

De Vliegende Geest

De Vliegende Geest

Ammoniak uit de landbouw
en de gevolgen voor de natuur

Jan Willem Erisman

De lezer die *De Vliegende Geest* associeert met verhalen van Aladdin of andere sprookjes hoeft slechts een fles huishoud-ammonia open te draaien om direct te begrijpen – en nooit meer te vergeten – dat met deze eeuwenoude term ammoniak wordt bedoeld. *Geest* heeft hier de betekenis van ‘vluchtige stof, afgescheiden van een vloeistof’ – zoals ook in ‘geest van zout’, zoutzuur. *Vliegend*, dat staat voor ‘zeer vluchtig’, versterkt het beeld.

Uitgave:
BetaText
Prins Bernhardlaan 10
1862 EM Bergen NH

Omslagontwerp:
Liselotte de Vroe

ISBN 90 75541 06 6
© BetaText 2000

*I do not regard it as the object of nature
to manure the land by rain ...*

Robert Angus Smith, 1852

Voor Elsbeth, Jetske en Marja

Voorwoord

Het was in de tijd dat autoloze zondagen niet voor het milieu waren maar om benzine te sparen. De Nederlandse Natuurkundige Vereniging organiseerde een Energiecongres en de Jaarbeurs zat vol. Professor Van Gool begon met een toespraak over het belang van alternatieve energie, professor Bottcher had het nog over de grenzen aan de groei, professor Went hield een pleidooi voor kernenergie en zijn suspensiereactor als de Nederlandse oplossing voor het energieprobleem, professor Braams pleitte voor een kernfusiereactor, alleen wist hij nog niet wanneer die klaar zou zijn. En toen kwam professor De Wit, bioloog uit Wageningen. Zijn voordracht zal ik nooit vergeten. Hij was niet gekomen om een pleidooi te houden voor energieopwekking uit biomassa zoals iedereen verwachtte. Hij stond op het podium om ons te waarschuwen, ja zelfs te bezweren: "Het zou een grof schandaal zijn om planten te kweken voor energieopwekking zolang er nog honger is in de wereld".

Aan de donderpreek van professor De Wit moest ik denken toen ik laatst in de Pieterskerk in Leiden zat te luisteren naar de zoetgevooisde stem van een andere hoogleraar uit Wageningen, Louise O. Fresco, die de Huizinga-lezing hield over 'Schaduwdenkers en Lichtzoekers'. Als directeur van de afdeling onderzoek, voorlichting en natuurlijke hulpbronnen bij de FAO (Voedsel- en Landbouworganisatie van de Verenigde Naties) in Rome schetste zij het beeld van onze angstwekkende visioenen bij genetische manipulatie van voedsel en de teloorgang van de natuur vanwege overbemesting door de bio-industrie, tegen de achtergrond van de bevolkingsgroei en de voedselvoorziening in de wereld. De paradox van deze tijd is dat het, ondanks een veelheid aan schrikwekkende visioenen, in feite beter dan ooit lijkt te gaan met de mensheid. "Kijk om u heen naar degenen die naast u zitten", zei Fresco fijntjes, "slechts vijf of zes generaties geleden bevond negen tiende van uw burens zich onder de armoedegrens, als boer, pachter of handswerkman". Tegenover de spookbeelden van de milieubeweging, de schaduwdenkers, en de anti-wetenschappelijke argumenten van de New Age beweging, de lichtzoekers, stelde zij de belangrijkste verworvenheden van de biotechnologie. De landbouw en voedselindustrie van vandaag produceert een voedselpakket voor een wereldbevolking die bijna twee keer zo groot is als veertig jaar geleden.

Het lijkt wel of Jan Willem Erisman de boodschappen van deze twee Wageningse hoogleraren ter harte heeft genomen in 'De Vliegende Geest'. Maar eerst moet mij nog iets anders van het hart. Het wetenschappelijk onderzoek in ons land, aan de universiteiten en nog meer in de grote technologische instituten, is steeds meer afhankelijk gemaakt van de markt. Het voordeel is dat de onderzoekresultaten gebruikt worden. Dat is goed want weten is niet voor de schappen. Nadeel is dat de onderzoekers geneigd zijn voort te hollen van het ene project naar het volgende, van de ene opdrachtgever naar de andere, immers de financiering van het onderzoek is er-

van afhankelijk. Slechts weinigen gunnen zich de tijd en het genoegen om af en toe eens achterover te leunen en te bezien wat ze in een bepaald vakgebied over de jaren heen ontdekt en geleerd hebben. Het is een niet te overschatten prestatie die Jan Willem Erisman heeft moeten leveren om naast zijn contractonderzoek, eerst bij het RIVM en recent bij ons op het ECN, ook nog tijd vrij te maken voor een overzicht van de kennis die op het gebied van ammoniak bestaat. Die gedrevenheid maakt het lezen van dit boek een meeslepende ervaring. Het resultaat is een zo volledig mogelijk beeld van de historie, de milieuaspecten en het beleid omtrent ammoniak. Maar er is meer, Nederland is niet alleen het land met de grootste bevolkingsdichtheid maar ook met de grootste veedichtheid ter wereld en dus vormt dierlijke mest verreweg de belangrijkste bron van ammoniak in ons milieu. Moet de schade aan het milieu nu beperkt worden door een ammoniakbeleid dat onze landbouw en voedselindustrie om zeep zou helpen? Jan Willem Erisman stelt voor de vliegende geest te vangen in een duurzame oplossing ten behoeve van zowel de voedsel- en energievoorziening als het milieu, een oplossing de beide hoogleraren uit Wageningen waardig.

Frans W. Saris
directeur Energieonderzoek Centrum Nederland

Inhoud

Voorwoord	7
Inleiding	18
1. Geschiedenis	21
2. Industriële productie en toepassing	27
Chemische en fysische eigenschappen	27
Toxische eigenschappen	29
Ammoniakgas	
Waterige oplossingen en ammoniumverbindingen	
Vervoer	
Productie en toepassing	31
Geschiedenis van de productie	
Toepassing	
3. De ontwikkeling van het ammoniakonderzoek	39
De eerste onderzoeken naar de voeding van planten	40
De eerste atmosferisch-chemische onderzoeken	44
Begin van het onderzoek naar de samenstelling van de lucht in Nederland	46
Begin van het ammoniakonderzoek	50
De relatie tussen lucht en plantengroei	
De ammoniakopname door planten uit de lucht	
Justus von Liebig en de mineralentheorie	
Tegenstanders van de mineralentheorie	
De humus- en mineralentheorie in Nederland	
Waarnemingen van ammoniakconcentraties in lucht en regen	58
Het Rossby-meetnet	
Ammoniak en ammoniumconcentratiemetingen in de buitenlucht	
Oude metingen in Europa	
Luchtconcentraties	
Regenwatermetingen	
Droge depositie	
Metingen in Nederland	
Bronnen en effecten van ammoniak	80
Bronnen	
Effecten	

4. Ammoniak als milieuprobleem	85
De stikstofcyclus	85
Ontwikkeling van de landbouw tot de Tweede Wereldoorlog	88
Mestgebruik in heden en verleden	91
Natuurontwikkeling in Nederland	98
Schaalvergroting in de landbouw	100
Schaalvergroting/intensivering	
Huidige situatie	
De identificatie van het milieuprobleem	107
5. Effecten van ammoniak	111
Mensen en dieren	113
Stallen	
Stank	
Natuur	116
Directe effecten	
Indirecte effecten	
Bodemverzuring	
Eutrofiëring	
Effecten van verzuring en eutrofiëring	
Combinatiestress	
Bossen	
Overige natuurterreinen	
Grond- en oppervlaktewateren	128
Grondwater	
Oppervlaktewater	
Effecten op materialen	131
Overige effecten	131
Kritische waarden en overschrijdingen	132
Kritische NH ₃ -depositiewaarden voor natuur	
bij toepassing van effectgerichte maatregelen	
Toekomstverkenningen	
6. Bronnen van ammoniak	141
Broncategorieën van ammoniak	142
Dierlijke mest	
Stallen	
Opslag	
Beweiding	
Aanwending	
Kunstmest	
Verbranding van fossiele brandstoffen en biomassavergassing	
Uitlaatgassen van auto's uitgerust met katalysator	
Huishoudens	

Industrie	
Waterzuivering	
Natuurlijke bronnen	
Processen in bodem en vegetatie	
Emissies van wilde dieren	
Emissies uit zeeën en oceanen	
Overige bronnen	
Emissie van ammoniak in Nederland	156
Bestrijding van ammoniakemissies	159
Technische maatregelen	
Aanwending van mest	
Stal- en opslagmaatregelen	
Rundveestallen	
Varkensstallen	
Pluimvee	
Mineralenboekhouding	
End-of-pipe maatregelen	
Verbetering van de stikstofefficiëntie in de grondgebonden veehouderij	
Prognoses van de ammoniakemissie	168
7. Verspreiding en depositie van ammoniak	171
Verspreiding van ammoniak	171
Omzetting in de atmosfeer	172
Concentraties	174
Depositie van ammoniak en ammonium	180
Natte depositie	
Droge depositie	
Regionale depositieverdeling in Nederland	
De lokale schaal	
Ammoniak in het buitenland	190
Evaluatie van de voortgang van het ammoniakbeleid met metingen en modelberekeningen	191
Metingen van ammoniak en de trends daarin	
NH ₃ -concentraties	
Droge depositie van NH ₃	
NH ₄ -aerosol-concentraties	
Natte depositie van NH _x	
NH _x -doorvalmetingen	
Onzekerheden in metingen	
NH ₃ -trend uit metingen	
Modelbenadering	
Onzekerheden in modelschattingen	
Analyse van de emissieschattingen	

Mogelijke oorzaken van tegenvallende vermindering van ammoniakemissie	204
Enkele nieuwe inzichten in relatie tot de NH ₃ -emissie	
Absorptie en desorptie van ammoniak	
Het effect van de varkenspest op de ammoniakemissies	
Het effect van de langere opslag van mest	
Emissie van ammoniak uit huidmondjes van de plant	
Het effect van het uitrijverbod in de winter	
Meetmethoden voor NH ₃ -emissies	
Synthese	
Welke emissiereductie is wel bereikt?	
8. Mest- en ammoniakbeleid	215
Maatregelen tot dusver	215
Beleid in ontwikkeling	218
Van een emissie- naar een depositiebeleid	220
De afstandstabel	
Het depositiebeleid	
Het alternatief: een emissiebeleid	
Emissieplafonds voor Nederlandse gemeenten	
Optimalisatie van de verdeling van ammoniakemissies	
Beperkingen en mogelijkheden	
Totaal stikstofbeleid	230
Slotbeschouwing	233
Afkortingen	239
Verklarende woordenlijst	241
Referenties	247
Bijlage A De geschiedenis van de analyse van water	263
Bijlage B Ammoniakemissiefactoren voor de verschillende diercategorieën	267

Lijst van figuren en tabellen

- Figuur 1.1 Experimenten met muizen uitgevoerd door Joseph Priestley in 1774
- Figuur 2.1 Dampspanning van ammoniak als functie van de temperatuur
- Figuur 2.2 Haber-apparatuur voor de synthese van ammoniak
- Figuur 2.3 Het Haber-Bosch-proces
- Figuur 2.4 Technische, markt- en totale NH_3 -productie in Nederland tussen 1892 en 1992
- Figuur 2.5 Procesroute kunstmeststoffen
- Figuur 2.6 Kunstmestproductie in Nederland tussen 1892 en 1992
- Figuur 3.1 Illustraties van de proefnemingen van Stephen Hales (1727)
- Figuur 3.2 Onderzoek naar de relatie tussen planten en bodem en lucht door de Saussure (1804)
- Figuur 3.3 Experimentele opstelling voor de analyse van ammoniak en salpeterzuur in regenwater, gebruikt door Thomas Way (1855)
- Figuur 3.4 Regenvangers gebruikt in het Rossby-meetnet
- Figuur 3.5 Ammoniakconcentraties in Boedapest in 1878–1879 gemeten door Fodor (1881)
- Figuur 3.6 Ammoniakconcentratie op verschillende locaties in Parijs in 1879 gemeten door Levy (1880)
- Figuur 3.7 Regenwaterconcentraties op verschillende locaties in Parijs en luchtconcentraties te Montsouris gemeten door Levy (1880)
- Figuur 3.8 Historische maandgemiddelde ammoniumconcentratiemetingen te Rothamsted
- Figuur 3.9 Historische natte-depositiemetingen op verschillende plaatsen in Europa
- Figuur 3.10 Maandgemiddelde gehalten ammoniak en nitraat (als nitriet) in regenwater en de hoeveelheid regen zoals gemeten in Uithuizermeeden
- Figuur 3.11 Ligging van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen en de locatie van de regen- en lysimeter
- Figuur 3.12 Natte-depositiemetingen van ammonium te Uithuizermeeden en in Groningen
- Figuur 3.13 Jaargemiddelde regenwaterconcentratie van ammonium te De Bilt en Witteveen
- Figuur 4.1 De stikstofcyclus
- Figuur 4.2 De Zuid-Hollandse gierbak (circa 1800)
- Figuur 4.3 Gieronderbrenger
- Figuur 4.4 Kunstmestgebruik in Nederland tussen 1900 en 1997
- Figuur 4.5 Ontwikkeling van het aantal kippen, runderen en varkens in Nederland sinds 1870
- Figuur 4.6 Ligging van de varkensbedrijven in Nederland

