zuren'. Het lijkt erop dat het getal van 290 mol het getal is dat later is opgevoerd als correctie voor de natuurlijke depositie in de depositieberekeningen.

18) Letterlijk: 'De diverse onderzoeken zijn niet bruikbaar voor een schatting van de depositie van HCl uit concentratiegegevens'. De argumentatie die de auteurs hiervoor aanreiken – lage concentratie, snelle verwijdering, ongeschiktheid metingen van chloride in regenwater, antropogene bijdragen – zijn valide (en tegenwoordig ook nog van toepassing).

19) Locht en Van Aalst (1988), pagina 66, laatste regel.

20) Locht en Van Aalst (1988), tabel 38, pagina 71.

3 Resultaten en discussie

Dit hoofdstuk geeft een overzicht van de stoffen met een potentieel verzurende en/of vermes-tende werking. Vervolgens worden schattingen gemaakt van de bijdragen die de verschillende stoffen of stofgroepen aan de depositie zouden kunnen leveren.

3.1 Methodische uitgangspunten

Schattingen van de bijtellingen kunnen op twee manieren worden gemaakt: met meetgegevens en met modelberekeningen (of een combinatie van beide). In deze notitie worden de volgende uitgangspunten gehanteerd:

- Schattingen zullen in eerste instantie en voor zover mogelijk op meetgegevens worden gebaseerd.
- Zijn er geen meetgegevens beschikbaar, dan kunnen schattingen gebaseerd worden op modelberekeningen.
- Zo mogelijk zullen schattingen op basis van meetgegevens ondersteund worden met berekeningen aan de hand van modellen.

Het is goed denkbaar dat de milieukwaliteit waarover hier gesproken wordt, in de tijd variabel is of een trendmatige verandering te zien geeft of heeft gegeven. Daar wordt in deze notitie geen rekening mee gehouden.

3.2 Verzurende en vermestende stoffen

De berekening van de verzurende en vermestende depositie is volgens de tot nu toegepaste methodiek gebaseerd op schattingen van de antropogene emissies van zwaveldioxide (SO_2), stikstofoxiden (NO_x) en ammoniak (NH_3). Daarnaast kan echter nog een breed scala aan andere stoffen met een (potentieel) verzurende en/of vermestende werking in de atmosfeer voorkomen. Het kan hier gaan over stoffen van antropogene herkomst, maar ook (mede) om stoffen van natuurlijke origine. De wetenschappelijke literatuur levert vele suggesties. Deze stoffen kunnen zelf verzurend of vermestend zijn, maar soms ook gaat het om stoffen die in de atmosfeer of de bodem omgezet worden, of kunnen worden in verzurende of vermestende stoffen.

Tot de categorie ‘zwavelverbindingen’ behoren: zwavelwaterstof (H_2S), methylsulfide (CH_3SH), dimethylsulfide ($[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$, ook wel DMS) en methaansulfonzuur ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Zwavelwaterstof, methylsulfide en dimethylsulfide reageren in de troposfeer met het hydroxylradicaal (OH) en worden uiteindelijk grotendeels omgezet in zwaveldioxide. Koolstofdissulfide (CS_2) en carbonylsulfide (COS) horen hier niet bij. Koolstofdissulfide wordt in de atmosfeer vooral omgezet in carbonylsulfide. Carbonylsulfide is uitermate stabiel en wordt pas in de stratosfeer afgebroken.

In de categorie ‘stikstofverbindingen’ vinden we: amines (R_1NH_2 , $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$), peroxyacetylnitraat (PAN), distikstofoxide (N_2O , lachgas), nitroverbindingen (RNO_2), salpeterigzuur (HNO_2), N-nitrosamines ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NNO}$ en RNHNO), ureum [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], methylcyanide (CH_3CN), alkylnitraten (RONO_2), aminozuren en eiwitten.

In de categorie ‘halogeenverbindingen’: fluorwaterstof (HF), chloorwaterstof (HCl), methylchloride (CH₃Cl, chloormethaan).

In de categorie ‘fosforverbindingen’: fosforzuur (H₃PO₄), fosfine (PH₃).

In de categorie ‘organische zuren’: mierenzuur (HCOOH, methaanzuur), azijnzuur (CH₃COOH, ethaanzuur), propionzuur (CH₃CH₂COOH, propaanzuur), oxaalzuur (COOHCOOH, ethaandizuur) en nog een heel scala aan andere organische zuren (algemeen aangeduid met RCOOH).

3.3 Geoxideerd zwavel

In de berekeningsmethodiek vindt een bijtelling plaats voor de achtergronddepositie van (geoxideerd) zwavel. Deze bedraagt 24 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹ voor de droge depositie en 84 mol zuur/(ha.jaar) voor de natte depositie. In de droge depositie is een bedrag verdisconteerd van 8 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹ dat afkomstig is van andere vormen van zwavel dan geoxideerd zwavel. De bijtelling is grotendeels terug te voeren op Locht en Van Aalst (1988). Deze geven een drogedepositieflux van 8 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹ ²¹⁾ en een nattedepositieflux van 50 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹.

De aannames van Locht en Van Aalst lijken gedeeltelijk nog valide. Er zijn echter uitzonderingen. Zo heeft een recentere analyse geleerd dat de achtergrondconcentratie van sulfaat in neerslag mogelijk wat aan de hoge kant is geschat. Whelpdale et al. (1997) komen voor ‘remote marine regions’ tot een waarde van 3 μmol sulfaat.l⁻¹ in neerslag met een range van 1-6 μmol SO₄.l⁻¹. Dit zou, bij een neerslaghoeveelheid van 800 mm, een nattedepositieflux van 24 (8-48) mol SO₄.ha⁻¹.jaar⁻¹ betekenen. De verhouding van de droge en de natte depositie neemt gewoonlijk af met toenemende afstand tot brongebieden van luchtverontreiniging. Vlak bij bronnen heeft de droge depositie de overhand, maar in achtergrondgebieden zijn natte en droge depositie even belangrijk (Whelpdale et al., 1997). We hanteren daarom een drogedepositieflux die gelijk is aan de nattedepositieflux: 24 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹.

Er is nog een andere manier om een indruk te krijgen van de bijdrage van de niet-gemodelleerde bronnen. Het EMEP-model berekent onder andere de depositie op Nederland (Klein en Benedictow, 2006). Het EMEP-model houdt rekening met een soort basissituatie, de zogenoemde ‘Boundary and Initial Conditions’. Hierbij worden lage beginconcentraties van zwaveldioxide en sulfaataerosol verondersteld, namelijk 0,13 ppb zwaveldioxide en 0,13 ppb sulfaataerosol. Dit zou opgevat kunnen worden als een natuurlijk niveau. Ook is rekening gehouden met een deel van de natuurlijke emissies: deze zijn verwoord onder het hoofd ‘Natural marine emissions’.

Het EMEP-model berekent voor Nederland een depositie van 7 Mg S die afkomstig is van de ‘Boundary and Initial Conditions’ en een depositie van 3 Mg S die afkomstig van is ‘Natural marine emissions’. De schatting van de bijdrage van de ‘Natural marine emissions’ is gebaseerd op de veronderstelling dat het om biogene emissies van dimethylsulfide gaat, die bovendien volledig als zwaveldioxide worden teruggevonden (Tarrasón et al., 1995). De deposities komen daarmee volgens het EMEP-model op 60 respectievelijk 25 mol S.ha⁻¹.jaar⁻¹. ²²⁾ Deze bedragen

21) Hierbij is geen rekening gehouden met de bijdrage van 4 mol S in de vorm van zwavelverbindingen anders dan in de vorm van geoxideerd zwavel. Dit bedrag is in de berekening van de bijtelling wel meegenomen.

22) Hierbij is gerekend met oppervlak van Nederland van 37.000 km².

zijn in de orde van grootte van de schattingen op basis van metingen. Er zal gerekend worden met een bijdrage van $24 \text{ mol S ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$, voor zowel de droge als de natte depositie.

3.4 Overig zwavel

In de berekeningsmethodiek wordt rekening gehouden met een bijtelling voor de achtergronddepositie van zwavelverbindingen anders dan van geoxideerd zwavel. Deze bedraagt $8 \text{ mol zuur ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ en is opgenomen in de bijtelling voor de depositie van geoxideerde zwavelverbindingen. Andere dan de hiervoor genoemde zwavelverbindingen worden niet in de berekeningen meegenomen. Zij worden daarmee impliciet geacht geen substantiële bijdrage te leveren aan de zwaveldepositie in Nederland. Wel is het al lang bekend dat vele andere zwavelverbindingen in de atmosfeer kunnen voorkomen, waaronder zwavelwaterstof (H_2S), zwavelkoolstof (CS_2), carbonylsulfide (COS) en een breed scala aan stoffen met organisch gebonden zwavel, waaronder dimethylsulfide (DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), dimethylsulfoxide (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) en methaansulfonzuur ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).

De meeste van deze stoffen worden in de troposfeer omgezet in zwaveldioxide. Dit betekent dus dat een deel van het (natuurlijke) zwaveldioxide afkomstig is van andere bronnen dan direct geëmitteerd zwaveldioxide. Niettemin kunnen de stoffen ook via (droge) depositie verwijderd worden. Locht en Van Aalst schatten de totale, directe flux van zwavelwaterstof, zwavelkoolstof, carbonylsulfide, dimethylsulfide en methaansulfonzuur op $4 \text{ mol S}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$.²³⁾

De bijdrage van geoxideerde zwavelverbindingen kwam al in de voorgaande paragraaf ter sprake. Daar bleek ook dat in de bijtelling een deel zit, dat afkomstig is van niet geoxideerde zwavelverbindingen. Het gaat weliswaar niet om een grote bijdrage, maar omwille van de herkenbaarheid is het handiger om deze bijdrage apart te benoemen. Deze bijdrage is geschat op $10 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$.