- Figuur 4.7 Het verloop in de gewasopbrengst, het stikstofverlies en de nitraatuitspoeling in Nederland tussen 1950 en 1995
- Figuur 4.8 Stikstofbalans voor de Nederlandse landbouw in 1989
- Figuur 4.9 Het kunstmest- en krachtvoerconsumptie in Nederland
- Figuur 4.10 Doorvalmetingen in verschillende bosopstanden in Nederland tussen 1986 en 1989
- Figuur 4.11 Emissie van SO₂, NO_x en NH₃ in Europa
- Figuur 5.1 Het cascade-effect van stikstofatomen
- Figuur 5.2 Hypothetische groeicurve van bossen
- Figuur 5.3 Schade aan boomkwekerij van een boomkwekerij in de buurt van een intensieve veehouderij
- Figuur 5.4 Atmosferische chemie voor stoffen relevant voor de zure regen
- Figuur 5.5 De invloed van antropogene stress op het voorkomen van overschrijdingen van de effectgrenswaarden
- Figuur 5.6 Relatie van de vitaliteit van de Corsicaanse den met nutriëntenverhoudingen in de bodem
- Figuur 5.7 Afname van goed ontwikkelde waterplantvegetaties van zwakgebufferde wateren
- Figuur 5.8 Bovengrondse biomassa van geïnde kortsteel en soortenaantal per 50×50 cm² na toevoegingen van extra nutriënten gedurende drie jaar
- Figuur 5.9 Stikstofuitspoeling uitgezet tegen de input voor verschillende opstanden in Europa
- Figuur 5.10 Kritische ammoniakdepositiewaarden (Nederlands aandeel) voor de huidige natuur en de EHS, uitgaande van de laagste waarde uit de range (A) en bij inzet van beheermaatregelen (B)
- Figuur 5.11 Overschrijding van verschillende kritische waarde voor NH₃-gevoelige natuur in de EHS in 1995 (A) en in 2010 (B)
- Figuur 5.12 Percentage van het areaal natuurgebieden waar bij verschillende maatregelen overschrijding van kritische waarden plaatsvindt (zal vinden), voor 1995, 2010, 2020 en 2020*
- Figuur 6.1 De stikstofkringloop in mest
- Figuur 6.2 Foto's van emissiemetingen na mesttoediening te Schagerbrug
- Figuur 6.3 Schematische weergave van de verschillende ammoniakbronnen in de landbouw
- Figuur 6.4 Doorsnede van enkele staltypen
- Figuur 6.5 Conventionele bovengrondse aanwending van mest
- Figuur 6.6 Meetopstellingen voor het meten van ammoniakemissie na het aanwenden van mest op grasland
- Figuur 6.7 Ammoniakemissieverloop in de tijd na het opbrengen van mest op grasland te Schagerbrug
- Figuur 6.8 Ruimtelijk patroon van de ammoniakemissie uit de landbouw in 1980 en 1997
- Figuur 6.9 Verloop van de emissie per broncategorie tussen 1980 en 1996
- Figuur 6.10 Een mestinjecteur

- Figuur 7.1 Verspreiding van ammoniak in de atmosfeer
- Figuur 7.2 Maandverloop van de NH_3 -concentratie gemeten te Råö aan de Zweedse kust
- Figuur 7.3 Bubbler voor meting van ammoniak
- Figuur 7.4 Denuder-filter-combinatie gebruikt voor de bepaling van ammoniak op vijf locaties in Nederland
- Figuur 7.5 Weekgemiddelde van NH_3 -en NH_4 -concentraties gemeten op het ECN-terrein te Petten
- Figuur 7.6 Gemiddelde NH_3 -concentraties naar windrichting, gemeten op het ECN-terrein te Petten
- Figuur 7.7 Verticale dag- en nachtgemiddelde NH_3 -en NH_4 -concentraties gemeten te Cabauw
- Figuur 7.8 NH_3 -en NH_4 -concentratieverdelingen over Nederland in 1998
- Figuur 7.9 Ruimtelijke verdeling over Nederland van de totale NH_x -depositie in 1998
- Figuur 7.10 Het verloop van de natte, droge en totale depositie van ammoniak tussen 1980 en 1996
- Figuur 7.11 De bijdrage per component van de eigen provincie, de andere provincies en het buitenland aan de depositie van potentieel zuur in de provincies
- Figuur 7.12 Totale NH_x -depositie als functie van de afstand voor twee gevallen: een gebied met alleen lage vegetatie en een gebied ook met lage vegetatie maar waarin zich tussen 40 en 200 m van de bron een bosgebied bevindt
Cumulatieve depositie voor dezelfde twee gevallen, waaruit blijkt welk deel van de NH_3 -emissie waar wordt gedeponerd
- Figuur 7.13 Depositie op de rand van een bos en gemiddeld op het bos (situatie 1)
Depositie op de rand van een bos en gemiddeld op het bos (situatie 2)
- Figuur 7.14 Depositie van NH_x in Europa
- Figuur 7.15 Emissie/depositie-verhoudingen voor Europese landen
- Figuur 7.16 Ammoniakmeetpunten in het Landelijke Meetnet Luchtkwaliteit
- Figuur 7.17 Schets van de meetopstellingen voor de meting van de droge depositie boven het Speulderbos nabij Garderen
- Figuur 7.18 De gemiddelde concentratie na uitval van een bepaald percentage data
- Figuur 7.19 Verloop van ruimtelijk gemiddelde concentraties en deposities in de tijd
- Figuur 7.20 Metingen benedenwinds van een kippenboerderij, een nerts- en vossenboerderij, een rundveebedrijf en de Gelderse vallei
- Figuur 7.21 Vergelijking tussen modelberekeningen en metingen tussen 1984 en 1995 voor de concentraties ammoniak en ammonium, de natte depositie en de droge depositie
- Figuur 7.22 Verhouding tussen gemodelleerde en gemeten waarden voor de NH_3 -concentraties en de natte depositie

- Figuur 7.23 Het maandelijks verloop van de NH_3 -concentratie in Vredepeel gemeten in 1984–1985 door het IMOU en in 1983–1996 door het RIVM
- Figuur 7.24 De relatie tussen N-beschikbaarheid en compensatiepunt voor koolzaad
- Figuur 7.25 De opbrengst-oppervlakteverhouding voor maïs en gras tussen 1985 en 1996
- Figuur 7.26 Maand- en seizoengemiddelde NH_3 -concentratie gemeten in Vredepeel tussen 1983 en 1996 en in Petten tussen 1988 en 1996
- Figuur 7.27 Ammoniakemissies uit twee naast elkaar gelegen proefveldjes waar met de conventionele (bovengrondse) methode en de zodebemester mest is uitgereden, bepaald uit pluimmetingen
- Figuur 7.28 Wijzigingen in de relatieve emissies uit verschillende bronnen in de mestketen
- Figuur 8.1 Reductie van de ammoniakemissie t.o.v. 1995 voor twee scenario's
-
- Tabel 2.1 Enkele chemische en fysische eigenschappen van ammoniak
- Tabel 2.2 Symptomen bij verschillende concentraties en blootstellingstijden
- Tabel 2.3 NH_3 (100%) en kunstmestproductie in Nederland
- Tabel 3.1 Ammoniakgehalte in lucht gemeten op verschillende locaties
- Tabel 3.2 Ammoniakgehalte in regen gemeten door Boussingault onder verschillende omstandigheden
- Tabel 3.3 Regenwaterconcentraties van ammoniak (als NH_3) en salpeterzuur (als NO_5) gemeten in 1864-1865 in Duitsland.
- Tabel 3.4 Metingen van de nitraat- en ammoniakdepositie via regenwater in Uithuizermeeden en Groningen tussen 1908 en 1938
- Tabel 3.5 Samenstelling van de neerslag gemiddeld tussen 16 november 1932 en 22 december 1937, als functie van de afstand tot de kust
- Tabel 4.1 Aantallen gedomesticeerde dieren in Nederland
- Tabel 5.1 Grenswaarden voor ammoniak
- Tabel 5.2 Concentraties van enkele componenten in de ventilatielucht van een varkensstal
- Tabel 5.3 Gemiddeld N-gehalte en verhoudingen tussen K-, Mg- en N-concentraties in naalden van een half jaar oud in 1956 en 1988
- Tabel 5.4 Kritische depositiewaarden voor stikstof voor vegetatietypen en voor regio's met dominante bodemtypen
- Tabel 5.5 Kritische depositiewaarden voor stikstof voor natuurdoeltypen met inzet van effectgerichte maatregelen (EGM)
- Tabel 6.1 Parameters van belang voor de emissie van NH_3 in de stal
- Tabel 6.2 Opslagcapaciteit voor dierlijke mest in Nederland
- Tabel 6.3 Emissiefactoren van ammoniak voor verschillende typen auto op verschillende wegen
- Tabel 6.5 Aantallen huisdieren in Nederland

Tabel 6.4	Belangrijkste bronnen van NH ₃ en hun bijdrage aan de totale emissie in 1994
Tabel 6.5	Emissiereductie van verschillende onderwerktechnieken
Tabel 6.6	Reductiepercentages bij onderwerken van mest
Tabel 6.7	Emissiereductie door vloer- en spoelsystemen in koeienstallen
Tabel 6.8	Deelprocessen in de mestverwerking
Tabel 6.9	Ontwikkeling van de ammoniakemissie door de landbouw in 1995, 2000 en 2020 voor drie scenario's en de doelstellingen voor NMP2
Tabel 7.1	Concentratie- en depositiemetingen van gereduceerde stikstofverbindingen in Nederland
Tabel 7.2	Onzekerheidsschattingen en betrouwbaarheidswaarden in concentratie en depositie van ammoniak op 5×5 km ² -schaal
Tabel 8.1	Landelijk emissieplafond, emissiereductie t.o.v. 1995 en depositie voor de verschillende scenario's

Inleiding

Ammoniak is een van de belangrijkste gasen uit de chemische industrie. Het wordt voornamelijk geproduceerd om kunstmest te maken, maar ook gebruikt voor de productie van ureum, caprolactam (grondstof voor nylon), acrylonitril, plastics en CFK-verters voor koelkasten. De hoeveelheid ammoniak die vrijkomt bij deze toepassingen is zeer gering, eenvoudig omdat ammoniakverlies een economisch verlies zou betekenen. Een serieuzere bron van ammoniakemissie is de landbouw. Dat ammoniak uit mest vervluchtigt is al lang bekend. Zeer hoge, giftige concentraties van ammoniak komen voor in ongeventileerde stallen. Deze concentraties zijn duizend maal hoger dan de gebruikelijke atmosferische waarden. Eenmaal in de lucht gebracht kan de base NH_3 zuren zoals salpeterzuur, zoutzuur en zwavelzuur neutraliseren, waarbij ammoniumdeeltjes of aerosolen worden gevormd die schadelijke gevolgen voor de menselijke gezondheid kunnen hebben en invloed uitoefenen op het klimaat (overigens een *koelende* werking). De emissie van NH_3 leidt tot stikstofverrijking (eutrofiëring) en verzuring van natuurgebieden. De accumulatie in bodem en water leidt tot verhoging van de nitraatconcentratie door uitspoeling naar het grondwater en tot eutrofiëring van oppervlaktewateren. Het is de accumulatie van *reactief* stikstof in het milieu die tot verstoring van de stikstofcyclus leidt en daarmee milieuproblemen veroorzaakt.

Reactief stikstof is de stikstof die in verbindingen vastzit, dus alle stikstof op aarde behalve het gasvormige N_2 . De hoeveelheid reactief stikstof in de biosfeer vormt een van de belangrijkste milieuproblemen van dit moment. Het heeft een cascade aan milieu-effecten tot gevolg. De belangrijkste oorzaak van de stikstofproblematiek is de vastlegging van atmosferisch stikstof door verbrandingsprocessen en door kunstmestproductie. Verder is de verscheping van grote hoeveelheden reactief stikstof en andere nutriënten van de ene kant van de wereld, waar over het algemeen een tekort aan reactief stikstof heerst, naar gebieden met een overmaat aan stikstof, ook een factor van betekenis. Hier in Nederland wordt stikstof gebruikt voor voedselproductie, vaak in een luxe vorm, waarbij reactief stikstof dat niet in de producten is verwerkt achterblijft in het milieu. In Nederland levert ammoniak een zeer grote bijdrage aan de accumulatie van reactief stikstof in het milieu.

Er heerst nog altijd veel onbegrip over het wel en wee van ammoniak. De processen in de atmosfeer zijn nog steeds slecht begrepen. In Nederland, het land met de grootste veedichtheid ter wereld, wordt de schadelijke werking van ammoniak voor het milieu vanaf het begin van de jaren tachtig onderkend. Sindsdien is er dan ook veel onderzoek verricht naar het gedrag en de effecten van ammoniak. Internationaal is de erkenning van ammoniak als milieuprobleem nog maar heel recent. Daarom bestaat er toch een forse kennisachterstand ten opzichte van andere verzurende en vermestende stoffen zoals zwaveloxide en stikstofoxiden. Maar de laatste paar jaar wordt er nu ook in Engeland, Duitsland en Denemarken veel ammoniakonderzoek uitgevoerd.