3.5 Geoxideerd stikstof

In de berekeningsmethodiek wordt rekening gehouden met een bijtelling voor de achtergronddepositie van geoxideerd stikstof. Deze bedraagt $13 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ voor de droge depositie en $36 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ voor de natte depositie. In het OPS-model is 'NO_x' gedefinieerd als de som van stikstofmonoxide (NO), stikstofdioxide (NO₂), peroxyacetylnitrat (PAN) en salpeterigzuur (HNO₂).

Een indicatie over de depositie in achtergrondgebieden geeft Whelpdale et al. (1997). Zij komen voor de concentratie van nitraat (NO₃) in neerslag in 'remote marine regions' tot een waarde van $3 \mu\text{mol NO}_3\cdot\text{l}^{-1}$ in neerslag. Dit zou, bij een neerslaghoeveelheid van 800 mm, een natte-depositieflux van $24 \text{ mol NO}_3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ betekenen. Bij de aanname dat, net zoals bij geoxideerd zwavel, natte en droge depositie evenveel bijdragen, komt de droge depositie op $24 \text{ mol NO}_3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$. De achtergronddepositie van geoxideerd is dan totaal $48 \text{ mol NO}_3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$.

23) Locht en Van Aalst (1988), pagina 53: 0,7 mol van waterstofsulfide, 2 mol van zwavelkoolstof, 0,8 mol van carbonylsulfide, 0,2 mol van dimethylsulfide en 0,2 mol van methaansulfonzuur.

Ook hier is er nog een andere manier om een indruk te krijgen van de bijdrage van de niet-gemodelleerde bronnen. Het EMEP-model berekent eveneens de depositie op Nederland (Klein & Benedictow, 2006). Het EMEP-model houdt rekening met invoer in het modelgebied, de zogenoemde 'Boundary and Initial Conditions'. Bij de 'Boundary and Initial Conditions' wordt een uitgangsniveau van 0,084 ppb stikstofmonoxide (NO), 0,084 ppb stikstofdioxide (NO₂), 0,064 ppb salpeterzuur (HNO₃) en van 0,2 ppb peroxyacetylnittraat (PAN) verondersteld. Dit zou opgevat kunnen worden als een natuurlijk niveau.

Het EMEP-model berekent voor Nederland een depositie van 7 Mg N die afkomstig is van de 'Boundary and Initial Conditions'. De depositie komt daarmee op 60 mol stikstof/(ha.jaar).²⁴ Deze bedragen zijn in de orde van grootte van de schattingen op basis van metingen. Er wordt hier gerekend rekenen met een bijdrage van 24 mol/(ha.jaar) voor zowel de droge als de natte depositie.

3.6 Gereduceerd stikstof

De berekeningsmethodiek kent geen bijtelling voor de achtergronddepositie van gereduceerd stikstof. Deze bijdrage wordt geacht verdisconteerd te zijn door de schaling op de meetresultaten. De schatting van Locht en Van Aalst (1988) voor deze bijdragen bedroeg 27 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹ voor de natte depositie en 48 mol N.ha⁻¹.jaar⁻¹ voor de droge depositie.

Een indicatie over de depositie in achtergrondgebieden geeft Whelpdale et al. (1997). Hij komt voor 'remote marine regions' tot een, relatief lage, waarde van 3 µmol NH₄.l⁻¹ in neerslag. Dit zou, bij een neerslaghoeveelheid van 800 mm, een nattedepositieflux van 24 mol µmol NH₄.l⁻¹ betekenen. Bij de aanname dat, net zoals bij geoxideerd zwavel, natte en droge depositie evenveel bijdragen, komt de droge depositie op 24 mol µmol NH₄.l⁻¹. De achtergronddepositie zou dan totaal 48 µmol NH₄.l⁻¹ zijn. Het EMEP-model biedt in het geval van ammonium geen aanvullende informatie.

3.7 Overig stikstof

De berekeningsmethodiek houdt geen rekening met een bijtelling voor de achtergronddepositie van stikstofverbindingen anders dan die van geoxideerd en gereduceerd stikstof, met uitzondering van salpeterigzuur (HNO₂) en peroxyacetylnittraat (PAN).²⁵ Deze worden daarmee impliciet geacht geen substantiële bijdrage aan de stikstofdepositie in Nederland te leveren. Wel is het al lang bekend dat vele andere stikstofverbindingen in de atmosfeer kunnen voorkomen, waaronder amines (R₁NH₂, R₁R₂NH, R₁R₂R₃N), distikstofoxide (N₂O, lachgas), nitroverbindingen (RNO₂), N-nitrosamines (R₁R₂NNO en RNHNO), ureum [CO(NH₂)₂], methylcyanide (CH₃CN), alkylnitraten (RONO₂), aminosuren en eiwitten.

Een onderzoek uit 1993 biedt aanknopingspunten voor het maken van een schatting van de depositie in de Nederlandse situatie (Rendell et al., 1993). Dit onderzoek leert dat het niveau van opgelost organisch stikstof (DON, Dissolved Organic Nitrogen) in regenwater in het zuidelijke

24) Hierbij is gerekend met oppervlak van Nederland van 37.000 km².

25) Zie ook § 2.2, 'De berekeningsmethodiek'.

deel van de Noordzee $6,3 \mu\text{mol N.l}^{-1}$ bedraagt. Deze hoeveelheid is gebruikt om een eersteorde-schatting te maken van de bijdrage aan de totale stikstofdepositie in Nederland. De natte depositie draagt in Nederland voor ongeveer eenderde bij aan de totale stikstofdepositie. De totale depositie zou dan, bij een neerslaghoeveelheid van 800 mm/jaar , uitkomen op $150 \text{ mol N.ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$.²⁶⁾

Een belangrijk aandachtspunt bij deze groep van stikstofverbindingen is in hoeverre ze bijdragen aan de verzuring en de vermisting. Hierbij is het van belang of deze stoffen wel door planten kunnen worden opgenomen of dat ze eerst moeten worden gemineraliseerd.²⁷⁾ De meningen zijn hierover verdeeld. Er zijn aanwijzingen dat organisch gebonden stikstof onder bepaalde omstandigheden direct door planten kan worden opgenomen (Jones et al., 2005; Lipson en Näsholm, 2001; Perakis en Hedin, 2002; Seitzinger en Sanders, 1999; Van Breemen, 2002; Willet et al., 2004).

De bijdrage van het overige stikstof wordt geschat op totaal $150 \text{ mol N.ha}^{-1} \cdot \text{jaar}^{-1}$. De aannames hierbij zijn: een concentratie van $6,3 \mu\text{mol N.l}^{-1}$, een neerslaghoeveelheid van 800 mm en een drogedepositieflux die twee maal de nattedepositieflux bedraagt. De veronderstelling is dat de bijdrage van de overige stikstofverbindingen vooral in de vorm van organisch gebonden stikstof is. Dit levert geen bijdrage tot de verzuring, maar wel tot de vermisting.

3.8 Halogeenzuren

In de berekeningsmethodiek is rekening gehouden met een bijtelling voor de achtergronddepositie van halogeenzuren. Halogeenzuren zijn de eenvoudige zuren van de halogenen, zoals waterstofchloride (HCl) en waterstoffluoride (HF). Locht en Van Aalst schatten de natuurlijke bijdrage van halogeenzuren tot de verzurende depositie op $6 \text{ mol zuur/(ha.jaar)}$. Eigenlijk gaat het alleen om een bijdrage van waterstofchloride, omdat 'de gezamenlijke bijdrage van deze zuren'²⁸⁾ klein is ten opzichte van de bijdrage van HCl'.²⁹⁾ De flux bedraagt $3 \text{ mol zuur/(ha.jaar)}$ voor de droge depositie en $3 \text{ mol zuur/(ha.jaar)}$ voor de natte depositie. Vulkanen leveren hiervan een bijdrage van 4 en oceanen van 2 mol/(ha.jaar) .

Waterstofchloride kent een grootschalig verspreidingspatroon. Schaarse metingen van waterstofchloride in lucht wijzen op concentraties in de orde van $0,3\text{-}0,6 \mu\text{g HCl/m}^3$ (Robange et al., 2002; Walker et al., 2004). Metingen van chloride in neerslag zijn niet bruikbaar om een schatting te maken van de nattedepositieflux. Dit komt omdat chloride in neerslag in belangrijke mate afkomstig is van natuurlijke bronnen³⁰⁾ en, in mindere mate, van antropogene bronnen.

Concentraties van fluoride in neerslag bedragen in Nederland $0,5\text{-}1 \mu\text{mol F.l}^{-1}$. Onder de aanname dat al het fluoride in neerslag afkomstig is van waterstoffluoride, resulteert een

26 Overigens is in 2006 een steekproef van beperkte omvang uitgevoerd. Het onderzoek betrof regenwater in de vorm van tweeweekse monsters van veertien locaties van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. De gemiddelde ammoniumconcentratie bedroeg $47 \mu\text{mol N/l}$. Op basis van de Kjeldahlstikstofbepaling kwam daar, gemiddeld, nog $22 \mu\text{mol N/l}$ bij. Dat is een aanvullende bijdrage van maar liefst 50%.

27 Dat wil zeggen: omgezet in gemakkelijk opneembare stoffen als ammonium en nitraat.

28 Bedoeld worden HF, HBr en HI.

29 Locht en Van Aalst (1988), pagina 56.

30 Vooral zeezout.

nattedepositieflux van $6 \text{ mol F}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$. Gegevens over het voorkomen van waterstoffluoride in lucht zijn in onvoldoende mate voorhanden om er een drogedepositieflux op te baseren.