De Vliegende Geest tracht een overzicht te geven van de kennis die op het gebied van ammoniak bestaat. Er is naar gestreefd om een zo volledig mogelijk beeld te schetsen van de historie, de milieuaspecten en het beleid omtrent ammoniak. Ongetwijfeld zijn er studies over het hoofd gezien en daarom niet verwerkt. Er staan ook gegevens in dit boek die bij het verschijnen ervan alweer enigszins zullen zijn verouderd, door de verschijning van andere rapporten en publicaties. Dit zal hopelijk de conclusies niet minder waardevol maken. Het boek is niet alleen geschreven voor mensen die beroepsmatig in de ammoniakproblematiek en de achtergronden ervan zijn geïnteresseerd – zoals beleidsmedewerkers van ministeries, provincies en gemeenten, medewerkers van natuur- en milieuorganisaties – maar ook voor studenten en overige geïnteresseerden.

Het eerste hoofdstuk geeft een overzicht van de historische ontwikkeling van de kennis over ammoniak. Waar is het voor het eerst gevonden, hoe werd het vroeger geproduceerd en hoe zijn uiteindelijk de structuur en de eigenschappen blootgelegd? Het tweede hoofdstuk gaat nader in op de chemische en toxische eigenschappen. Ook wordt een overzicht van de industriële productie en toepassingen gegeven. Het derde hoofdstuk behandelt de historie van het onderzoek naar ammoniak. De eerste atmosferisch-chemische onderzoeken worden belicht, de relatie met de landbouwproblematiek, de eerste waarnemingen van ammoniak in lucht en regen in Europa en in Nederland. Ook de effecten worden behandeld. Hoofdstuk 3 eindigt met een korte beschouwing van de ontwikkeling van de landbouw: hoe is een tekort aan ammoniak omgeklapt naar een overmaat? Hoofdstuk 4 beschrijft de achtergrond van de milieuproblematiek veroorzaakt door ammoniak: hoe is het ontstaan en ontdekt en wat is de omvang? Hoofdstuk 5 verschaft inzicht in de effecten van ammoniak op de natuur, maar ook op de kwaliteit van het grondwater, de effecten op materialen en op de gezondheid van de mens. Verder worden de kritische concentratie- en depositiewaarden beschreven. Deze waarden zijn een maat voor de ecologische draagkracht van vegetatie en ecosystemen voor wat betreft de ammoniakblootstelling en -belasting. Deze waarden worden gebruikt om beleid te formuleren. Hoofdstuk 6 beschrijft de stand der kennis van de ammoniakbronnen en de emissie. Hier wordt ook ingegaan op de methoden om emissies te bestrijden. De verspreiding, concentratie en depositie van ammoniak evenals de toetsing van de voortgang van het beleid wordt in hoofdstuk 7 bediscussieerd. Hoofdstuk 8 gaat dieper in op dat beleid: hoe heeft het zich ontwikkeld de afgelopen jaren, wat staat er nog op stapel? In de Slotbeschouwing tenslotte geef ik mijn persoonlijke visie op de ammoniakproblematiek en leg ik mogelijke oplossingen voor.

Dankwoord

Veel van het in dit boek belichte onderzoek is uitgevoerd in het kader van het *Additioneel Programma Verzuuringsonderzoek* in de periode 1985-1995. Ander onderzoek dat is beschreven is verricht in opdracht van de ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu (VROM) en van Landbouw,

Natuur en Visserij (LNV) of door instituten en universiteiten in het kader van hun eigen wetenschappelijke programma's. Ik wil het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) bedanken voor de mogelijkheid die het mij geboden heeft mijzelf te ontwikkelen en de hier beschreven kennis eigen te maken en te publiceren. Het Energieonderzoek Centrum Nederland, mijn huidige werkgever, ben ik dankbaar voor de ruimte en ondersteuning die ik heb gekregen voor de afronding van dit boek. Ik wil de volgende collega's bedanken voor hun (in)directe bijdrage aan de totstandkoming van dit boek (in alfabetische volgorde): Roel van Aalst, Willem Asman, Aldrik Bakema, Albert Bleeker, Ronald Bobbink, Fred Bosveld, Ton Bresser, Ed Buijsman, Hub Diederer, Han van Dobben, Geert Draaijers, Jan Duyzer, Ludger van der Eerden, Klaas van Egmond, Bernard van Elzakker, Kees Folkertsma, Gerard ter Hart, Bert-Jan Heij, Peter Heuberger, Klaas van der Hoek, Nico Hoogervorst, Monique Hootsmans, Wilfried Ivens, Hans van Jaarsveld, Peter Janssen, Alex Kamst, Jep Karres, Volkert Keizer, Kees van der Klein, Hans Kros, Frank de Leeuw, Erik van Leeuwen, Leny Lekkerkerk, Dick van Lith, Sjef van der Lubbe, Hans Maas, Harriet Marseille, Marcel Mennen, Gert-Jan Monteny, Dirk Onderdelinden, Elsbeth Pinksterboer, Edith van Putten, Jan Roelofs, Ferd Römer, Kaj Sanders, Sjaak Slanina, Johan Sliggers, Rob Smeenge, Stan Smeulders, Chris Venderbos, Aart Vermetten, Germt de Vries, Wim de Vries, Anita Waijers-Ijpelaan, Hilbrand Weststrate, Paul Wyers, mijn collega's van de werkeenheid Luchtonderzoek en Technologie en iedereen die ik verder vergeten ben! Jos van Baal en Myriam van Rooy ben ik dankbaar voor het vertalen van Latijnse literatuur, en Selma Heynekamp en Marian Jonker voor het traceren en verzamelen van historische artikelen en referenties. Last but not least wil ik Jaap Goedkoop bedanken voor zijn kritisch commentaar op enkele onderdelen van het manuscript, en Jan en Ineke Heijn voor de aanwijzingen om de leesbaarheid te verbeteren.

Jan Willem Erisman
Schagen, september 2000

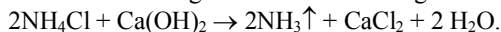
1

Geschiedenis

Het ontstaan van de kennis over ammoniak voert ons ver terug in de tijd. Reeds in de oudheid werden ‘ammoniakale’ zouten gevonden en gebruikt. De naam is afgeleid van ‘Ammonianen’, het volk dat in de bergen woonde waar deze zouten werden gewonnen. De naam van het gas werd uiteindelijk ‘ammoniak’. De Oosthoek Encyclopedie vermeldt onder ‘ammonia’ en ‘ammoniak’ het volgende.

Ammonia (*ammonia liquida*, geest van salmiak, vliegende geest): oplossing van NH_3 in water. Bij koken wordt dit geheel uitgedreven en wordt daarom in de scheikunde in plaats van kalium- en natriumhydroxide gebruikt. Toepassing: wasserijen en blekerijen in plaats van zeep, vooral bij het wassen van wol.

Ammoniak [Lat. *sal ammoniacum*, zout uit een oase in Libië, met een tempel van de god Ammon], een verbinding van stikstof en waterstof van de samenstelling NH_3 . Het werd in de 17de eeuw verkregen door salmiak met gebluste kalk te behandelen:



A. heeft evenals water een asymmetrisch molecuul, een vrij elektronenpaar en een redelijk groot dipoolmoment. Om deze redenen vertonen zuiver water en a. ook vele punten van overeenkomst, b.v. splitsing in ionen:



Vele anorganische zouten en organische verbindingen lossen goed op in vloeibaar a. Een bijzonderheid is dat sommige metalen erin oplosbaar zijn, b.v. natrium en kalium. Hierdoor vindt vloeibaar a. veel toepassing zowel in de organische als de anorganische synthese als oplosmiddel. Vloeibare a. dat in cilinders is te verkrijgen wordt gebruikt bij koelsystemen...

Deze beschrijvingen geven aan dat er een lange geschiedenis vastzit aan ammoniak en de ammoniakale zouten en dat de toepassingen in de huidige maatschappij groot en veelvuldig zijn. Iemand die de geschiedenis van ammoniak uitgebreid heeft nagetrokken is J.W. Mellor die in 1953 het boek *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry; Volume VIII* schreef. Het navolgende overzicht is grotendeels aan dat boek ontleend.

De eerste referenties naar ammoniakale zouten dateren van het begin van de jaartelling. In geschiedenisboeken uit 100 na Christus komen zouten voor die in de bergen werden gevonden waar de Ammonianen leefden, waarschijnlijk in Libië. Verder werden verschillende gelijkwaardige zouten, *hammoniacum* genoemd, ontdekt die

voorkwamen in zand. Tevens werd rond die tijd melding gemaakt van de calcinatie van *nitrum* waarbij een sterke geur waarneembaar was, die waarschijnlijk afkomstig was van het vrijgekomen ammoniak. G. Apicius beschrijft in zijn boek *De Culinaria* geschreven in de eerste eeuw het gebruik van *sal ammoniacum* (salmiak) bij de bereiding van gerechten.

In de 11de eeuw wordt melding gemaakt van *sal ammoniac*, *Armeens zout*, *zout van Armenië* en *Armeens sal ammoniac*. Dit is een natuurlijk voorkomend zout dat naar Europa werd geëxporteerd. In de zestiende eeuw werd van *sal ammoniacum* of *sal armeniacum* gesproken wanneer ammoniumchloride werd bedoeld, om onderscheid te maken tussen zouten die vluchtige alkali en gefixeerde alkali bevatten. Er was in die tijd ook sprake van de productie van dit zout. In *De Investigatione Magisterii* geschreven door Gerber wordt dit proces als volgt beschreven:

“Sal ammoniac wordt gemaakt door samenvoeging van twee delen menselijke urine, een deel zweet van dezelfde persoon, een deel gewoon zout en anderhalf deel roet van houtblokken of stokken. Het geheel wordt verwarmd totdat het vocht verdampt is en, waarlijk, bruikbaar sal ammoniac is gesublimeerd. Meng het product opnieuw met gewoon zout en sublimaats wanneer de productie is beëindigd.”

In Egypte werd in plaats van menselijke urine, urine van kamelen gebruikt. Later werd een methode beschreven waarbij het zout direct gewonnen werd uit mest van kamelen door gebruik te maken van het roet van verbrande mest.

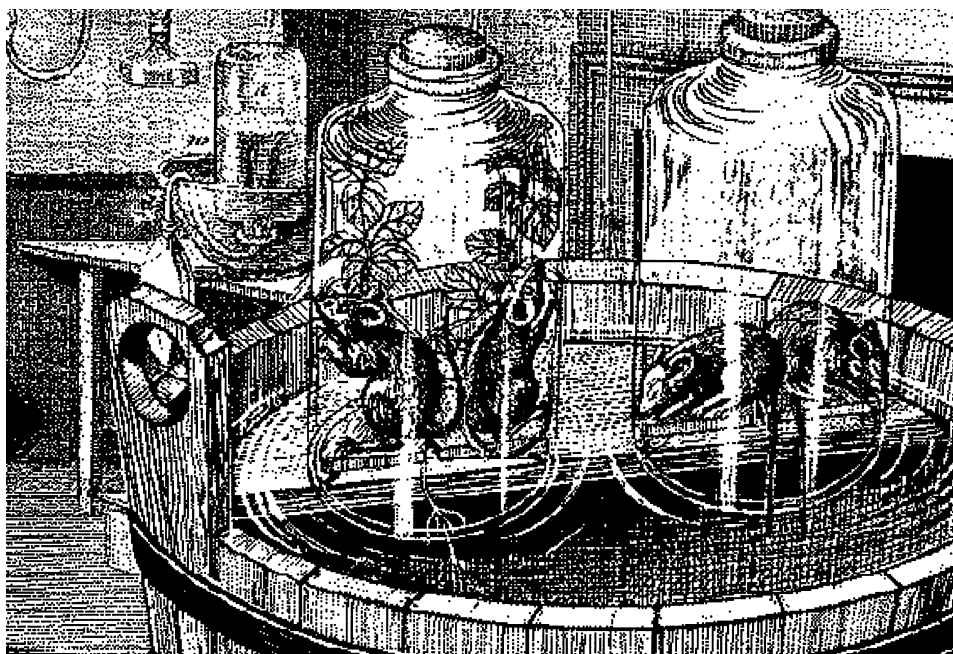
Basilius Valentinus was een van de voornaamste scheikundigen uit de vijftiende eeuw. Deze onderzoeker bleek over een grote bekwaamheid en scherp opmerkingsvermogen te beschikken. Van Leeuwen et al. (1940) beschrijven het werk van Basilius Valentinus als onder meer *“een betere bereidingsmethode voor sublimaats en het samenstellen van een aantal belangrijke scheikundige verbindingen, zoals zoutzuur, ammoniak, loodsuiker en enige antimoonverbindingen, die voor een deel ook nu nog als geneesmiddelen worden gebruikt.”* Valentinus was waarschijnlijk de eerste die direct naar ammoniak verwees, terwijl daarvoor alleen sprake was van ammoniumzouten.

In de 14de eeuw werd door Raymond Lully gerefereerd aan vloeibaar ammoniak in het boek *Experimenta*. Hij beschrijft zijn experimenten als volgt:

“Verzamel een behoorlijke hoeveelheid ochtend urine van jongens in de leeftijd van 8 tot 12 jaar. Giet de urine in een glazen distilleerkolf en laat het volledig verrotten. (...) Zorg ervoor dat de tuit van de distilleerkolf breed en open is, opdat anders het zout dat van de bodem van de kolf opstijgt en sublimeert de hals van de tuit doet verstoppen. Wanneer (...) overstromen naar de ontvanger, wat als dat gebeurt de fles zal doen breken, wat in mijn geval gebeurde (...) kan u het zout voorzichtig uitnemen en in een goed gesloten glazen fles bergen, want het zout is zeer vluchtig. (...) Pas op de damp bij het openen van de fles, deze is zeer prikkelend.”

In het midden van de 14de eeuw beschreef Johann de Rupescissa een substantie die met een metallische zoutoplossing een neerslag gaf en die gemaakt werd door dierlijke producten in een gesloten vat te verwarmen. Later werd dit *spiritus salis urinæ* genoemd. Verschillende andere namen passeerden de revue voor aq. ammoniak: *spiritus urinæ*, *spiritus sali lotii*, *spiritus salis cruoris* en *spiritus volatilis salis urinæ*.

Angelus Sala beschreef rond 1600 dat wanneer *spiritus urinæ* (aq. ammoniak) gemengd werd met *spiritus salis* (zoutzuur) er ordinair *sal ammoniac* (salmiak) werd gevormd. Dit wordt beschouwd als de eerste synthese van dit zout (ammoniumchloride). Verschillende onderzoeken werden na die tijd uitgevoerd met deze zelfde componenten. De beroemde Johan Baptist van Helmont (1577–1644), een Zuid-Nederlander, introduceerde het begrip *gas* in de scheikunde, om gasvormige stoffen van de gewone lucht te onderscheiden. Hij is de ontdekker van het koolzuurgas, een gas dat ontstaat bij de inwerking van een zuur op kalksteen, en dat ‘een vlam deed uitdoven’. Hij is ook degene die meerdere gassen in lucht aantoonde, zoals het salpetergas en de zich bij rotting van organische stoffen ontwikkelende brandbare gassen. J. Kunckel onderzocht waar de scherpe geur van urine vandaan komt wanneer *sal ammoniac* behandeld wordt met ongebluste kalk en bedacht dat de scherpste van de kalk naar de vluchtige alkali wordt overgebracht gedurende de behandeling van het *sal ammoniac*. De term *spiritus urinæ* werd al gauw *volatilis salis urinæ*, en T. Bergman en anderen noemden het *ammoniacum*. Raymond Lully, Robert Boyle, Johan Baptist van Helmont, N. Lemery, F. Hoffmann, C.J. Geoffroy, J. Kunckel en anderen maakten verschillende toespelingen op de eigenschappen van de substantie verkregen door verhitting van *sal ammoniac* met zuren, basen of kalk. Stephan Hales nam waar dat door verwarming van een mengsel van *sal ammoniac* en kalk in een distilleerkolf het water van de pneumatische buis werd teruggezogen in de distilleerkolf.



Figuur 1.1 Experimenten met muizen uitgevoerd door Joseph Priestley in 1774

Pas eind 1700 werd ammoniak werkelijk geïdentificeerd en de structuur ervan blootgelegd. Joseph Priestley beschrijft in zijn boek *Experiments and Observations on Different Kinds of Air* uit 1774 hoe hij de gassen stikstofoxide, zoutzuur en ammoniak in de lucht aantoonde. De experimenten die hij hiervoor uitvoerde leidden hem uiteindelijk op 1 augustus 1774 naar de ontdekking van ammoniak. Evenals bij de ontdekking van zuurstof, waarbij het niet geheel duidelijk was wie de eerste ontdekker was, beschrijft ook Carl Wilhelm Scheele in zijn boek *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*, hoe de aanwezigheid van ammoniak in de lucht is aan te tonen. Het boek van Scheele lag reeds twee jaren op de plank, maar werd pas gepubliceerd in 1777, omdat het voorwoord dat de belangrijke chemicus Tobern Bergman zou schrijven twee jaar op zich liet wachten. De experimenten die Scheele beschrijft werden uitgevoerd tussen 1770 en 1773. Priestley deed zijn experimenten tussen 1772 en 1774. Joseph Priestley herhaalde in 1774 experimenten van Stephen Hales, waarbij eenduidig ammoniakgas vrijkwam dat door hem ‘basische lucht’ werd genoemd. Hij toonde aan dat het ontleed kan worden door een elektrische vonk, waarbij een brandbaar gas vrijkomt. Carl Wilhelm Scheele beschreef in zijn werk dat de vluchtige base bestaat uit stikstof en phlogiston. In 1785 vond C.L. Berthollet dat wanneer een liter van het gas ontleed wordt door een elektrische vonk er ongeveer 725 liter waterstof en 275 liter stikstof ontstaat, ofwel 0,193 gram waterstof en 0,807 gram stikstof. Hiermee was de ontdekking van ammoniak een feit.

Ammoniak bestaat uit drie waterstofatomen en een stikstofatoom. De ontdekking van het waterstofgas (H_2) wordt toegeschreven aan Henry Cavendish die het beschreef in zijn werk: *On Factitious Airs* in 1766. Met ‘Factitious Airs’ bedoelde hij luchten of gassen, die niet natuurlijk voorkomen, maar door chemische kunsten worden gevormd. Stikstof is waarschijnlijk in 1772 ontdekt door Daniel Rutherford. Tegelijkertijd werd er echter door Scheele, Cavendish, Priestley en anderen onderzoek gedaan naar ‘verbrande of van ontvlambaarheid ontdane lucht’, zoals lucht zonder zuurstof destijds werd genoemd. Stikstof maakt 78% uit van het volume van de lucht en is inert. Vanwege deze inertie noemde Lavoisier het *azote* wat ‘levenloos’ betekent. De term ‘dode lucht’ kwam van de experimenten die gedaan werden met muizen door Rutherford en Priestley. Muisen werden onder afgesloten glazen stolpen gezet en stierven nadat de zuurstof verdwenen was. De door de muizen uitgeademde CO_2 werd verwijderd met verbrande kalium. De achtergebleven lucht, die geen leven of verbranding toelaat werd ‘dode lucht’ genoemd en bestond voornamelijk uit N_2 . De naam ‘stik-stof’ is hiervan dus afkomstig. Met dezelfde soort proeven werd door Priestley aangetoond dat planten, die onder de stolpen werden gebracht, het leven van de muizen konden verlengen (zie figuur 1.1). Deze ontdekking was de eerste stap op weg naar de ontdekking van de fotosynthese en de rol van zuurstof daarin.

Ammoniak werd voor het eerst in buitenlucht aangetoond door Carl Wilhelm Scheele in de 18de eeuw. Hij zag dat er ammoniumzouten gevormd waren op de halzen van flessen waarin zich zuur bevond. Theodore de Saussure, recentelijk door een aantal auteurs aangewezen als degene die het eerst aantoonde dat er zich ammoniak in de atmosfeer bevindt, beschrijft in een voetnoot in zijn boek uit 1804 verge-

lijkbare experimenten (de Saussure, 1804). Dat er ammoniakdampen in de lucht aanwezig waren bewees hij door de verandering in alumni-sulfaat, dat bij blootstelling aan lucht wordt omgezet in een dubbelzout van sulfaat en alumni en ammoniak. De Saussure was de eerste die aantoonde dat ammoniak een bron voor plantenvoeding is. Hij was ook de eerste die aantoonde dat NH_3 uit bladeren kan spoelen: *“Wast men een frisse plant met water, zo berooft men haar van alkalische zouten in grotere mate dan andere bestanddelen. (...) Het water, dat om de planten circuleert, het regenwater, dat op de bladeren valt, (...) spoelt het zout met zich mee.”* [Arens, 1934]

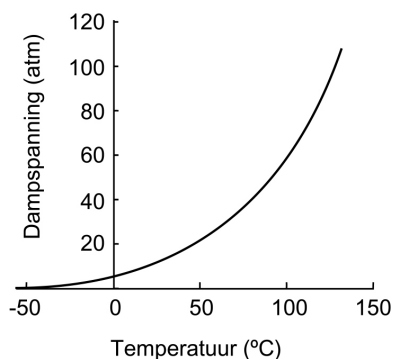
2

Industriële productie en toepassing

Ammoniak speelt in de chemische industrie een vooraanstaande rol; het is de stof die verreweg het meest geproduceerd wordt in de wereld. Het speelt een zo belangrijke rol dat er een aparte Ammoniakvereniging bestaat. Meer informatie hierover is te vinden op het Internet: nh3.com. In een boek over ammoniak kan een hoofdstuk over de industriële aspecten van ammoniak niet ontbreken. In dit hoofdstuk zullen eerst de chemische, fysische en toxische eigenschappen worden gegeven. Vervolgens worden de productie en toepassingen besproken waarbij de productie van kunstmest, een van de belangrijkste toepassingen van ammoniak, de meeste aandacht krijgt.

Chemische en fysische eigenschappen

Ammoniak is bij kamertemperatuur en atmosferische druk een kleurloos giftig gas met een zeer karakteristieke, sterk prikkelende en penetrante geur. Ammoniak is onder atmosferische omstandigheden gasvormig, maar bij een druk van ongeveer 10 atm (10^6 Pa) en bij kamertemperatuur (25°C) is ammoniak een vloeistof. Bij normale druk kan ammoniak vloeibaar worden gemaakt door koeling tot $-33,4^{\circ}\text{C}$. Zowel het gas als de vloeistof zijn kleurloos. Enkele chemische en fysische eigenschappen zijn in tabel 2.1 opgesomd.



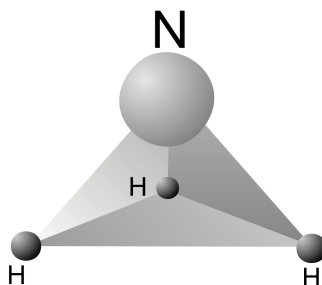
Figuur 2.1 Dampspanning van ammoniak als functie van de temperatuur

Tabel 2.1 Enkele chemische en fysische eigenschappen van ammoniak

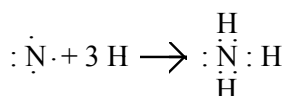
Grootheid	Waarde
Relatieve molecuulmassa	17,032
Kookpunt	-33,4°C
Smeltpunt	-77,7°C
Relatieve dichtheid (water = 1)	0,77
Relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	0,60
Kritische temperatuur	133,0°C
Kritische druk	112,26 atm
Kritische dichtheid	224 kg/m ³
Dichtheid (-70°C)	725 kg/m ³
Dichtheid (-30°C)	678 kg/m ³
Explosiegebied in lucht (25°C)	16,6–27,2%
Ontstekingsenergie	680 mJ/kg
Verdampingswarmte (-33,4°C)	1,37 MJ/kg
Dampspanning (-20°C)	190 kPa
Dampspanning (0°C)	429 kPa
Dampspanning (20°C)	643 kPa
Viscositeit (vloeistof, 25°C)	0,0135 Pa·s
Oplosbaarheid in water (1 atm, 0°C)	42,8 gew. %
Oplosbaarheid in water (1 atm, 20°C)	33,1 gew. %
Oplosbaarheid in water (1 atm, 40°C)	23,4 gew. %
di-elektrische constante (vloeistof, 1 atm, 25°C)	1,0072
pH van 1%-oplossing in water (1 atm, 25°C)	11,7
Soortelijke geleiding (vloeistof, 1 atm, 25°C)	1,9 10 ⁷ pS/m

Ammoniak lost zeer goed op in water. Het effect van de temperatuur op de dampspanning van ammoniak is groot, zoals te zien is in figuur 2.1.

Het NH₃-molecuul heeft hetzelfde aantal elektronen als het watermolecuul (H₂O) waardoor ammoniak en water in veel reacties hetzelfde gedrag vertonen. De geometrie van het NH₃-molecuul ziet er als volgt uit:



Het molecuul wordt gevormd door de binding van een N-atoom met drie H-atomen. Stikstof heeft een kernlading van zeven, een elektronenpaar in de grondtoestand 1s (K-schaal) en vijf elektronen die over de vier orbitale verdeeld zijn met het hoofdquantumgetal 2 (L-schaal). Van deze vijf elektronen zijn er drie vrij. Deze drie kunnen met drie 1s-elektronen van de waterstof-atomen paren vormen:



Toxische eigenschappen

Ammoniakgas

NH₃ is een giftig gas met een verstikkende werking. Tabel 2.2 geeft een overzicht van de symptomen bij mensen bij verschillende concentraties en blootstellingstijden. Het tast de slijmvliezen en de ademhalingsorganen aan en is sterk irriterend voor de ogen. De MAC (Maximaal Aanvaardbare Concentratie) voor ammoniak is 25 ppm. De STEL (Short Term Exposure Limit) is 35 ppm. De reukdrempel ligt rond de 6 ppm. Een aantal studies rapporteert negatieve effecten als gevolg van langdurige blootstelling aan lage concentraties ammoniak. Er mag echter worden getwijfeld aan de directe relatie met ammoniak, want deze studies hadden betrekking op blootstelling aan een mengsel van gassen, waaronder zwaveldioxide en stikstofdioxide naast ammoniak. Ook ontbrak een goede controle of referentie [NRC, 1979].

Ammoniak is van nature aanwezig in bloedplasma, transpiratievocht en in uitgeademde lucht. Daarom ligt het niet voor de hand om te veronderstellen dat langdurige blootstelling aan lage concentraties de menselijke gezondheid negatief beïnvloedt. Ammoniak komt ook voor in sigarettenrook: 36–153 ng per sigaret [NRC, 1979]. Welke invloed dat heeft op de longen is onbekend.

In stallen kunnen hoge concentraties aan ammoniak toxische effecten bij dieren veroorzaken. De accumulatie van ammoniak dat vrijkomt als gevolg van bacteriële ontleding van mest, leidt tot concentraties van 20–50 ppm in de stal. Bij dergelijke concentraties neemt de voedselopname van pluimvee af en wordt een afname van het gewicht, een toename in de gevoeligheid van ademhalingsziekten en een algemene onbehaaglijkheid bij deze dieren geconstateerd. Een nog hogere concentratie, van 60–100 ppm, leidt tot een afnemende ei-productie en trachietus [NRC, 1979]. Bij varkens en kalveren kan blootstelling aan ammoniak de groei remmen. Ook is wel eens ammoniakvergiftiging van kalveren geconstateerd. Deze effecten zijn eenvoudig te voorkomen door een goede ventilatie van de stallen. De afgelopen jaren

zijn er enkele gevallen in de publiciteit gekomen van boeren die in mesttanks om het leven zijn gekomen als gevolg van een overdosis ammoniak.