Vooralsnog speculatief is de bijdrage van stratosferische fluorverbindingen. Deze kunnen in de stratosfeer omgezet worden in onder andere waterstoffluoride. De enige verwijderingsmechanismen in de stratosfeer zijn ontsnapping naar het helaal en overdracht naar de troposfeer. Het eerste mechanisme is alleen werkzaam voor zeer lichte gassen als waterstof en helium. Dit betekent dat waterstoffluoride via de troposfeer wordt afgevoerd en uiteindelijk weer op het aardoppervlak zal belanden. De hoeveelheden waar het om gaat, zijn echter zeer onzeker. Deze bijdrage wordt daarom buiten beschouwing gelaten.³¹⁾

We gaan hierbij uit van de volgende basisgegevens voor de berekening van de depositie van waterstoffluoride: een neerslaghoeveelheid van 800 mm, een concentratie van fluoride in neerslag van $0,75 \mu\text{mol F}\cdot\text{l}^{-1}$, een verhouding van natte en droge depositie van waterstoffluoride van 1:1. Evenzo voor de depositie van waterstofchloride: een concentratie van waterstofchloride in lucht van $0,45 \mu\text{g HCl}\cdot\text{m}^{-3}$, een drogedepositiesnelheid voor waterstofchloride van $1,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, een verhouding van natte en droge depositie van waterstofchloride van 1:1. Verder worden geen bijdragen van andere dan de hier genoemde halogeenhoudende zuren verondersteld. De bijdrage van de depositie van waterstofchloride en waterstoffluoride aan de verzurende depositie komt daarmee op 40 respectievelijk $10 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$.

3.9 Organische zuren

In de berekeningsmethodiek is rekening gehouden met een bijtelling voor de achtergronddepositie van een aantal organische zuren. Deze bedraagt $30 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ voor de droge depositie en $30 \text{ mol zuur}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{jaar}^{-1}$ voor de natte depositie. Het gaat hier om de gesommeerde bijdragen van mierenzuur (HCOOH)³²⁾, azijnzuur (CH_3COOH)³³⁾ en propionzuur ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$)³⁴⁾. De lucht bevat een breed scala aan organische verbindingen met een (potentieel) verzurende en/of vermestende werking. Ze komen in het algemeen in lage concentraties voor, in vergelijking met de hiervoor besproken zwavel- en stikstofverbindingen. De enige stoffen die kwantitatief nog enigszins van belang zouden kunnen zijn, zijn laagmoleculaire carbonzuren als methaanzuur (HCOOH , mierenzuur) en ethaanzuur (CH_3COOH , azijnzuur) en sulfonzuren (RSO_3H)³⁵⁾. Informatie over het voorkomen van deze stoffen op basis van metingen is niet in uitgebreide mate voorhanden. De genoemde stoffen kunnen in de gasfase voorkomen, maar ook gebonden aan aerosol (Fisseha et al., 2006). Mierenzuur en azijnzuur zijn goed wateroplosbaar. Dit alles leidt ertoe dat deze stoffen ook in neerslag kunnen worden aangetroffen.

31) Een oude schatting kwam tot een bijdrage van $0,03 \text{ mol}/(\text{ha}\cdot\text{jaar})$ (Slooff et al., 1988). De concentraties van een aantal fluorhoudende gassen in de stratosfeer zijn nu aanzienlijk hoger, zodat de uiteindelijke bijdrage aan de zuurdepositie ook groter zou kunnen zijn. Overigens zijn geleidelijk aan de zogenoemde harde CFK's – die de stratosfeer kunnen bereiken en daar worden afgebroken tot waterstoffluoride – vervangen door zachte CFK's. Deze zachte CFK's bereiken de stratosfeer niet en worden al in de troposfeer afgebroken. Ook deze zullen dus een bijdrage kunnen leveren. Genoemde bijdragen worden echter als marginaal beschouwd en zijn daarom buiten beschouwing gelaten.

32) Officiële naam methaanzuur.

33) Officiële naam ethaanzuur.

34) Officiële naam propaanzuur.

35) Met als belangrijkste vertegenwoordiger methaansulfonzuur ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).

Mierenzuur en azijnzuur in de atmosfeer kunnen zowel van natuurlijke als van antropogene herkomst zijn (Gabriel et al., 1999). Bosbranden vormen een belangrijke, natuurlijke bron van atmosferisch mierenzuur. De verbranding van biomassa en uitlaatgassen van auto's zijn de belangrijkste antropogene bronnen. Bovendien kunnen mierenzuur en azijnzuur in de atmosfeer ontstaan door oxidatie van formaldehyde (HCHO, methanal) respectievelijk acetaldehyde (CH₃CHO, ethanal). Er zijn nauwelijks langdurige meetreeksen die zijn gebaseerd op systematische monitoring. Uitspraken over het voorkomen van deze stoffen in lucht en regenwater kunnen dan ook alleen maar gebaseerd zijn op kortstondige(r) experimenten. Het kan verder niet worden uitgesloten dat formaldehyde en acetaldehyde vanuit de atmosfeer op vochtige oppervlakken deponeren en aldaar alsnog worden omgezet in mierenzuur respectievelijk azijnzuur.

De bijtelling voor de bijdrage van organische zuren is gebaseerd op Locht en Van Aalst (1988). Zij berekenen – overigens zonder onderbouwing – een ‘natuurlijke’ depositie van organische zuren van 60 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹.³⁶⁾ Daarnaast schatten deze auteurs dat er een antropogeen op te vatten depositie van organische zuren is ten bedrage van 260 mol zuur.ha⁻¹.jaar⁻¹.³⁷⁾ Hierbij is uitgegaan van de meetresultaten van luchtconcentraties van slechts één referentie (Van den Hout et al., 1985). Verder is verondersteld dat de droge en natte depositie evenveel bijdragen.

Sinds de publicatie van Locht & Van Aalst uit 1988 zijn er nieuwe meetgegevens over het voorkomen van organische zuren in lucht en neerslag beschikbaar gekomen. Een overzicht geeft Bijlage D. Hierbij bevindt zich echter geen informatie over de Nederlandse situatie. Metingen in Denemarken in een stedelijke en rurale omgeving geven geen grote verschillen in concentratieniveaus te zien (Granby et al., 1997). Dit beeld wordt bevestigd door onderzoek in Oostenrijk (Puxbaum et al., 1988). Dit zou op twee aspecten kunnen duiden. Enerzijds is het verkeer blijkbaar geen dominante (directe) bron en anderzijds kennen de stoffen gedeeltelijk een grootschalig verspreidingspatroon. Dit laatste komt ook tot uiting in de atmosferische verblijftijd die wordt geschat op enkele dagen (Whelpdale et al., 1997). De concentraties in de winter lijken hoger dan in de zomer. Geografische verschillen lijken daarentegen weer gering. Het onderzoek dat in Europa is uitgevoerd, is hier genomen om een schatting van (jaargemiddelde) concentraties te maken. Hierbij is gekozen voor de mediaanwaarde van de in de onderzoeken gepubliceerde gemiddelden. Dit levert een concentratie van mierenzuur op van 0,7 ppb en van azijnzuur van 0,8 ppb. De concentraties in regenwater zijn ontleend aan de metingen op regionale locaties.³⁸⁾ Er is voor mierenzuur in neerslag een concentratie van 5 µmol.l⁻¹ en voor azijnzuur van 2 µmol.l⁻¹ verondersteld.³⁹⁾

Een onzekere factor is de waarde voor de drogedepositiesnelheid van mierenzuur en azijnzuur. Slechts één onderzoek doet een uitspraak hierover (Sanhueza et al., 1992): 1,1 cm.s⁻¹ voor mierenzuur en 0,7 cm.s⁻¹ voor azijnzuur. Deze waarden lijken echter niet onrealistisch. Zo wordt voor zwaveldioxide gewoonlijk een (gemiddelde) waarde van 0,8 cm.s⁻¹ aangehouden. De organische zuren zijn weliswaar beter oplosbaar in water, wat zou leiden tot een hogere waarde voor

36) Locht en Van Aalst (1988), pagina 66-67.

37) Locht en Van Aalst (1988), pagina 66.

38) De metingen in stedelijke gebieden worden in de context van dit rapport als minder relevant gezien, omdat deze veelal hogere concentraties te zien geven. Deze zijn vanuit het perspectief van effecten op de natuur weinig relevant.

39) Voor uitgebreidere informatie over het voorkomen van mierenzuur en azijnzuur in lucht en neerslag zie de tabellen D1 tot en met D4 in Bijlage D.

de drogedepositiesnelheid, maar daar staat tegenover dat zwaveldioxide in de waterfase wordt geoxideerd – wat weer leidt tot een hogere flux – en de organische zuren niet.

We gaan hierbij uit van de volgende basisgegevens voor mierenzuur: een neerslaghoeveelheid van 800 mm, een mierenzuurconcentratie in neerslag van $5 \mu\text{mol/l}$, een mierenzuurconcentratie in lucht van $0,7 \text{ ppb}$ ($\approx 1,3 \mu\text{g/m}^3$) en een drogedepositiesnelheid voor mierenzuur van $1,1 \text{ cm.s}^{-1}$. Evenzo voor azijnzuur: een azijnzuurconcentratie in neerslag van $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$, een azijnzuurconcentratie in lucht van $0,8 \text{ ppb}$ ($\approx 2,0 \mu\text{g/m}^3$) en een drogedepositiesnelheid voor azijnzuur van $0,7 \text{ cm.s}^{-1}$. Verder zijn er geen bijdragen van andere dan de hier genoemde organische zuren verondersteld. Het bovenstaande resulteert in een nattedepositieflux van $60 \text{ mol zuur.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ ⁴⁰⁾ en een drogedepositieflux van $170 \text{ zuur.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$. De totale flux bedraagt dan $230 \text{ zuur.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$.

De onzekerheden in de parameters zijn groot. De concentraties kunnen zeker een factor twee afwijken van de vermelde waarden. Hetzelfde geldt voor de waarden van de drogedepositiesnelheid. Dit leidt tot een onzekerheid in de vermelde fluxen van zeker 50 tot 100%.

3.10 Bronnen buiten het modelgebied

De berekeningsmethodiek houdt niet expliciet rekening met een bijtelling voor de bijdrage van antropogene bronnen van buiten het modelgebied. Alleen voor de gereduceerde stikstofverbindingen is door te schalen een dergelijke bijdrage impliciet opgenomen. Antropogene bronnen waarmee het OPS-model geen rekening houdt, kunnen uiteraard ook geen bijdrage aan de berekende depositie leveren. Dit geldt bijvoorbeeld voor bronnen buiten het modelgebied. Het gaat hier om bronnen buiten Europa, dus om intercontinentaal (Azië Europa) en transatlantisch transport (Noord-Amerika Europa) van luchtverontreiniging. Het bestaan van transatlantisch transport is al in de jaren zeventig en tachtig van de vorige eeuw aangetoond. Nyberg (1977) suggereerde een substantieel transport van antropogeen zwavel van het Noord-Amerikaanse continent naar Europa. Ook later onderzoek wees in die richting (Galloway et al., 1984; Whelpdale et al., 1988). Worden de correcties echter gebaseerd op de resultaten van metingen, dan is impliciet rekening gehouden met de bijdrage van een eventueel transatlantisch en/of transcontinentaal transport.

40) Elke $\mu\text{mol/l}$ levert bij een neerslaghoeveelheid van 800 mm $5,6 \text{ mol zuur/ha op}$.

4 Conclusies en aanbevelingen

De informatie over de bijdragen van de afzonderlijke stoffen en stofgroepen wordt in dit hoofdstuk samengevoegd. Opties worden aangeboden voor hoe zou kunnen worden omgegaan met de bijtelling.

4.1 Een kwalitatieve analyse

Hoofdstuk 3 presenteerde de componenten die mogelijk een bijdrage leveren aan de zuur en/of stikstofdepositie. Het is hierbij van belang om te weten of de behandelde componenten na depositie werkelijk een verzurende of vermestende werking hebben of kunnen hebben. Voor componenten als zwaveldioxide (SO_2) of ammonium (NH_4^+) is dat evident. Maar geldt dat ook voor componenten met organisch gebonden stikstof of voor een zwavelverbinding als dimethylsulfide (Tabel 4.1)?

Het EMEP-model houdt expliciet rekening met een bijdrage van dimethylsulfide aan de zwaveldepositie (Simpson et al., 2003). De aanname hierbij is blijkbaar dat dimethylsulfide in de bodem gemakkelijk omgezet kan worden en dat het daarmee verzurend werkt. Van ureum is duidelijk dat het vermestend werkt, het wordt immers als kunstmest toegepast. Ureum kan echter ook verzurend werken, namelijk als het ontleedt. Bij de ontleding ontstaat ammoniak. In hoeverre verbindingen met organisch gebonden stikstof vermestend werken is een punt van discussie. Van belang is of deze stoffen door planten kunnen worden opgenomen. In min of meer natuurlijke omstandigheden schijnt dit wel het geval te kunnen zijn (Seitzinger en Sanders, 1999; Lipson en Näsholm, 2001; Van Breemen, 2002; Perakis en Hedin, 2002; Willet et al., 2004; Jones et al., 2005). In situaties zoals in Nederland, waar de stikstofcyclus een zeer aanzienlijke antropogene component kent, is het minder duidelijk. Vooralsnog beschouwen we deze bijdrage als volledig vermestend en tevens als volledig verzurend. Het blijft echter een lastige en zeker niet onomstreden kwestie, waarover het laatste woord niet is gezegd.

De berekeningsmethodiek kent een schaling voor de bijdrage van gereduceerd stikstof. Daarom hoeft geen correctie te worden toegepast voor niet-verdisconteerde bijdragen, al dan niet van natuurlijke herkomst. Een soortgelijke schaling bij geoxideerd zwavel en geoxideerd stikstof zou correcties bij deze componenten gedeeltelijk overbodig maken. Niettemin is ook dan de bijdrage van de overige stoffen aan de zuur- en stikstofdepositie nog steeds niet gedekt, omdat OPS rekent met antropogene emissies.

4.2 Mogelijkheden voor de bijtelling

De mogelijke bijtellingen zijn op componentniveau samengebracht (Tabel 4.2). Het blijkt dat dit leidt tot een totaal aan bijdragen uit niet-gemodelleerde bronnen van $590 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ voor de verzurende depositie en $200 \text{ mol.ha}^{-1}.\text{jaar}^{-1}$ voor de vermestende depositie. Aangezien de nieuwe schattingen voor de eventuele bijtellingen grotendeels zijn gebaseerd op meetresultaten, zijn ook de eventuele bijdragen van bronnen buiten het modelgebied verdisconteerd. Al met al kan, afhankelijk van de uitgangspunten, de nieuwe bijtelling aanzienlijk hoger uitvallen dan de tot nu toe gehanteerde.

Tabel 4.1 Verzurende en/of vermestende werking van een aantal (groepen van) componenten.

Component(groep)	Verzurende werking ¹	Vermestende werking ¹
Zwavel dioxide en afgeleide verbindingen	Ja	Nee
Stikstofoxiden en afgeleide verbindingen	Ja	Ja
Ammoniak en afgeleide verbindingen	Ja	Ja
Methaansulfonzuur	Ja	Nee
Dimethylsulfide	Ja	Nee
Halogeenzuren	Ja	Nee
Organische zuren	Ja	Nee
Amines	Ja	Ja
Peroxyacetylnitrat	Nee	Nee
Lachgas	Nee	Nee
Ureum	Ja	Ja
Aminozuren	Nee	Mogelijk
Eiwitten	Nee	Onduidelijk ²⁾

1) Het gaat hier om de potentieel verzurende en/of vermestende werking.

2) Men zou kunnen redeneren van wel, omdat eiwitten na ontleding aminozuren opleveren.

4.3 Beleidsperspectief

De benadering die in deze notitie is gevolgd, betekent impliciet dat het onderscheid tussen natuurlijke en antropogene bijdragen niet altijd scherp kan worden gemaakt. In die gevallen waarbij meetresultaten een doorslaggevende rol spelen, zoals bij de organische zuren, leveren de schattingen getallen op waarin zowel antropogene als natuurlijke bronnen zijn verdisconteerd.

De geschatte bijtellingen zijn in grote mate onzeker. Kwalitatief kan worden beredeneerd dat de geografische verschillen over Nederland waarschijnlijk gering zijn. Ook kan de vraag worden gesteld of een bijtelling een kwalitatief beter resultaat voor de schatting van de depositieflux oplevert. De beleidsmatige relevantie van een aantal componenten waarvoor een eventuele bijtelling plaatsvindt, is gering of afwezig. Het beleid richt zich immers op verzurende componenten die gerelateerd zijn aan antropogene emissies van zwavel dioxide, stikstofoxiden en ammoniak. Het is daarom vanuit dit perspectief verdedigbaar om, overeenkomstig de handelwijze in andere Europese landen, een systematische bijtelling geheel achterwege te laten.

De gegevens over de verzurende en vermestende depositie dienen vele gebruiksdoelen. De precieze invulling van wat wordt verstaan onder verzurende of vermestende depositie kan daarom verschillen. Zo is soms een bijtelling voor de bijdrage van natuurlijke bronnen gewenst, maar in andere gevallen juist weer niet. Enige vorm van systematische bijtelling bij de rekenresultaten van OPS zou dan ook vanuit gebruikersperspectief verwarrend kunnen zijn en is daarom niet wenselijk.

4.4 Conclusies

De tot nu toe gehanteerde methodiek van bijtelling voor de bijdragen van niet-verdisconteerde verzurende en vermestende bestanddelen aan de verzurende en vermestende depositie, blijkt grotendeels gebaseerd te zijn op informatie uit de eerste helft van de jaren tachtig van de vorige

Tabel 4.2 Mogelijkheden voor bijtellingen van de bijdragen aan de verzurende en/of vermestende depositie door niet-gemodelleerde bronnen.

Bijdrage	Zuurdepositie vorige schatting ¹⁾	Zuurdepositie deze studie	Stikstofdepositie deze studie
	mol zuur.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹ 2)	mol zuur.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹ 2)	mol N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Geoxideerd zwavel, nat	84	50	-
Geoxideerd zwavel, droog	24	50	-
Overig zwavel, totaal	- 3)	10	-
Geoxideerd stikstof, nat	36	25	25
Geoxideerd stikstof, droog	13	25	25
Gereduceerd stikstof, nat	(27) 4)	(25) 5)	(25) 5)
Gereduceerd stikstof, droog	(48) 4)	(25) 5)	(25) 5)
Overig stikstof	-	150	150
Halogeenzuren, nat		25	-
Halogeenzuren, droog	6	25	-
Organische zuren, nat	30	60	-
Organische zuren, droog	30	170	-
Totaal geoxideerd zwavel en geoxideerd en gereduceerd stikstof	157 (232) 6,7)	160 (210) 7)	50 (100) 7)
Totaal	223 (298) 6,7)	590 (640) 7)	200 (350) 7)

1) Volgens Locht en Van Aalst (1988).

2) Zuur als H⁺.

3) Een bijdrage van 8 mol is opgenomen in de andere zwavelbijdragen.

4) Deze bijdragen zijn wel door Locht en Van Aalst (1988) berekend, maar ze maken geen deel uit van de correctie in de huidige methodiek. Zie ook § 2.2.

5) Deze bijdragen zijn wel in deze studie geschat, maar ze maken geen deel uit van de correctie in de huidige methodiek. Zie ook § 2.2 en 3.6.

6) De bijdrage van stikstof aan de depositie kan berekend worden uit de bijdragen van alleen het geoxideerde stikstof en bedraagt 49 mol stikstof/(ha.jaar).