Tabel 2.2 Symptomen bij verschillende concentraties en blootstellingstijden

Gasconcentratie	Effect op onbeschermden personen	Opmerkingen
25 ppm	geur wordt door de meeste personen waargenomen	8 uren in deze atmosfeer toegestaan (MAC-waarde)
400–700 ppm	onmiddellijke irritatie keel, neus en ogen	normaliter geen ernstige gevolgen bij blootstelling korter dan 1 uur
2000–5000 ppm	krampachtig hoesten, sterke irritatie van keel, neus en ogen; blaarvorming en chemische brandwonden op de huid	blootstelling gedurende een kwartier of langer kan al dodelijk zijn
> 5000 ppm	verlamming ademhaling en verstikking	dodelijk binnen enkele minuten

Waterige oplossingen en ammoniumverbindingen

Waterige oplossingen van ammoniak zijn alkalisch en daardoor sterk irriterend of etsend voor slijmvliezen, huid en ogen. De onbeschermden huid kan slechts 2 minuten een 2% waterige oplossing verdragen. Vloeibare ammoniak in contact met de huid geeft bevroingsverschijnselen.

De toxiciteit van verschillende ammoniumverbindingen is onderzocht bij verschillende dieren, zoals muizen, ratten, kippen en vissen. Het toxisch effect blijkt overeenkomstige uitwerkingen te hebben bij alle diersoorten en kan worden gekarakteriseerd door hyperventilatie en samentrekkingen, gevolgd door coma, uiteindelijk resulterend in de dood. Ammoniumzouten zijn toxischer in een basisch milieu dan in een zuur milieu, waarschijnlijk doordat ammoniak in een basisch milieu gemakkelijk membranen passeert. De toxiciteit van ammoniak bij vissen wordt beïnvloed door meerdere factoren, waarvan temperatuur en pH van het water de belangrijkste zijn. Deze factoren beïnvloeden de concentratie niet-geïoniseerde ammoniak in het water, die verantwoordelijk is voor de effecten bij vissen. Beneden de 0,024 mg NH₃/liter treden geen effecten op [NRC, 1979]. Concentraties in oppervlaktewater groter dan enkele mg NH₃ per liter zijn in het algemeen dodelijk voor vissen.

Vervoer

Wegens het grootschalige gebruik wordt ammoniak ook in grote hoeveelheden vervoerd. Het transport vindt plaats in tankauto's over de weg, in ketelwagens over het spoor en in tankschepen over het water. Ammoniak wordt over de weg en het spoor uitsluitend bij omgevingstemperatuur vervoerd, dus onder een druk van 1–25 atm. Bij tankschepen komt ook drukloos vervoer voor, namelijk door koeling tot –33°C. Opslag van ammoniak vindt eveneens zowel onder als zonder druk (gekoeld) plaats. De omvang van opslag onder druk varieert van enkele duizenden tot een

miljoen kg (1000 ton). De gekoelde opslagen variëren in grootte van circa 500 tot 20.000 ton.

Bij een ongeval met ammoniak kunnen grote hoeveelheden vrijkomen. Belangrijk bij het vrijkomen van ammoniak als vloeistof is dat voorkomen moet worden dat het verdampt, bijvoorbeeld door afdekken met een synthetisch schuim of een plastic folie. Grote hoeveelheden ammoniak moet men nooit besproeien met water, aangezien dit de intensiteit van het ongeval aanmerkelijk vergroot. Een kleine hoeveelheid ammoniak kan wel met zeer veel water sterk worden verdund en weggespoeld. Wanneer door een ongeval gasvormig ammoniak vrijkomt, zal dit in het algemeen resulteren in een ammoniakmist met zeer hoge concentraties (> 1000 ppm). Door het toepassen van watergordijnen of waternevelspuiten wordt de concentratie verlaagd. Ammoniak is alleen brandgevaarlijk in besloten ruimten.

Productie en toepassing

Geschiedenis van de productie

De productie van ammoniak kan gecategoriseerd worden naar de als grondstof gebruikte stikstofvorm: i) uit atmosferisch stikstof (N_2), ii) door reductie van stikstofoxiden, iii) uit ammoniumzouten, iv) door de reactie met water en nitriden, amiden en dergelijke, v) door decompositie van organische stikstofverbindingen, en vi) door bacteriële processen. De commerciële productie van ammoniak werd lang gedomineerd door de productie van cokes en gas uit kolen, waarbij ammoniak als bijproduct vrijkomt. Ook op dit moment worden er op die manier nog aanzienlijke hoeveelheden ammoniak geproduceerd. De belangrijkste methode op dit moment is echter de synthese uit stikstof en waterstof volgens het Haber-Bosch-proces.

Zoals eerder aangegeven dateert de productie van ammoniumzouten al van honderden jaren vóór Christus. De Egyptenaren gebruikten de roet van verbrande kamelelmest om daar *sal ammoniac* mee te maken. De Arabieren hadden een methode voor het maken van ammoniumzouten, gebaseerd op de destructieve destillatie van vaten uit het hart [Kirk-Othmer, 1967].

In 1784 ontdekt C.L. Berthollet dat ammoniak uit de elementen stikstof en waterstof bestaat. Vervolgens is William Austin een van de eersten die probeert ammoniak, door hem 'volatile alkali' genoemd, uit deze elementen te synthetiseren [Austin, 1787]. Hij verdiept zich in de bevindingen van Berthollet en van Priestley en veronderstelt dat als ammoniak in een vonk ontleedt, het ook gevormd moet kunnen worden uit de oorspronkelijke elementen. Hij beschrijft enkele experimenten waarbij duidelijk de indringende geur van het vrijkomende ammoniak is waargenomen. Bijvoorbeeld het experiment dat ten overstaan van een groot aantal heren werd uitgevoerd in het huis van Sir Joseph Banks, waarbij een paar ons tin-poeder bevochtigd werd met zwak salpeterzuur. Nadat dit mengsel een minuut of twee had gestaan werd er een half ons 'fixed alkali' aan toegevoegd. Direct daarna werd de indringende geur van 'volatile alkali' (ammoniak) waargenomen. Austin kon alleen ammoni-

ak genereren door een vaste stof te gebruiken, maar niet door de primaire gassen te combineren. Hij veronderstelt dat *“de twee substanties in de elastische toestand niet met elkaar binden door de ontvlambare lucht. Wanneer de twee luchten samenkomen lijkt een bepaalde hoeveelheid vuur, waar zij hun elasticiteit vandaan hebben, nodig te zijn; en behalve wanneer de aantrekking tussen de twee de aantrekking tot het vuur overstijgen, zullen zij niet aan elkaar binden. Zelfs wanneer warmte wordt toegevoegd zullen zij niet aan elkaar binden en is de alkali weer ontleed. Wanneer zij niet in gasvorm zijn is de aantrekking tussen elkaar groter, en groter dan tot het vuur, waardoor er wel ammoniak gevormd wordt.”* Austin vond dus wel verdamping van ammoniak uit ammoniakzouten in oplossing, maar kon ammoniak niet gevormd krijgen uit de elementaire gassen. Het laatste zal ook nog lang op zich laten wachten.

Later wordt opnieuw getracht ammoniak uit elementaire componenten te vormen. G.P. Hildebrandt probeerde het in 1795 bij kamertemperatuur en normale druk; J.B. Biot en F. de Laroche synthetiseerden bij een druk van 50 bar. In 1807 rapporteerde H. Davy dat hij ammoniak en salpeterzuur had verkregen door elektrolyse van gedistilleerd water met lucht in oplossing. Anderen, zoals Lord Rayleigh, E. Tiele en A. Schleede herhaalden deze proeven maar konden geen spoor van ammoniak aantonen [Mellor, 1953]. Later volgden verschillende andere pogingen welke ook niet succesvol bleken. Waarschijnlijk was het Döbereiner die in 1823 voor het eerst ammoniak maakte direct uit de elementen waterstof en stikstof [Kirk-Othmer, 1967]. In zijn rapport stelt hij dat als een mengsel van waterstof en lucht wordt ontstoken en over een katalysator bestaande uit platina-suboxide wordt gevoerd, er een krachtige binding tussen zuurstof en waterstof plaatsheeft. Wanneer er dan een zuurstofgebrek ontstaat of wordt gecreëerd zal een deel van de overmaat aan waterstof reageren met stikstof en een weinig ammoniak vormen. Waarschijnlijk gebruikte Döbereiner een ijzeren vat voor zijn experimenten, maar realiseerde hij zich niet dat dit een significante rol speelde. Sinds 1860 kwamen er meer en meer voorstellen om ammoniak te synthetiseren door stoffen waaruit elementair stikstof gevormd kan worden met waterdamp of waterstof te laten reageren. F. Margueritte en A. de Sourdeval gebruikten hiervoor bariumcyanide. Dit bleek niet tot succes te leiden. Andere mislukkingen waren proeven met elektriciteit, γ -stralen, röntgenstralen en ‘fotochemisch actief’ licht.

Het heterogene verval van ammoniak in stikstof en waterstof bij hoge temperaturen was reeds door Berthollet aangetoond, maar door Thenard werd de versnellen-de werking van metalen zoals ijzer hierbij aangetoond. Ramsay en Young deden in 1884 de belangwekkende ontdekking dat dit verval nooit volledig is en dat er, zelfs bij zeer hoge temperaturen, een klein gedeelte ammoniak blijft bestaan. Ook zij vonden de specifieke werking van ijzer. In 1895 ontwikkelde Adolf Frank en Nikodem Caro in Duitsland de cyanidemethode voor de productie van ammoniak [NRC, 1979]. Atmosferisch stikstof reageert in dit proces met calciumcarbide waardoor calciumcyanamide wordt gevormd. Wanneer dit in contact komt met water ontstaat ammoniak.

In het voorjaar van 1900 bood Wilhelm Ostwald bij de Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G. (BASF) en bij Hoechst een methode aan om ammoniak te kunnen maken. Hij had een mengsel van stikstof en waterstof over ijzer geleid wat een kleine hoeveelheid ammoniak opleverde. In zijn patentaanvraag had hij reeds enkele belangrijke details die later in het Haber-Bosch-proces een rol zouden gaan spelen aangegeven. Ostwald had altijd eerst het verval van ammoniak over ijzer onderzocht, waarbij kleine hoeveelheden ijzernitride werden gevormd. Dat ijzernitride gaf vervolgens met waterstof de kleine hoeveelheden ammoniak die hij uit stikstof en waterstof dacht gemaakt te hebben. Toen hij zich dit realiseerde trok hij zijn patent terug, zonder te kunnen bedenken wat dat later voor gevolg zou hebben. Ondertussen zette BASF het onderzoek naar de synthese voort.

Rond 1900 hield F. Haber zich bezig met ammoniakevenwichten. Hij vond dat bij 1020°C de evenwichtsconcentratie van ammoniak 0,012 vol% is. Deze kleine hoeveelheid bood geen uitzicht op grootschalige productie. Ook extrapolatie naar lagere temperaturen waarbij de opbrengst hoger zou zijn, bleek nog niet mogelijk vanwege het ontbreken van een goede katalysator die de productie rendabel kon maken. Haber ging daarom evenwichtconcentraties bij hogere druk bepalen en ging tevens op zoek naar een geschikte katalysator. In 1908 begon Haber een samenwerking met BASF. Een serie gedetailleerde experimenten werd uitgevoerd om de juiste procescondities en de beste katalysator te vinden. Hierbij werd het apparaat van figuur 2.2 gebruikt. De reactor bestaat uit een dunwandige ijzeren buis, met een diameter van 9–13 mm, met een asbest mantel waaromheen een nikkelen verwarmingselement is gedraaid. Binnenin de buis bevindt zich een glazen of kwarts katalysatorbuis die aan de ene kant capillarisch gevormd is en in de stalen gasinlaat doorloopt en aan de andere kant tot een bepaald punt uit de reactor loopt. Het gas circuleert volgens de aangegeven pijlen; het ammoniak dat in de reactor gevormd wordt en deze via de uitlaat verlaat, wordt door koeling gecondenseerd of opgevangen in water of een zuur. Er werden verschillende geschikte katalysatoren gevonden, zoals osmium, uranium, ijzer, wolfraam, molybdeen, molybdeenzuur, ammoniummolybdaat, cesium en mangaan. Deze kleinschalige reactor heeft model gestaan voor een grootschalige fabriek voor ammoniak. De eerste commerciële productie startte in 1913 in Oppau in Duitsland. De productie bedroeg toen 30 ton NH_3 per dag. De tweede fabriek werd in 1917 gevestigd in Leuna (Merseburg) met een capaciteit van 90 ton NH_3 per dag, welke aan het einde van de Eerste Wereldoorlog was opgevoerd tot 350 ton NH_3 per dag. Daarna zijn er vele fabrieken gebouwd in Engeland, Frankrijk en andere landen.

De ammoniakindustrie in Nederland dateert uit het midden van de 19de eeuw. Als grondstof diende ammoniakwater dat afkomstig was van lichtgasfabrieken. In 1910 werd twee derde van al het ammoniakwater dat bij de Nederlandse lichtgasfabrieken vrijkwam omgezet in zwavelzure ammoniak [Boot, 1994]. In 1920 bracht DSM zwavelzure ammoniak op de markt dat als bijproduct vrijkwam bij de cokesovengaswinning. Momenteel is de ammoniakproductie in Nederland in drie bedrijven geconcentreerd: DSM Agro in Geleen, Hydro Agri in Sluiskil en Kemira Agro in Rozenburg.

De grondstoffen nu zijn de samenstellende elementen zelf: waterstof en stikstof. Met een katalytische reactie van waterstof met stikstof onder hoge druk en temperatuur (100 atm, 450°C) ontstaat ammoniak, in feite het procédé dat Fritz Haber honderd jaar geleden al ontwikkelde.



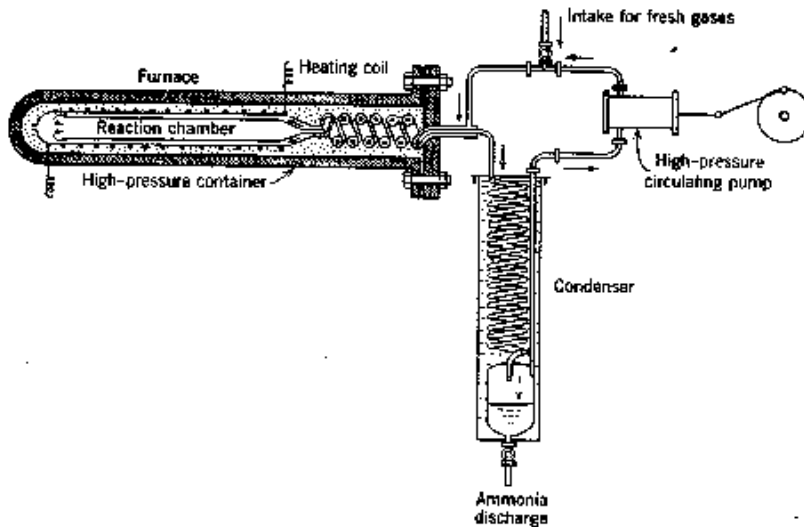
In 1913 verbeterde Bosch dit proces dat daarom het Haber-Bosch-proces is gaan heten. De gebruikte katalysator is ijzer, met toevoegingen aluminiumoxide (3%) en kaliumoxide (1%). De waterstof is doorgaans van fossiele oorspong, apart uit aardgas (CH₄) gefabriceerd of restgas van de petrochemische industrie. De stikstof wordt gemaakt door stoom en lucht katalytisch met methaangas te laten reageren, waardoor een koolmonoxide-stikstof-waterstof-mengsel ontstaat.



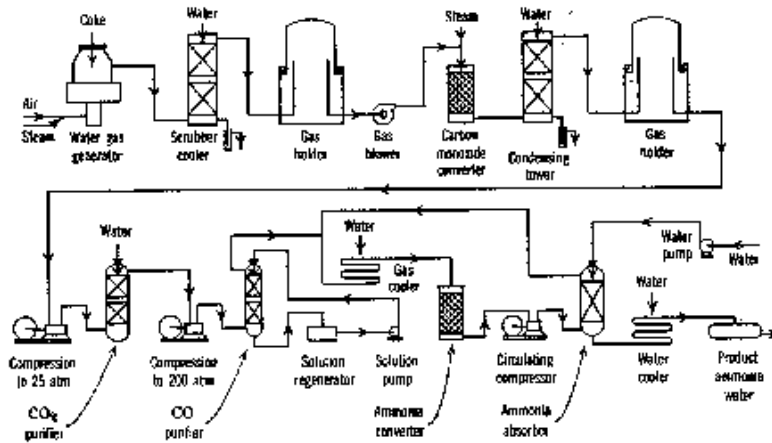
Na het verwijderen van CO via omzetting in CO₂ door toevoeging van stoom [CO + H₂O → CO₂ + H₂] houdt men een stikstof-waterstof-mengsel over in de juiste verhouding voor de ammoniaksynthese.

Het Haber-Bosch-proces is schematisch weergegeven in figuur 2.3, maar dan uitgaande van cokes.

De productie van ammoniak is explosief gestegen na de jaren dertig. De productie lag daarvoor wereldwijd op ongeveer 1 miljoen ton NH₃-N. In 1960 was dit reeds 11 miljoen ton NH₃-N en de huidige productie, merendeels in de Verenigde Staten, bedraagt ongeveer 15 miljoen ton NH₃-N. De totale NH₃-productie in Nederland tussen 1982 en 1992 is gegeven in figuur 2.4, onderverdeeld in technische en marktproductie. De technische productie is de totale productie, inclusief die voor de tussenproducten. De marktproductie is het aandeel dat is verkocht als eindproduct.

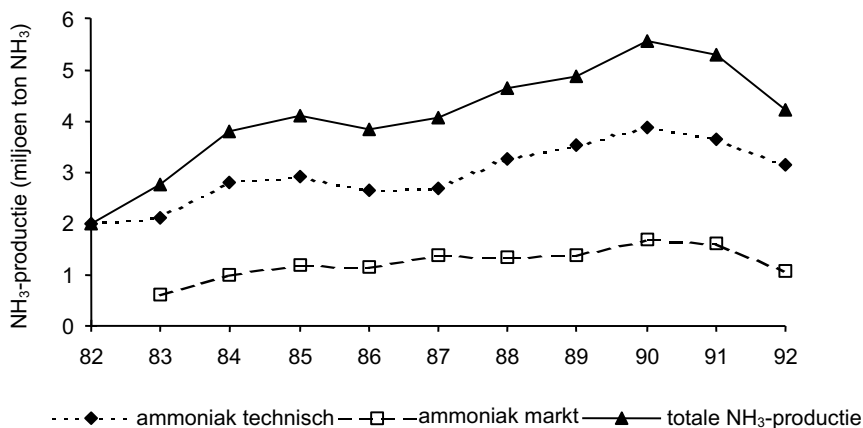


Figuur 2.2 Haber-apparaat voor de synthese van ammoniak



Figuur 2.3 Het Haber-Bosch-proces

Natuurlijke productie van ammoniak vindt voornamelijk plaats door vorming van ammonium uit de ureum in mest van varkens en rundvee en het urinezuur in de mest van pluimvee en de daarop volgende vervluchtiging van ammoniak naar de atmosfeer. Deze vorm van ammoniakproductie zal in de volgende hoofdstukken aan de orde komen.



Figuur 2.4 Technische, markt- en totale NH₃-productie in Nederland tussen 1982 en 1992

Toepassing

Ammoniak is een van de belangrijkste basismaterialen in de chemische industrie geworden en wordt in zeer grote hoeveelheden in de gehele wereld geproduceerd. Het wordt voornamelijk aangewend voor de productie van kunstmestcomponenten. Verder wordt het ingezet voor de productie van ureum en ammoniakoplossingen, voor de productie van caprolactam (de grondstof voor nylon) en acrylonitril, waar acrylvezels van worden gemaakt. Ammoniak wordt verder gebruikt voor bijna alle explosieven en de productie van salpeterzuur, plastics, etc. Als alternatief voor de CFK's, de medeveroorzakers van de afbraak van de ozonlaag en van de versterking van het broeikaseffect, wordt in toenemende mate weer ammoniak – zoals heel vroeger – als koelvloeistof toegepast.

De belangrijkste toepassing van ammoniak ligt echter als eerder gezegd in de kunstmestindustrie. Chemici houden zich al heel lang met het mestvraagstuk bezig. In het midden van de 18de eeuw voert de Duitse chemicus Johann Rudolph Glauber in Amsterdam proeven uit met salpeter als kunstmest [Snelders, 1984]. Glauber constateert dat salpeter een essentiële stof is voor vegetatie. Salpeter werd toen eigenlijk alleen gebruikt voor het maken van buskruit en dus niet grootschalig geproduceerd. De Engelsman Davy ontdekt dat salpeter de stikstof levert die nodig is voor de vorming van eiwitten. Begin 1800 gebruiken boeren in Engeland voor het eerst salpeter. Door de bevindingen van Boussingault en von Liebig tussen 1835 en 1840 neemt de inzet van kunstmest sterk toe (zie paragraaf 3.3). Eerst wordt nog natuurlijke kunstmest gebruikt, zoals Peru-guano en Chili-salpeter, de vogelmest afgezet op de rotsen aan de kust van onder meer Venezuela aan de Stille Oceaan. De eerste guano werd

in 1843 geïmporteerd door de firma Lenardson en Cie te Rotterdam. De export van guano uit Chili groeide gestaag gedurende de 19de eeuw:

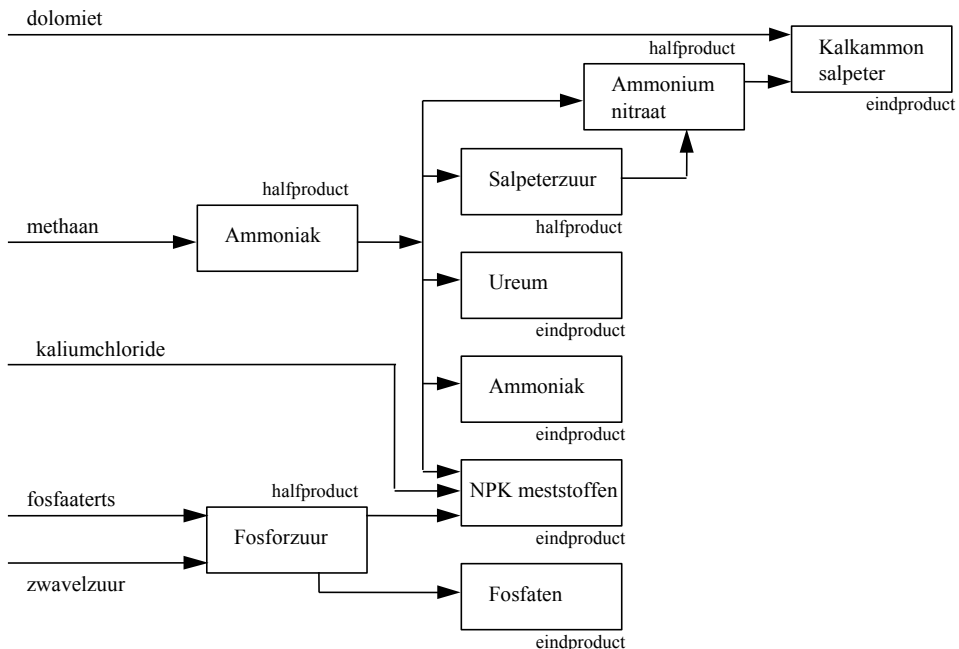
1830–1869: 48 miljoen kg per jaar

1870–1899: 634 miljoen kg per jaar

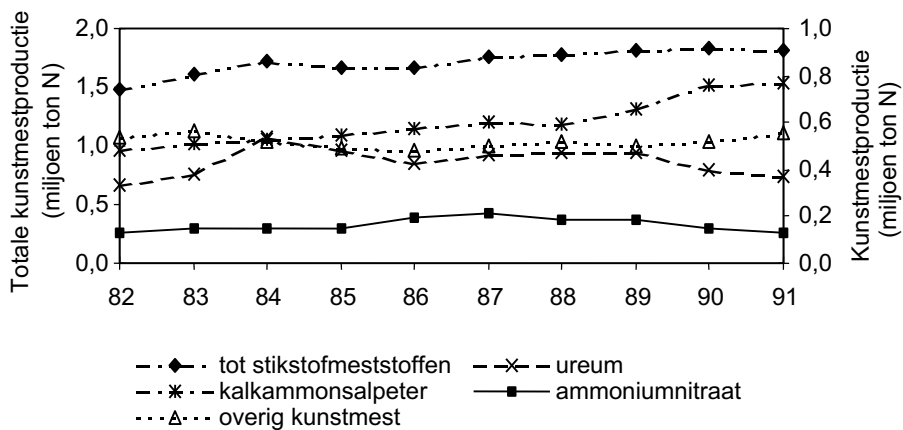
1900–1902: 1378 miljoen kg per jaar [de Ruijter de Wildt, 1906].

Begin 1900 werd geschat dat bij dit verbruik nog slechts 40 jaar voorraad beschikbaar zou zijn. Met dit schrikbeeld voor ogen zocht men naar nieuwe mogelijkheden om kunstmest te vervaardigen. Er werden salpeter-houdende gronden in Death Valley gevonden, maar de voorraden waren beperkt. Aangezien de atmosfeer voor driekwart uit stikstof bestond meende men op zoek te moeten gaan naar wegen om uit deze bron de nieuwe kunstmest te kunnen maken.

In de loop van de negentiende eeuw werd de kwaliteit van de kunstmatig gefabriceerde mest vergelijkbaar met die van natuurlijke mest. In Nederland werden al in de 19de eeuw redelijke hoeveelheden superfosfaat, ammoniak-superfosfaat, zwavelzure ammoniak en beendermeel (een bijproduct van beenderijfabricage) geproduceerd. In 1877 werd in Capelle a/d IJssel de eerste Nederlandse superfosfaatfabriek in bedrijf genomen, en rond de eeuwwisseling waren er in ons land al vijf kunstmestfabrieken [Boot, 1994].