7) Zonder de bijdrage van gereduceerd stikstof, tussen haakjes mét deze bijdrage.

eeuw. De bijtelling bedraagt 225 mol.ha⁻¹.jaar⁻¹ voor de verzurende depositie en 50 mol.ha⁻¹.jaar⁻¹ voor de vermestende depositie.

Een evaluatie van de destijds gehanteerde methoden en het gebruikte basismateriaal leert, dat op basis van het nu beschikbare materiaal tot een andere kwantificering van de bijtelling zou kunnen worden gekomen. Belangrijkste oorzaken zijn de beschikbaarheid van uitgebreidere sets aan meetgegevens en een breder scala aan (potentieel) verzurende stoffen. Op basis hiervan kunnen diverse getallen voor de bijtelling worden afgeleid. De keuze van de bijtelling zal mede afhangen van het gebruiksdoel van de depositiegegevens.

De bijtellingen zijn beter onderbouwd en op recenter materiaal gebaseerd dan de nu toe gehanteerde waarden voor de bijtellingen. Niettemin zijn de onzekerheden nog steeds groot. Het gaat hier om onzekerheden die worden bepaald door onzekerheden in (schaarse) meetgegevens, maar ook door de onzekerheden in parameters als de drogedepositiesnelheid.

Een verdere onzekerheid ontstaat, doordat het niet van alle verdisconteerde componenten duidelijk is in hoeverre ze verzurend en/of vermestend werken.

Het PBL beveelt aan om in de toekomst standaard alleen nog rekenresultaten van OPS zonder enige vorm van bijtelling te presenteren. De gegevens zullen dan worden gepresenteerd als ‘deposities op basis van Europese, antropogene emissies’. Het is vervolgens aan gebruikers om voor hun specifieke doeleinden eventueel een bijtelling toe te passen. Dit rapport biedt voldoende aanknopingspunten voor een kwantificering van een dergelijke bijtelling. Bijlage A geeft voorstellen voor een aantal vormen van bijtellingen.

Referenties

- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W., Harriss, R.C. (1988) Formic and acetic acids over the central Amazon region. *Journal of Geophysical Research* 93, 1616-1624.
- Arlander, D.W., Cronn, D.R., Farmer, J.C., Menzia, F.C., Westberg, G.H.H. (1990) Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 93, 16391-16403.
- Avery, G.B. jr., Kieber, R.J., Witt, M., Wiley, J.D. (2006) Rainwater monocarboxylic and dicarboxylic concentrations in southeastern North Carolina, USA, as a function of air-mass back-trajectory. *Atmospheric Environment* 40, 1683-1693.
- Breemen, N. van (2002) Natural organic tendency. *Nature* 415, 381-382.
- Chapman, E. G., Sklarew, D. S., Flickinger J. S. (1986) Organic acids in springtime Wisconsin precipitation samples. *Atmospheric Environment* 20, 1717-1725.
- Dawson, G.A., Farmer, J.C. (1988) Soluble atmospheric trace gases in the southwestern United States. 2. Organic species HCHO, HCOOH, CH₃COOH. *Journal of Geophysical Research* 93, 5200-5206.
- Durana, N., Casado, H, Garcia, C., Ezcurra, A., Lacaux, J.P., Encinas, D. (1992) Organic acids in precipitation in the Basque country (north of Spain). *Atmospheric Research* 28, 93-101.
- Enders, G., Dlugi, R., Steinbrecher, R., Clement, B., Daiber, R., Eijk, J. van, Gäb, S., Haziza, M., Helas, G., Hermann, U., Kessel, M., Kesselmeier, J., Kozias, D., Kourtidis, K., Kurth, H.-H., McMillan, R.T., Rieder, G., Schürmann, W., Teichmann, U., Torsse, L. (1992) Biosphere/atmosphere interactions: integrated research in a European coniferous forest ecosystem. *Atmospheric Environment* 26A, 171-189.
- Erisman, J.W. (1992) Atmospheric deposition of acidifying compounds in the Netherlands. Proefschrift, Rijksuniversiteit Utrecht.
- Erisman, J. W. (1993a) Acid deposition to nature areas in the Netherlands: Part I. Methods and results. *Water, Air, and Soil Pollution* 71, Numbers 1-2 / November, 1993
- Erisman, J.W. (1993b) Acid deposition onto nature areas in the Netherlands; part II. Throughfall measurements compared to deposition estimates. *Water, Air, and Soil Pollution* 71, 51-80.
- Erisman, J.W. en Heij, G.J. (1991) Concentration and deposition of acidifying compounds. In: Acidification research in the Netherlands. G.J. Heij and T. Schneijder (eds). *Studies in Environmental Science* 46, Elsevier, Amsterdam.
- Erisman, J.W. en Bleeker, A. (1997) Emission, concentration and deposition of acidifying substances. In: Acid atmospheric deposition and its effects on terrestrial ecosystems in the Netherlands. G.J. Heij and J.W. Erisman (eds). *Studies in Environmental Science* 69, Elsevier, Amsterdam.
- Fisseha R., Dommen, J., Gaeggeler, K., Weingartner, E., Samburova, V., Kalberer, M., Baltensperger, U. 2006. Online gas and aerosol measurement of water soluble carboxylic acids in Zürich, *Journal of Geophysical Research* 111, D12316.
- Gabriel, R., Schäfer, L., Gerlach, C., Rausch, T., Kesselmeier, J. (1999) Factors controlling the emissions of volatile organic acids from leaves of *Quercus ilex* L. (Holm oak). *Atmospheric Environment* 33, 1347-1355.
- Galloway, J.N., Whelpdale, D.M., Wolff, G.T. (1984) The flux of S and N eastward from North America. *Atmospheric Environment* 18, 2596-2607.
- Galloway, J. N., Likens, G. E., Keene, W. C., Miller, J. M. (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research* 87, 8771-8786.
- Galloway, J.N., Keene, W.C., Artz, R.S., Miller, J.M., Church, T.M., Knap, A.H. (1989) Processes controlling the concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO⁻ and CH₃COO⁻ in precipitation on Bermuda. *Tellus* 41(B), 427-433.
- Granby, K., Christensen, C.S., Lohse, C. (1997) Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmospheric Environment* 31, 1403-1415.
- Grosjean, D. (1988) Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. *Atmospheric Environment* 22, 16-48.
- Grosjean, D. (1989) Organic acids in southern Californian air: ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environmental Science and Technology* 23, 506-514.
- Grosjean, D. (1991) Ambient levels of formaldehyde, acetaldehyde, and formic acid in southern California: results of a one-year base-line study. *Environmental Science and Technology* 25, 710-715.
- Hartmann, W.R., Andreae, M.O., Helas, G. (1989) Measurements of organic acids over Central Germany. *Atmospheric Environment* 23, 1531-1533.
- Helas, G., Bingemer, H., Andreae, M.O. (1992) Organic acids over Equatorial Africa; Results from DECAFE 88. *Journal of Geophysical Research* 97, 6187-6193.
- Herlihy, L.J., Galloway, J.N., Mills, A.L. (1987) Bacterial utilization of formic and acetic acid in rainwater. *Atmospheric Environment* 21, 2397-2402.
- Hofmann, U., Weller, D., Ammann, C., Jork, E., Kesselmeier, J. (1997) Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field. *Atmospheric Environment* 31, 1275-1284.
- Hout, K.D. van den, Aalst, R.M. van, Besemer, A.C., Bultjes, P.J.H., Leeuw, F.A.A.M. (1985) Rekensysteem luchtverontreiniging. Koolwaterstoffen in relatie tot de luchtkwaliteit. Rapport CMP 95/03, TNO, Delft.
- Jaarsveld, J.A. van. (1995) Modelling the long-term behaviour of pollutants on various spatial scales. Proefschrift, Rijksuniversiteit Utrecht.