Figuur 2.5 Procesroute kunstmeststoffen [Boot, 1994]



Figuur 2.6 Kunstmestproductie in Nederland tussen 1982 en 1992

Tabel 2.3 NH_3 (100%) en kunstmestproductie in Nederland (in mln kg)

	1985	1990	1991	1992
<u>NH_3 (100%)</u>				
Technische productie ¹	2910	3879	3689	3148
Marktproductie ²	1210	1700	1621	1092
<u>Kunstmest</u>				
Kalkammonsalpeter	2017	2854	2939	2700
Overig		5269	4670	4479

¹ De technische productie is de totale productie, inclusief die voor tussenproducten.

² De marktproductie is het aandeel dat als eindproduct is verkocht.

Ammoniak wordt als basis voor de productie van de kunstmest gebruikt. Er zijn verschillende types kunstmest, waaronder kalkammonsalpeter, ammoniumnitraat, ureum en diverse NPK's (mengsels van stikstof, fosfor en kalium). De onderlinge samenhang van de verschillende producten en halfproducten is weergegeven in figuur 2.5. Uit de uit methaan en atmosferische stikstof geproduceerde ammoniak worden verschillende (half)producten gevormd, zoals salpeterzuur, ammoniumnitraat en ureum. Onder toevoeging van kaliumchloride en fosforzuur worden verschillende NPK-meststoffen geproduceerd. Kalkammonsalpeter wordt gemaakt uit ammoniumnitraat en dolomiet. De totale kunstmest-productie, uitgesplitst in de belangrijkste categorieën is gegeven in tabel 2.3 en figuur 2.6. Alleen de productie van kalkammonsalpeter is toegenomen tussen 1982 en 1992. De totale kunstmestfabricage is de laatste jaren gestabiliseerd. De toekomst van deze industrietak is onzeker. De Nederlandse kunstmestproductie is sterk afhankelijk van de export. Door het verminderde gebruik in West-Europa en de Sovjet-Unie is de wereldvraag sinds eind jaren tachtig afgenomen. Er is veel concurrentie van goedkope producten uit Oost- en Centraal-Europa [Boot, 1994].

3

De ontwikkeling van het ammoniakonderzoek

De oude Grieken waren al gefascineerd door lucht. Zij beschouwden lucht als een van de vier elementen naast vuur, aarde en water. In de loop der eeuwen groeide het inzicht omtrent lucht. In de vijfde eeuw voor Christus werd ontdekt dat lucht materie is. Vervolgens werd aangetoond dat lucht een bepaald gewicht heeft, dat het een bepaalde druk heeft en dat deze afhankelijk is van de hoogte. Veel later werd ontdekt dat lucht uit meerdere gassen bestaat en dat zuurstof en stikstof het leeuwendeel ervan uitmaken. De eerste beschouwingen over lucht zijn fysisch van aard. Pas veel later worden de chemische aspecten onderwerp van onderzoek. De atmosferisch-chemische onderzoeken richtten zich in eerste instantie op de samenstelling van lucht. Men raakte toen ook geïnteresseerd in de samenstelling van regenwater. Het regenwateronderzoek is vooral voortgekomen uit de invloed die lucht en regenwater op de plantengroei hebben. Er vonden op veel plaatsen tegelijk belangrijke onderzoeken plaats die bijgedragen hebben aan de kennis van de atmosferische chemie en de invloed van de atmosfeer op de groei van planten. In dit hoofdstuk spelen deze aspecten een centrale rol. Er wordt een overzicht gegeven van de wijze waarop de kennis zich ontwikkeld heeft. Het is aardig om te zien hoeveel er meer dan honderd jaar geleden al bekend was en hoe onderzoek jaren later vanwege andere motieven opnieuw in de belangstelling komt. De processen blijken dan nog hetzelfde, alleen de doelstelling van het onderzoek is veranderd. Tegenwoordig komt de belangstelling voor de chemie van de atmosfeer vooral voort uit de interesse naar de blootstelling en belasting van mensen, ecosystemen en natuurterreinen en de daaruit voortvloeiende risico's en effecten.

Hoewel de titel van dit hoofdstuk dat niet aangeeft blijft de behandeling van de geschiedenis van het ammoniakonderzoek hier beperkt tot het niet-industriële onderzoek.

Veel van wat hier wordt beschreven is ontleend aan de volgende bronnen: [Way, 1855], [Ludwig, 1862], [Lersch, 1864], [Kopp, 1868], [Smith, 1872], [Miller, 1905], [Eriksson, 1952], [NRC, 1979], [Cowling, 1982], [Brimblecombe, 1989], [Longhurst et al., 1993] en [Erisman en Draaijers, 1995].

De eerste onderzoeken naar de voeding van planten

Het is al honderden jaren bekend dat stikstofverbindingen in regenwater een belangrijke voedingsbron voor gewassen vormt [Brimblecombe, 1989]. De Romeinen wisten al dat planten niet alleen water opnemen, maar ook de nutriënten uit het water. Beide factoren werden van belang geacht voor plantengroei. Over de betekenis van mineralen voor de plantenvoeding kwam men niet veel verder dan vermoedens, ofschoon de mens al eeuwen eerder de waarde van mineralen (kalk, gips en mergel) als meststof had ingezien.

In 1563 pleitte de Hugenootse pottenbakker Bernard Palissy voor het gebruik van meststoffen in de landbouw. Volgens deze grondlegger van de wetenschappelijke landbouw *“is er geen kunst in de wereld waarvoor meer wetenschap wordt vereist dan voor de landbouw”*. Palissy wist dat planten vaste stoffen uit de grond opnemen. Hij zag ook in dat dezelfde vaste stoffen in de vloeibare koemest voorkomen en raadde de boeren dan ook aan stallen met ondoorlaatbare stenen vloeren te metselen. Hij wist ook dat planten kalk nodig hebben. In 1582 behandelde hij uitvoerig het vraagstuk *“pour trouver et connoistre la terre nommée Marne [= mergel], de laquelle l'on fume les champs infertiles, et pays et régions ou celle est connue: chose de grand poids et nécessaire à tous ceux qui possèdent héritages.”* [Snelders, 1984]

Rond 1675 sprak de wetenschapper Evelyn over regen en dauw als zijnde *“impregnated (...) with Celestial Nitre”*, en van *“nitrous spirits descending with their baulmy pearls”* in zijn boek ‘Philosophical Discourse of Earth’ (Londen, 1676). Het bleek dat water met nutriënten lang niet altijd een positief effect had op plantengroei. Vooral water met een hoog zoutgehalte bleek een negatieve invloed te hebben. Dat zich bepaalde zouten in regenwater bevinden werd reeds vermoed: *“Das Regenwasser hat auch eine vorsaltzene Eigenschaft in sich, welche es empfehet von den aufsteigenden Dämpfen, die sich mit sampt dem Regen in den obersten Region versamen.”* (Thurneisser zum Thurm, 1612; cf. Lersch, 1864) In het begin van de zeventiende eeuw plantte Jean Baptiste van Helmont een wilgentak in een afgesloten vat en gaf deze alleen regelmatig (regen)water. De aarde waarin de plant stond was tevoren gebrand en gewogen. Hij nam waar dat de plant groeide, nieuwe takken en bladeren ontwikkelde en dat de wortels zich goed ontwikkelden. Hij schrijft [Mellor, 1953]: *“Ik plaatste 200 livres gedroogde aarde in een aardewerken pot en plantte daarin een wilgentakje met een gewicht van 5 livres. Na vijf jaar was de wilg gegroeid tot 69 livres, 3 ons. De vaas was alleen maar besproeid met niets anders dan regenwater of gedestilleerd water.”* Nadat hij de plant verwijderd had woog hij de aarde opnieuw en vond dat het gewicht niet veranderd was. Een tweede experiment betrof een muntplant die hij liet groeien in alleen een vat met water. Ook deze plant deed het erg goed. Hij concludeerde uit zijn experimenten dat op een mysterieuze, ondoorgrondelijke wijze de delen van planten, zoals het hout, de bladeren, zuren en zouten gevuld zijn met water. Water was volgens hem de enige bron van voeding voor de plantengroei. Ook Lord Bacon in Engeland lanceerde een dergelijke conclusie. Volgens hem komt de voeding van een plant geheel uit het water zelf en dient de aarde waarin de plant groeit alleen maar om deze ‘rechttop te houden’.

Belangrijke onderzoeken werden uitgevoerd door Robert Hooke in 1687. Hij beschrijft dat jaar in zijn lezing voor de Royal Society experimenten vanaf 1671 uitgevoerd door Thomas Brotherton, waarbij deze keek naar de reactie van verschillende soorten bomen op het weghalen van takken, het inkepen van schors met verschillende diepten en op verschillende plaatsen, en dergelijke. Hij trok conclusies over de groei van takken en bomen en de belangrijkste sturende processen en over de sapstromen in bomen in relatie tot vitaliteit en overlevingskansen. Hij zag dat de snoeiwonden die toegebracht waren aan 25 populieren ertoe leidden dat deze bomen de strenge wintervorst van 1684 niet overleefden, terwijl de bomen ernaast die niet gesnoeid waren wel bleven leven. Uit de vele experimenten waarbij hij op de een of andere manier de sapstromen naar boven of naar beneden blokkeerde concludeerde Hooke dat een boom moet leven van twee soorten voedsel: *“the one an impregnated Water and the other an impregnated Air”*. Zonder een goede toevoer van de een en van de ander heeft er geen vruchtvorming plaats of ontwikkelt de vrucht zich slecht. Het water en de lucht mengen zich in de plant en delen van de lucht kunnen worden omgezet in water en andersom. Planten hebben dus twee soorten wortels: die in de grond voor de opname van water en de bladeren en takken in de lucht voor de opname van lucht. Beide systemen zorgen voor de opname van voedsel voor de planten, maar zorgen tegelijkertijd voor de afvoer van nutteloze overblijfselen [Hooke, 1687]. De hypothesen van Hooke verschilden dus met die van van Helmont en van Lord Bacon. Ook Robert Boyle is een andere mening toegedaan, als hij in zijn ‘Sceptical Chymist’ (Oxford, 1661) schrijft: *“It seems evident that water may be transmitted into all other elements (...) not only plants, but animals and minerals may be produced out of water”*. Het was echter John Woodward die experimenteel aantoonde dat niet het water de belangrijkste stof is, maar de stoffen die erin opgelost zijn [Woodward, 1699].

John Woodward schrijft in zijn verhandeling van 1699 dat hij zeer twijfelt aan de experimenten en conclusies van van Helmont. Mochten de experimenten goed uitgevoerd zijn en de gewichten van de plant en aarde goed bepaald zijn, waaraan hij al twijfelt, dan nog moeten er in het water bepaalde ‘aardstoffen’ zitten. Ondanks de puurheid van water kunnen er volgens hem kleine deeltjes in opgelost zijn. Woodward vermeldt dat hij de samenstelling van water uit bronnen, rivieren en regen op verschillende plaatsen met elkaar heeft vergeleken. Al het water bevat componenten en mineralen, zoals gewoon zout, vitriool, Alum, salpeter, okerachtig materiaal, en plantenmateriaal. Bronnen bevatten meer van bepaalde componenten dan rivieren en rivieren weer meer dan regen. Verschillende monsters bevestigen dat. Hij onderzocht het water door filtratie met twaalf lagen zeer fijn filtermateriaal (doek) en door destillatie. Rivierwater bevat meer plantaardig materiaal dan bronwater en regenwater, wat blijkt uit zijn experimenten met verschillende planten. Hij plaatste tegelijkertijd verschillende planten in schone glazen vaten gevuld met water van verschillende herkomst. De planten liet hij gedurende een zomerseizoen voor het raam van zijn laboratorium groeien. Hij herhaalde de proeven ook in een winterseizoen. Hij gebruikte rivierwater, bronwater, regenwater en gedestilleerd water. De vaten waren afgedekt rond de stam van de planten. Hij nam het volgende waar: *“De planten na-*

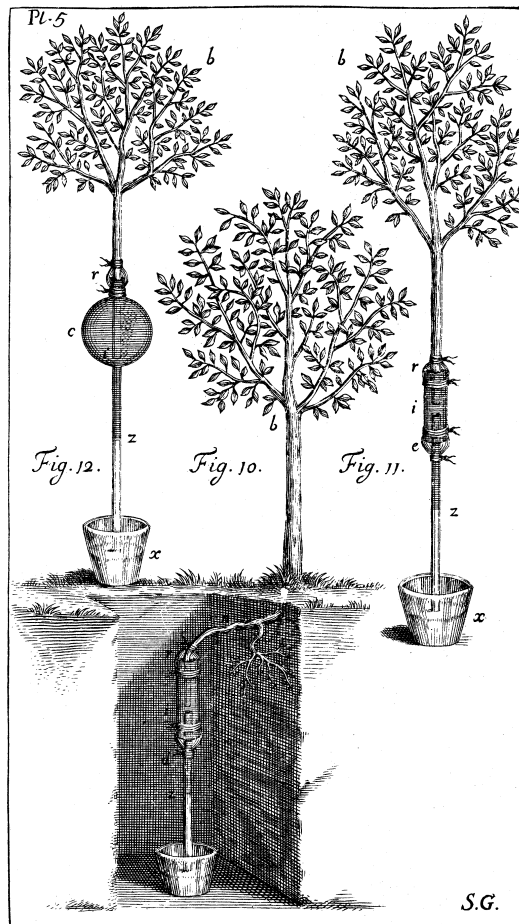
men het water op door de nerven of vaten in de plant. Naarmate een plant meer vaten heeft is de opname van de hoeveelheid water groter. Het water blijft echter niet in de planten, maar verlaat de plant weer door de poriën van de bladeren (huidmondjes) de atmosfeer in. Veel van de stoffen die opgelost zijn in het water worden door de planten opgenomen, een deel ervan verlaat de plant ook door de poriën met het verdampende water. Deze stoffen zijn echter zwaarder dan het water, waardoor ze worden afgezet of gedeponeerd op de bladeren, wat gezien en geroken kan worden. Het blijkt dat de enige functie van het water het transport van voedingsstoffen door de vaten is, naar die onderdelen van de plant waar de voedingsstoffen nodig zijn.”