- Jaarsveld, J.A. van. (2004) The Operational Priority Substances model. Description and validation of OPS-Pro 4.1. RIVM-rapport 500045001, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Jaarsveld, J.A. van, Pul, W.A.J. van (2004) Berekenende ammoniakconcentraties in Nederland vergeleken met de intensiveringsmetingen met passieve samplers. RIVM-rapport 725501006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Jones, DL, Healey, JR, Willett, VB, Farrar, JF, Hodge, A. (2005) Dissolved organic nitrogen uptake by plants – an important N uptake pathway? *Soil Biology and Biochemistry* 37, 413-423.
- Keene, W.C., Galloway, J.N. (1986) Organic acidity in precipitation of North America. *Atmospheric Environment* 18, 2491-2497.
- Keene, W.C., Galloway, J.N. (1986) Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* 91, 14466-14474.
- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumari, K.H., Srivastava, S.S. (1997) HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in North Central India. *Atmospheric Environment* 31, 3867-3875.
- Khwaja, H.A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semi urban site. *Atmospheric Environment* 29, 127-139.
- Klein, H., Benedictow, A. (2006) Transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O₃) and PM. The Netherlands. MSC-W Data Note 1/06, Norwegian Meteorological Institute, Blindern, Noorwegen.
- Kumar, N., Kulshrestha, U.C., Saxena, A., Kumari, K.M., Srivastava, S.S. (1993) Effect of anthropogenic activity on formate and acetate levels in precipitation at four sites in Agra, India. *Atmospheric Environment* 27B, 87-91.
- Lawrence, J.E., Koutrakis, P. (1994) Measurement of atmospheric formic and acetic acids: methods evaluation and results from field studies. *Environmental Science and Technology* 28, 957-964.
- Likens, G.E., Keene, W.C., Miller, J.M., Galloway, J.N. (1987) Chemistry of precipitation from a remote, terrestrial site in Australia. *Journal of Geophysical Research* DII, 13299-13314.
- Lipson, D, Näsholm, T. (2001) The unexpected versatility of plants: organic nitrogen use and availability in terrestrial ecosystems. *Oecologia* 128, 305-316.
- Locht, J.V. en Van Aalst, R.M. (1988) Depositie van verzurende stoffen in Nederland door niet-antropogene bronnen. Report R 88/458, TNO, Apeldoorn.
- Martin, R.S., Westberg, H., Allwine, E., Asman, L., Farmer, J.C., Lamb, B. (1991) Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in central Pennsylvania deciduous forest. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13, 1-32.
- MNC (2006) Gegevens uit het Milieu- en Natuurcompendium. Zie www.mnp.nl/mnc. Datum van raadpleging 20 december 2006.
- Moody, J.L., Pszenny, A.A.P., Gaudry, A., Keene, W.C., Galloway, J.N., Polian, G. (1991) Precipitation composition and its variability in the southern Indian Ocean, Amsterdam Island, 1980-1987. *Journal of Geophysical Research* 96, 20769-20786.
- Morikami, T., Tanaka, S., Hasimoto, Y., Inomata, T. and Hanaoka, Y. (1991) An automatic system for the measurements of carboxylic acids (HCOOH, CH₃COOH) in the urban atmosphere by combination of an aqueous mist chamber and ion exclusion chromatography. *Analytical Science* 7, 1033-1036.
- Nielsen, T., Egeløv, A.H., Granby, K., Skov, H. (1995) Observations on particulate organic nitrates and unidentified components of NO_y. *Atmospheric Environment* 29, 1757-1769.
- Norton, R.B. (1992) Measurements of gas phase formic and acetic acids at the Mauna Loa, Observatory, Hawaii during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment 1988. *Journal of Geophysical Research* 97, 10389-10393.
- Nyberg, A. (1977) On air-borne transport of sulphur over the North Atlantic. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 103, 607-615.
- Peña, R.M., García, S., Herrero, C., Losada, M., Vázquez, A., Lucas, T. (2002) Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain. *Atmospheric Environment* 36, 5277-5288.
- Perakis, S. S., Hedin, L. O., 2002. Nitrogen loss from unpolluted South American forests mainly via dissolved organic compounds. *Nature* 415, 416-419 en 418, 665.
- Pul, W.A.J. van, H. van Jaarsveld, T. vd Meulen en G. Velders (2004). Ammonia concentrations in the Netherlands: spatially detailed measurements and model calculations. *Atmospheric Environment* 38, 4045-4055.
- Puxbaum, H., Rosenberg, C., Gregori, M, Lantzerstorfer, C., Ober, E., Winiwarter, W. (1988) Atmospheric concentrations of formic acid and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria. *Atmospheric Environment* 22, 2841-2850.
- 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, 53-63.
- Rinsland, C. P., E., Mahieu, R., Zander, A., Goldman, S.W., Chiou, L. (2004) Free tropospheric measurements of formic acid (HCOOH) from infrared ground-based solar absorption spectra: Retrieval approach, evidence for a seasonal cycle, and comparison with model calculations, *Journal of Geophysical Research* 109, D18308.
- Robarge, W.P., Walker, J.T., McCulloch, R.B., Murray, G. (2002) Atmospheric concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States. *Atmospheric Environment* 36, 1661-1674.
- Rodhe, H. (1978) Budget and turn-over times of atmospheric sulfur compounds. *Atmospheric Environment* 12, 671-680.
- Ruiter, J.F. de, Pul, W.A.J. van, Jaarsveld, J.A. van, Buijsman, E. (2006) Zuur- en stikstofdepositie in Nederland in de periode 1981-2002. MNP-rapport 500037005, Milieu- en Natuurplanbureau, Bilthoven.
- Sakugawa, H., Kaplan, I.R., Shepard, L.S. (1993) Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acid in Los Angeles rainwater: their sources and deposition rates. *Atmospheric Environment* 27B, 203-219.
- Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J., Santana, M. (1991) HCHO and HCOOH in tropical rains. *Ambio* 20, 115-118.
- Sanhueza, E., Santana, M., Hermoso, M. (1992) Gas and aqueous-phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site. *Atmospheric Environment* 26A, 1421-1426.

- Sanhueza, E., Figueroa, L., Santana, M. (1996) Atmospheric formic and acetic acids in Venezuela. *Atmospheric Environment* 30, 1861-1873.
- Schultz Tokos, J.J., Tanaka, S., Morikami, T., Shigetani, H., Hashimoto, Y. (1992) Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 85-94.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W. (1999) Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 44, 721-730.
- Simpson, D., Fagerli, H., Jonson, J.E., Tsyro, S., Wind, P., Tuovinen, J.-P. (2003) Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe. Part 1: Unified EMEP Model Description. EMEP Report 1/2003, EMEP/MSC-W, Blindern, Noorwegen.
- Slooff, W., Eerens, H.C., Janus, J.A., Ros, J.P.M. (eds.) (1988) Basisdocument fluoriden. RIVM-rapport 758474005. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Talbot, R.W., Beecher, K.M., Harriss, R.C., Cofer, W.R. III (1988) Atmospheric geochemistry of formic acid acetic acids at a mid-latitude temperature site. *Journal of Geophysical Research* 93, 1638-1652.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J., Beecher, K.M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic and pyruvic acids over central Amazonia. 2. Wet season. *Journal of Geophysical Research* 95, 16799-16811.
- Talbot, R.W., Mosher, B.W., Heikes, B.G., Jacob, D.J., Munger, J.W., Daube, B.C., Keene, W.C., Maben, J.R., Artz, R.S. (1995) Carboxylic acids in the rural continental atmosphere over the eastern United States during SCAPE. *Journal of Geophysical Research* 100, 9335-9343.
- Tarrasón, L., Turner, S., and Floisand, I. (1995) Estimation of seasonal dimethyl sulphide fluxes over the North Atlantic Ocean and their contribution to European pollution levels. *Journal of Geophysical Research* 100, 11623-11639.
- Tuazon, E.C., Winer, A.M., Pitts, J.N. (1981) Trace pollutant concentrations in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length Transform Infrared spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 15, 1232-1237.
- Walker, J. T., Whitallb, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W. (2004) Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment* 38, 1235-1246.
- Whelpdale, D.M., Eliassen, A., Galloway, J.N., Dovland, H., Niller, J.M. (1988) The transatlantic transport of sulfur. *Tellus* 40B, 1-15.
- Whelpdale, D.M., Summers, P.W., Sanhueza, E. (1997) A global overview of atmospheric acid deposition fluxes. *Environmental Monitoring and Assessment* 48, 217-247.
- Wiley, J.D., Wilson, C.A. (1993) Formic and acetic acids in atmosphere condensate in Wilmington, North Carolina. *Journal of Atmospheric Chemistry* 16, 123-133.
- Willett, V.B., Reynolds, B.A., Stevens, P.A., Ormerod, S.J., Jones, D.L. (2004) Dissolved organic nitrogen regulation in freshwaters. *Journal of Environmental Quality* 33, 201-209.
- Overige, niet-gebruikte literatuur**
- Avery, G.B. jr., Tang, Y., Kieber, R.J., Willey, J.D. (2001) Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater. *Atmospheric Environment* 35, 3353-3359.
- Ayers, G.P., Malfroy, H., Gillett, R.W., Higgins, D., Selleck, P.W., Marshall, J.C. (1995) Deposition of acidic species at a rural location in New South Wales, Australia. *Water, Air, and Soil Pollution* 85, 2089-2094.
- Baboukas, E.D., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. (2000) Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 105, 14459-14471.
- Bachman, S.R., Peden, M.E. (1987) Determination of organic acid anions in precipitation by ion chromatography exclusion. *Water, Air, and Soil Pollution* 33, 191-198.
- Berresheim, H., Jaeschke, W. (1983) The contribution of volcanoes to the global atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 88, 3732-3740.
- Dibb, J.E., Arsenault, M. (2002) Shouldn't snowpacks be sources of monocarboxylic acids? *Atmospheric Environment* 36, 2513-2522.
- Fornaro, A., Gutz, I.G.R. (2003) Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil: Part 2 - contribution of formic and acetic acids. *Atmospheric Environment* 37, 117-128.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R. (1996) Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atmospheric Environment* 30, 1035-1052.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Kaplan, I.R., 2000. Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts. *Atmospheric Environment* 34, 4175-4191.
- Kawamura, K., Steinberg, S., Ng, L., Kaplan, I.R. (2001) Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment* 35, 3917-3926.
- Keene, W.C., Galloway, J.N., Holden J. D. Jr. (1983) Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research* 88, 5122-5130.
- Kieber, R.J., Peake, B., Willey, J.D., Avery, G.B. (2002) Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater. *Atmospheric Environment* 36, 3557-3563.
- Kumar, N., Kulshrestha, U.C., Khare, P., Saxena, A., Kumari, K.M., Srivastava, S.S. (1996). Measurements of formic and acetic acid levels in the vapour phase at Dayalbagh, Agra, India. *Atmospheric Environment* 30, 3545-3550.
- Mosello, R., Tartari, G.A. (1992) Formate and acetate in wet deposition at Pallanza (NW Italy) in relation to major ion concentrations. *Water, Air, and Soil Pollution* 63, 397-409.
- Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., Jacob, D.J., Fan, S., Maben, J.R., Zetwo, M.P., Springer-Young, M., Galloway, J.N. (1993) *Geophysical Research Letters* 20, 699-702.
- Souza, S.R., Vasconcellos, P.C., Carvalho, L.R.F. (2000) Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 33, 2563-2574.

Bijlage A Bijtellingen voor de verzurende en vermestende depositie

Tabel A1 Varianten voor de bijtelling van de bijdragen aan de verzurende depositie door niet-gemodelleerde bronnen.

Variant	Depositie	Toelichting in rapport
	mol zuur.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹	
Gesommeerde bijdragen		
Basisdepositie ¹⁾	pm	.
Bijdragen uit niet-gemodelleerde bronnen ²⁾	150	29
Bijdragen volgens EMEP-berekeningen	230	20, 22, 23
Afzonderlijke componenten		
Geoxideerd zwavel (SO ₂) uit niet-gemodelleerde bronnen	100	20
Overig zwavel (S) uit niet-gemodelleerde bronnen	10	21
Geoxideerd stikstof (NO _x) uit niet-gemodelleerde bronnen	50	22
Gereduceerd stikstof (NH ₃) uit niet-gemodelleerde bronnen	50	22
Overig stikstof (N) uit niet-gemodelleerde bronnen	150	23
Halogeenhoudende zuren	230	23
Organische zuren	50	24

1) Uitkomsten van depositieberekeningen met OPS op basis van emissies uit Europese, antropogene bronnen.

2) De gesommeerde bijdragen van geoxideerd zwavel en geoxideerd stikstof. Dit is dus exclusief een bijdrage van 50 mol/(ha.jaar) voor gereduceerd stikstof, omdat OPS wordt geschaald voor deze component.

Tabel A2 Varianten voor de bijtelling van de bijdragen aan de vermestende depositie door niet-gemodelleerde bronnen.

Variant	Depositie	Toelichting in rapport
	mol N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹	
Gesommeerde bijdragen		
Basisdepositie ¹⁾	pm	.
Bijdragen uit niet-gemodelleerde bronnen ²⁾	50	29
Bijdragen volgens EMEP-berekeningen	60	20, 22, 23
Afzonderlijke componenten		
Geoxideerd stikstof (NO _x) uit niet-gemodelleerde bronnen	50	22
Gereduceerd stikstof (NH ₃) uit niet-gemodelleerde bronnen	50	22
Overig stikstof (N) uit niet-gemodelleerde bronnen	150	23

1) Uitkomsten van depositieberekeningen met OPS op basis van emissies uit Europese, antropogene bronnen.

2) De bijdrage van geoxideerd stikstof. Dit is dus exclusief een bijdrage van 50 mol/(ha.jaar) voor gereduceerd stikstof, omdat OPS wordt geschaald voor deze component.

Bijlage B Eerdere schattingen

De tabellen B1 tot en met B4 geven de eerder gepubliceerde schattingen over de bijtelling voor de verzurende depositie. De formuleringen uit de oorspronkelijke tabellen zijn hierin overgenomen.

Tabel B1 De niet-gemodelleerde depositie volgens Erisman en Heij (1991), pagina 88. Het opschrift bij de tabel in de publicatie luidt 'Wet-, dry- and total deposition in the Netherlands due to natural sources'.

Component ¹⁾	Wet deposition	Dry deposition	Total deposition
	mol H ⁺ ha ⁻¹ yr ⁻¹		
SO _x	84	24	108
NO _y	36	13	49
NH _x	27	48	75
halogen	3	3	6
RCOOH	30 ²⁾	30	60
total potential acid	180	118	300

1) De notatie uit de oorspronkelijke publicatie is letterlijk overgenomen.

2) In de publicatie staat 300. Dit moet een drukfout zijn, omdat anders het totaal niet klopt.

Tabel B2 De niet-gemodelleerde depositie volgens Erisman (1992), pagina 88. Het opschrift bij de tabel in de publicatie luidt 'Background wet, dry and total deposition'.

Component ¹⁾	Wet deposition	Dry deposition	Total deposition
	mol H ⁺ ha ⁻¹ a ⁻¹		
SO _x	74	24	98
NO _y	32	13	45
NH _x	24	48	72
Halogen	3	3	6
RCOOH	30 ²⁾	30	60
Potential acid	160	120	280

1) De notatie uit de oorspronkelijke publicatie is letterlijk overgenomen.

2) In de publicatie staat 300. Dit moet een drukfout zijn, omdat anders het totaal niet klopt.

Tabel B3 De niet-gemodelleerde depositie volgens Erisman en Bleeker (1997). Het opschrift bij de tabel in de publicatie luidt 'Wet, dry and total deposition from natural sources'.1)

Component ²⁾	Wet deposition	Dry deposition	Total deposition
	mol ha ⁻¹ y ⁻¹		
SO _x	84	24	108
NO _y	36	13	49
NH _x	27	48	75
Halogens	3	3	6
Organic acids	30	30	60
Potential acid	180	118	300

1) De gegevens in deze tabel zijn identiek aan die in Tabel B1.

2) De notatie uit de oorspronkelijke publicatie is letterlijk overgenomen.

Tabel B4 De niet-gemodelleerde depositie volgens Locht en Van Aalst (1988).

Component ¹⁾	Natuurlijke depositie
	eq ha ⁻¹ j ⁻¹ ²⁾
NO _x	36
NH ₃	66
S-verb.	124
Halogenen	6
Org.zuren	60
P-verb.	verwaarloosbaar
Totaal	290

1) De notatie uit de oorspronkelijke publicatie is letterlijk overgenomen.

2) Uit de context kan worden opgemaakt dat het om equivalenten zuur gaat.

Bijlage C Emissieschattingen van Lucht en Van Aalst

Tabel C1 Natuurlijke emissies van zwavelverbindingen.

Bron	Emissie
	kg S.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Oceanen en zeeën	
Dimethylsulfide ((CH ₃) ₂ S)	0,56
Zwavelkoolstof (CS ₂)	<0,01
Carbonylsulfide (COS)	<0,01
Zwavelwaterstof (H ₂ S), methylsulfide (CH ₃ SH)	verwaarloosd
Bodem	
Zwavelverbindingen ¹⁾	0,05
Carbonylsulfide (COS)	0,02
Vulkanen	
Zwavelverbindingen ²⁾	0,24
Totaal	0,88

1) Exclusief carbonylsulfide

2) Zwaveldioxide (SO₂), sulfaat (SO₄²⁻), zwavelwaterstof (H₂S)



Vulkanen vormen een belangrijke natuurlijke bron van atmosferisch zwaveldioxide (SO₂) en stof. Hier een afbeelding van een uitbarsting van de Etna op Sicilië. Foto: US Navy, Photographer's Mate 3rd Class Richard W. Williams.

Tabel C2 Natuurlijke emissies van stikstofoxiden.

Bron	Emissie
	kg N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Onweer	0,09
Bodem	0,09
Oceaan	verwaarloosd
Bosbranden door oxidatie	0,003
Oxidatie van ammoniak (NH ₃), lachgas (N ₂ O) en blauwzuur (HCN)	0,02
Totaal	0,2

Tabel C3 Natuurlijke emissies van ammoniak.

Bron	Emissie
	kg N.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Bodem	0,18
Natuurlijke fauna	0,12
Totaal	0,30

Tabel C4 Natuurlijke emissies van gehalogeneerde verbindingen.

Bron	Emissie
	eq halogeen.ha ⁻¹ .jaar ⁻¹
Vulkanen ¹⁾	4
Oceanen ²⁾	2
Totaal	6

1) Voornamelijk waterstofchloride (HCl).

2) Gehalogeneerde methaanverbindingen, vooral chloormethaan (methylchloride, CH₃Cl).

Bijlage D Gemeten concentraties van organische zuren

Tabel D1 Mierenzuur in lucht.¹⁾

Locatie ¹⁾	Concentratie ppb ^{3,4)}	Nadere omschrijving ²⁾	Referentie
Achtergrond			
Indische Oceaan	0,02-1,1		Arlander et al., 1990
Stille Oceaan	0,03-1,7		Arlander et al., 1990
Regionaal			
Brazilië	1,6		Andreae et al., 1988
Brazilië	0,2		Talbot et al., 1990
Congo	0,5		Helas et al., 1992
Denemarken	0,89 ± 0,03 0,68 ± 0,01 0,6 ± 0,3	'Agricultural site'. mrt.-jun. 1993 'Agricultural site'. mei-jun. 1994 Semi-rural. Feb. 1994	Nielsen et al., 1995 Granby et al., 1997
Duitsland	0,2		Hartmann et al., 1989
Hawaii	0,5		Norton, 1992
India	1,7		Khare et al., 1997
Oostenrijk	0,3-1,3 (0,9) 0,5-3,8 (1,4)	'Rural'. Mrt-apr 1987; sep. 1987 'Semi rural'. jul.-aug. 1986; aug.-sept. 1986; feb. 1987; jul.-aug. 1987	Puxbaum et al., 1988
Venezuela	0,8-1,7		Sanhueza et al., 1992
Verenigde Staten	0,7-1,9		Talbot et al., 1988
Verenigde Staten	0,7		Dawson en Farmer, 1988
Verenigde Staten	2,5		Martin et al., 1991
Verenigde Staten	5,6		Talbot et al., 1995
Verenigde Staten	0,3-0,8		Rinsland et al., 2004
Stedelijk			
België	3,6 ± 1,6	'Busy street'. Jun. 1994	Granby et al., 1997
Denemarken	0,7 ± 0,3	'Busy street'. Feb. 1994	Granby et al., 1997
Japan	0,2-4,8		Morikami et al., 1991
Japan	7		
Nederland	0,6		Van den Hout et al., 1985
Verenigde Staten	1,9-11		
Verenigde Staten	0,02-20		Tuazon et al., 1981
Verenigde Staten	0,4-15		Grosjean, 1988
Verenigde Staten	3		Dawson en Farmer, 1988
Verenigde Staten	1-13		Grosjean, 1989
Verenigde Staten	0,6-8,0 (2,8)		Grosjean, 1991
Verenigde Staten	2,5-3,4		Willey en Wilson, 1993
Verenigde Staten	1,8-15		Lawrence en Koutrakis, 1994
Verenigde Staten	0,8-2,5		Khawaja, 1995
Zwitserland	0,32 (+0,09) ⁵⁾ 0,13 (+0,08) 0,56 (+0,26)	City station; aug. 2002 City station; sep. 2002 City station: mrt. 2003	Fisseha et al., 2006

1) De grijs gemarkeerde delen zijn gebruikt bij het maken van een schatting van de gemiddelde luchtconcentratie.

2) Terminologie die gebezigd is door de auteur(s).

3) 1 ppb komt bij 20 (0) °C overeen met 1,92 (2,05) µg/m³.

4) De gemeten concentraties zijn op verschillende manieren weergegeven, afhankelijk van de presentatie in de oorspronkelijke publicaties. a-b: de range van gemeten concentraties. a-b (c): de range van gemeten concentraties met daarachter het gemiddelde. a: het (geschatte) gemiddelde; a±b: het gemiddelde met de standaarddeviatie.

5) Tussen haakjes de gemeten concentraties in de aerosolfase.

Tabel D2 Azijnzuur in lucht.¹⁾

Locatie ¹⁾	Concentratie	Nadere omschrijving ²⁾	Referentie
	ppb ^{3, 4)}		
Achtergrond			
Indische Oceaan	0,1-1,2		Arlander et al., 1990
Stille Oceaan	0,05-19		Arlander et al., 1990
Regionaal			
Brazilië	2,2		Andreae et al., 1988
Brazilië	0,2		Talbot et al., 1990
Congo	0,6		Helas et al., 1992
Denemarken	0,92 ± 0,15	Agricultural. mrt.-jun. 1993	Nielsen et al., 1995
	0,60 ± 0,12	Agricultural. mei-jun. 1994	
	1,0 ± 0,5	Semi-rural. Feb. 1994	Granby et al., 1997
Duitsland	1,2-7,5		Enders et al., 1992
Duitsland	0,1-2,8		Hartmann et al., 1989
Hawaii	0,4		Norton, 1992
India	1,6		Khare et al., 1997
Oostenrijk	0,3-0,8 (0,7)	'Rural'. mrt.-apr. 1987; sep. 1987	Puxbaum et al., 1988
	0,4-0,8 (0,6)	'Semi rural'. jul.-aug. 1986; aug.-sep. 1986; feb. 1987; jul.-aug 1987	
Venezuela	0,5-1,4		Sanhueza et al., 1992
Verenigde Staten	0,7-1,3		Talbot et al., 1988
Verenigde Staten	0,6		Dawson en Farmer, 1988
Verenigde Staten	2,0		Martin et al., 1991
Verenigde Staten	2,1		Talbot et al., 1995
Stedelijk			
België	4,0 ± 2,0	Busy street. Jun. 1994	Granby et al., 1997
Denemarken	1,2 ± 0,5	Busy street. Feb. 1994	Granby et al., 1997
Japan	0,2-4,8		Morikami et al., 1991
Japan	7		Schultz Tokos et al., 1992
Nederland	0,6		Van den Hout et al., 1985
Verenigde Staten	1,0-2,5		Wiley en Wilson, 1993
Verenigde Staten	2,5-10		Grosjean, 1988
Verenigde Staten	0,02-20		Tuazon et al., 1981
Verenigde Staten	4		Dawson en Farmer, 1988
Verenigde Staten	1,9-16		Grosjean, 1989
Verenigde Staten	0,8-5,4		Lawrence en Koutrakis, 1994
Verenigde Staten	0,6-3,4		Khawaja, 1995
Zwitserland	0,79 (+0,08)	City station; mrt.	Fisseha et al., 2006
	0,50 (+0,04)	City station; aug.	
	0,44 (+0,11)	City station; sep.	

1) De grijs gemarkeerde delen zijn gebruikt bij het maken van een schatting van de gemiddelde luchtconcentratie.

2) Terminologie die gebezigd is door de auteur(s).

3) 1 ppb komt bij 20 (0) °C overeen met 2,50 (2,68) µg/m³.

4) De gemeten concentraties zijn op verschillende manieren weergegeven, afhankelijk van de presentatie in de oorspronkelijke publicaties. a-b: de range van gemeten concentraties. a-b (c): de range van gemeten concentraties met daarachter het gemiddelde. a: het (geschatte) gemiddelde; a±b: het gemiddelde met de standaarddeviatie.

Tabel D3 Overige organische zuren in lucht.

Locatie	Concentratie	Component	Referentie
	$\mu\text{g m}^{-3}$		
Stedelijk			
Verenigde Staten			
Zwitserland	0,01-0,05 ¹⁾	Propionzuur ²⁾	Fisseha et al., 2006
Zwitserland	0,0 ³⁾	Oxaalzuur ⁴⁾	Fisseha et al., 2006

1) In gasvorm met soms een geringe bijdrage van propionzuur in aerosolvorm.

2) Propaanzuur ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$).

3) In gasvorm, soms een geringe hoeveelheid (ordegrootte $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oxaalzuur in aerosolvorm.

4) Dicarbonzuur (COOHCOOH).

Tabel D4 Mierenzuur in neerslag.¹⁾

Locatie ¹⁾	Concentratie	Referentie
	$\mu\text{mol.l}^{-1,2)}$	
Achtergrond		
Amsterdam Island	4-6	Moody et al., 1991
Australië	4	Likens et al., 1987
Bermuda	2,2	Galloway et al., 1989
Brazilië	18	Andreae et al., 1988
Nieuw-Zeeland	1	Keene et al., 1983
Venezuela	8	Sanhueza et al., 1991
Regionaal		
India	4,8	Khare et al., 1997
Spanje	6,1	Durana et al., 1992
Venezuela	7,8; 8,8	Sanhueza et al., 1991
Verenigde Staten	0,6	Keene en Galloway, 1986
Verenigde Staten	10	Chapman et al., 1986
Verenigde Staten	6-23	Herlihy et al., 1987
Industrieel		
Spanje	7,0	Peña et al., 2002
Stedelijk		
India	5,6; 11	Kumar et al., 1993
Venezuela	7,9; 8,3; 8,4; 9,9 ³⁾	Sanhueza et al., 1991, 1992
Verenigde Staten	12	Sakugawa et al., 1993

1) De grijs gemarkeerde delen zijn gebruikt bij het maken van een schatting van de gemiddelde luchtconcentratie.

2) $1 \mu\text{mol}/\text{liter}$ komt overeen met $46 \mu\text{g}/\text{liter}$.

3) Verschillende locaties.

Tabel D5 Azijnzuur in neerslag.¹⁾

Locatie ¹⁾	Concentratie $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ²⁾	Referentie
Amsterdam Island	1-3	Moody et al., 1991
Australië	11	Likens et al., 1987
Bermuda	1,3	Galloway et al., 1989
Brazilië	11	Andreae et al., 1988
Nieuw Zeeland	1,2	Keene et al. 1983
Venezuela	9	Sanhueza et al., 1991
Regionaal		
India	5,4	Khare et al., 1997
Spanje	4,2	Durana et al., 1992
Venezuela	8,5; 9,3 ³⁾	Sanhueza et al., 1991
Verenigde Staten	0,3	Keene en Galloway, 1986
Verenigde Staten	3-7	Herlihy et al., 1987
Industrieel		
Spanje	8,6	Peña et al., 2002
Stedelijk		
India	2,4; 7,7 ³⁾	Kumar et al., 1993
Venezuela	4,5; 5,9; 6,3; 11 ³⁾	Sanhueza et al., 1991, 1992
Verenigde Staten	4,2	Sakugawa et al., 1993

1) De grijs gemarkeerde delen zijn gebruikt bij het maken van een schatting van de gemiddelde luchtconcentratie.

2) 1 $\mu\text{mol/liter}$ komt overeen met 60 $\mu\text{g/liter}$.

3) Verschillende locaties.

Tabel D6 Overige organische zuren in neerslag.

Locatie	Concentratie $\mu\text{mol.l}^{-1}$	Component	Referentie
Regionaal			
Verenigde Staten	1,8	Oxaaaalzuur; dicarbonzuur (COOHCOOH)	Avery et al., 2006
	1,3	Melkzuur; 2-hydroxypropaanzuur (CH ₂ OHCOOH)	Avery et al., 2006
	1,0	Malonzuur; prpaandizuur (COOHCH ₂ COOH)	Avery et al., 2006
	0,7	Barnsteenzuur; butaandizuur (COOHCH ₂ CH ₂ COOH)	Avery et al., 2006
Industrieel			
Spanje	5,9	Melkzuur (CH ₃ CH ₂ OHCOOH)	Peña et al., 2002
	3,8	Oxaaaalzuur (COOHCOOH)	Peña et al., 2002
	1,0	Citroenzuur (CH ₂ COOHCOH(COOH) CH ₂ COOH) ³⁾	Peña et al., 2002

Geen bijtellingen meer voor de verzurende en de vermestende depositie

De berekeningen van de verzurende en vermestende depositie worden van oudsher uitgevoerd met het Operationele Prioritaire Stoffen model (OPS). Het OPS-model gebruikt gegevens over de antropogene emissies van ammoniak, stikstofoxiden en zwaveldioxide als invoer. Een deel van de depositie kan echter worden toegeschreven aan emissies van natuurlijke oorsprong. Ook is een deel afkomstig van antropogene emissies van bronnen buiten Europa; deze zijn echter niet in de berekeningen verdisconteerd. Om hiervoor te corrigeren wordt tot nu toe een bijtelling toegepast.

Een evaluatie van de tot nu toe toegepaste techniek heeft geleerd dat de huidige gegevens tot een andere kwantificering van de bijtelling leiden. Dit komt vooral, doordat er nu uitgebreidere sets meetgegevens beschikbaar zijn. Op basis hiervan kunnen diverse getallen voor de bijtelling worden afgeleid. De keuze van de waarde van bijtelling zal daarom in de praktijk moeten afhangen van het gebruiksdoel van de depositiegegevens.

Gegevens van de verzurende en vermestende depositie zullen door Planbureau voor de Leefomgeving voortaan zonder bijtelling worden geleverd. De depositiegegevens zullen in de toekomst dan ook worden gepresenteerd als 'deposities op basis van Europese, antropogene emissies'. Het is vervolgens aan gebruikers om voor hun specifieke doeleinden eventueel een bijtelling toe te passen.