Wanneer hij een behoorlijke hoeveelheid salpeter toevoegt aan het water sterven de planten. Hij concludeert hieruit, in tegenstelling tot de eerder vermelde geleerden, *“dat de plant helemaal geen salpeter nodig heeft voor de groei, maar alleen mineralen en plantachtige materialen opgelost in het water. De hoeveelheid van dit materiaal opgelost in het water is van belang: des te meer ervan aanwezig is, des te groter de groei van de planten. De opbrengst was daarom meer (twee keer) wanneer hij rivierwater gebruikte in plaats van regenwater of bronwater. Rivierwater bevat dan ook meer plantaardig materiaal dan bron- en regenwater. De hoeveelheid van dit materiaal in regenwater is variabel in de tijd en is het hoogst in warme perioden wanneer de vochtige dampen die de regen vormen meer materialen bevatten. Verschillende planten hebben verschillende toevoegingen in water nodig. Niet alle planten groeien alleen in water, maar wel in aarde.”*

Had Woodward de mogelijkheid gehad om te ontdekken welke stoffen de plant opneemt en nodig heeft dan was hij, in plaats van Justus von Liebig meer dan een eeuw later, de uitvinder van de kunstmest geweest. Hij baseert zijn uitspraken dat planten stoffen uit de aarde opnemen door te wijzen op het feit dat er verarming van de bodem optreedt wanneer er een paar seizoenen achter elkaar hetzelfde gewas wordt geteeld, zoals bijvoorbeeld bij koren. *“De opbrengst wordt steeds minder en op den duur kan er geen koren meer geteeld worden. De boer gaat dan over op een ander gewas zoals bijvoorbeeld gerst en dan op haver en tenslotte op erwten. Ieder gewas haalt de stoffen uit de bodem die voor voeding noodzakelijk zijn. Er zijn een paar manieren om de bodem opnieuw geschikt te maken voor het telen van deze gewassen door het toevoegen van de stoffen die ontnomen zijn door de teelt. Een van de mogelijkheden is de bodem braak te laten liggen, waardoor het door de regen opnieuw wordt bemest met de noodzakelijke stoffen. Een andere manier is het land te bemesten met bloed, urine of uitwerpselen van dieren.”* [Woodward, 1699]

Stephen Hales (1677–1761) is degene die na John Woodward de kennis over de invloed van de atmosfeer op de plantengroei een stap verder brengt. Hij doet metingen aan de hoeveelheid water in de aarde en de hoeveelheid die weer aan de atmosfeer wordt afgegeven. Zo is te bepalen hoeveel er via de wortels door de planten wordt opgenomen. Hij stelt ook experimenteel de snelheid vast waarmee het water door de plant wordt getransporteerd. Verder laat Hales zien dat deze snelheid afhankelijk is van de snelheid waarmee de wortels het water opnemen en de snelheid waarmee het

water uit de bladeren verdampt. Hij meet ook de kracht waarmee het water door de wortels wordt opgezogen, de worteldruk, en tracht aan te tonen dat deze waterbeweging in de planten verklaard kan worden door de bouw van de plant. De belangrijkste bevindingen echter zijn die van het transport van de lucht naar het blad. Hij toont aan dat lucht in de planten kan komen via de bladeren en via de schors van de stam of stengel [Hales, 1727]. Hij toont hiermee de geldigheid aan van de oudere hypothesen van o.a. Robert Hooke en John Woodward dat de lucht invloed heeft op de groei van de planten. Stephen Hales was dus de eerste die concludeert dat planten deels worden gevoed door de atmosfeer. Hij baseert dit op het plantenfysiologisch onderzoek dat hij deed in 1727 waarbij hij natuurkundige principes hanteerde. Enkele illustraties van zijn onderzoeksmethoden zijn opgenomen in figuur 3.1.



Figuur 3.1 Illustraties van de proefnemingen van Stephen Hales (1727)

De eerste atmosferisch-chemische onderzoeken

Van Helmont was een belangrijk figuur in de geschiedenis omdat de kennis over lucht door hem een enorme vlucht heeft genomen. Lucht werd door Aristoteles en de Griekse filosofen beschouwd als een van de vier elementen, waarbij echte 'luchten' werden gezien als verontreinigde ideale lucht. Het concept van verschillende gassen werd niet begrepen. Alle verschillende gassen en dampen werden beschouwd als verschillende mengsels van lucht en aarde of lucht en vuur. Het Griekse begrip van lucht overleefde de middeleeuwen en de gehele periode van de alchemie. Van Helmont is de eerste die onderkent en in 1648 ook schriftelijk vastlegt dat er verschillende soorten gassen met verschillende eigenschappen bestaan en kunnen worden gemaakt. Het woord 'gas' is door hem geïntroduceerd. Veel van de vijftien gassen die van Helmont beschrijft blijken achteraf mengsels van gassen te zijn, of kooldioxide bereid op verschillende manieren. Dit laat onverlet dat de erkenning van het bestaan van verschillende gassen en verschillende eigenschappen van grote betekenis is geweest.

Van Helmonts ontdekkingen leidden tot verschillende pogingen om de lucht te ontleden in verschillende gassen en verschillende gassen met lucht te laten reageren. Deze studies vormen de basis van onze moderne opvattingen over de samenstelling van de atmosfeer. De door Georg Ernest Stahl geïntroduceerde foute 'phlogiston'-theorie stelde de wetenschappers in staat om reductie- en oxidatie-reacties te beschrijven met hetzelfde mechanisme. Het probleem een verklaring te geven van het fundamentele chemische verschijnsel verbranding leidde in het begin van de achttiende eeuw tot de zogenoemde phlogiston-theorie. Deze was geënt op het algemene brandbaarheidsprincipe, het phlogiston, dat in alle stoffen aanwezig is. Bij verbranding ontwijkt deze onzichtbare stof, dikwijls onder licht- en vuurverschijnselen. De oxidatie van een metaal is een ontleding in metaalkalk (oxide) en phlogiston. Bij verbranding van een niet-metaal als zwavel ontstaat een 'zuur', hier dus zwavelzuur, en phlogiston. De theorie werd aangehouden door belangrijke chemici zoals Priestley en Scheele. De doctrine van de phlogiston hield stand tot de vervanging door de zuurstofchemie van Lavoisier en zijn collega's rond 1800. In snel tempo worden de verschillende gassen in de atmosfeer geïdentificeerd en wordt de samenstelling van de belangrijkste gassen goeddeels vastgelegd. Ondertussen levert het regenwateronderzoek belangrijke informatie over de atmosfeer.

De eerste atmosferisch-chemische onderzoeken worden door Woodward aangehaald in zijn artikel uit 1699, al gaat hij er verder niet gedetailleerd op in. Ook Antonie van Leeuwenhoek was geïnteresseerd in regenwater. In 1703 verwondert hij zich over een wit poeder dat na een hevige storm op het raam van zijn woning in Delft achterblijft. Hij legt het poeder onder de microscoop en ontdekt dat het keukenzout is, waarvan hij aanneemt dat het uit zee afkomstig is en door de regen is meegevoerd. Hetzelfde werd in Engeland geobserveerd door Derham in 1704 [Brimblecombe, 1989]. Hierna volgen vele onderzoeken op het gebied van regenwateranalyse.

Voor wat betreft de stikstofcomponenten wordt waarschijnlijk voor het eerst salpeterzuur in regenwater en sneeuw aangetoond door B. Ramazzini. Hij beschrijft in zijn boek 'Opera Omnia' (Londen, 1716; Geneva, 1717) hoe sporen van salpeterzuur werden gevonden. Triumph beschrijft in 1736 hoe hij salpeterzuur vond in sneeuw [Lersch, 1864]. Hij schrijft:

"Purissimam nivem gelu jam per aliquot dies coelo sereno existente evaporare sivi. Remansit in una libra medica sedimentum, vix duorum granorum ponderis, saporis vero non alcalici, sed nitrosi. - Hoc sedimentum prunae iniectum, brevi, fumo emisso, diffluit. Seperavi terram a sale in aqua purissima soluto, ope chartae emporeticae: terrae autem tam parva erat quantitas ut colligere eam nequirem. Sal depuratus prunis iniectus eodem modo, quo nitrum, cum aliuo stridore, acconditur et deflagrat. Ex quo colligo, salein, qui in nive hasce nostras tegente terras continetur, esse nitrosum."

[Na een paar dagen met een heldere hemel liet hij een hoeveelheid zeer zuivere bevroren sneeuw verdampen. In een medische weegschaal bleef een sediment achter van nauwelijks twee korrels, dat niet alkalisch maar nitreus smaakte. Wanneer dit sediment in een gloeiende kool werd geïnjecteerd vervloog het snel onder uitstoting van rook. Hij scheidde de aarde van het zout in een zeer zuivere wateroplossing op een plaatje, maar de hoeveelheid aarde was zo klein dat er niets van verzameld kon worden. Op dezelfde wijze werd in de gloeiende kool gezuiverd zout als salpeterzout geïnjecteerd en het verbrandde met enig gesis, waaruit blijkt dat het zout dat aanwezig is in de sneeuw die onze aarde bedekt, salpeter is.]

De Duitser Andreas Sigmund Marggraf vangt in de winter van 1749–1750 regenwater en sneeuw op en toont aan dat daarin nitraat, kalk, zoutzuur en natriumchloride aanwezig is. Marggraf gaat zeer voorzichtig te werk. Hij gebruikt goed schoongemaakte glazen kolommen en destilleert het regenwater zeer voorzichtig in een nieuwe glazen destillatieopstelling. Hij toont aan dat er salpeterzuur in het regenwater zit: door toevoeging van kwikzilver en lood slaat een wit poeder neer. Hij nam hiervoor een kleine hoeveelheid metalen en een grote hoeveelheid geconcentreerd regenwater [Marggraf, 1753]. Dit zijn waarschijnlijk de eerste systematische onderzoeken naar de samenstelling van regenwater geweest. Hij ging zeer nauwkeurig te werk en toonde voor die tijd goede inzichten in de processen. Zo gebruikte hij een klein opvangoppervlak om te voorkomen dat bodemdeeltjes in zijn monster waaiden en de resultaten zouden verstoren. Verder plaatste hij de regenvanger in het open veld om verstoringen te voorkomen. Hij testte zijn ontwerp in zijn achtertuin in Berlijn. Hij ledigde iedere dag de glazen opvanger en reinigde deze ook. Het water dat werd opgevangen, werd in zijn kelder opgeslagen totdat hij 36 ons regenwater had verzameld, dan startte hij met de analyse. Hij had speciaal het winterseizoen gekozen omdat er dan meer regen en sneeuw te verwachten was, terwijl hij wist of veronderstelde dat de lucht dan minder schoon was. In de winter van 1751 herhaalde hij de metingen. De analyse van het regenwater bestond uit een behoorlijke hoeveelheid destillaties, filtraties en toevoegingen van stoffen als ketelsteen, zilver, kwik en lood.

De identificatie van de zouten die hij vond geschiedde door de bestudering van de kristalstructuur, reuk, smaak en bekende neerslagvorming.

Tabernaë Montanus, Boyle, Du-Clos, Hierne en anderen onderzochten de samenstelling van bronwater, waardoor later, rond 1770, het onderzoek naar de samenstelling van regenwater opnieuw werd geïnitieerd [Zimmermann, 1825]. Het regenwater werd gedestilleerd, en het residu bekeken. Dit bevatte veelal kiezelzand en kalk. Tot dan werd verondersteld dat de atmosfeer bestond uit drie gasen (zuurstof, stikstofgas en koolzuurgas) en waterdamp. Aangezien zich in het luchtruim, waar ook het regenwater vandaan kwam geen aarde of zout, maar slechts gasen bevonden, stelde men vast dat er ook geen andere componenten dan deze gasen in het regenwater konden voorkomen. Hiermee werd dit onderdeel van de natuurkunde als voldoende bekend beschouwd. Men geloofde dan ook niet dat er andere stoffen, zoals aarde, metaaloxiden, zouten en organische verbindingen in het regenwater konden zitten [Zimmermann, 1825]. In die tijd was men kennelijk niet op de hoogte van het werk van Marggraf. Pas toen Chladni op het idee kwam om de rood gekleurde regen, hagel en sneeuw (door vulkaanuitbarstingen of Sahara-zand rood gekleurd) te onderzoeken, en aantoonde dat er ook andere stoffen in zaten dan de drie gasen, kreeg het onderzoek naar de regensamenstelling nieuwe impulsen. Cavendish en Tobern Bergmann toonden (opnieuw) aan in 1785 en 1788 dat zich nitraat bevond in het regenwater [Lersch, 1864], [Miller, 1905], [Eriksson, 1952]. Hierna volgden vele onderzoeken die zwavelzuur, zoutzuur, salpeterzuur, kalk, organische componenten en zouten in regenwater aantoonde. Hoe tot dan toe de samenstelling van het water werd bepaald is beschreven door Tobern Bergmann in 'Analyses van koud water' dat verscheen in 1778. Bijlage A geeft de vertaalde samenvatting van dit werk.

Begin van het onderzoek naar de samenstelling van de lucht in Nederland

Het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte reikte in 1781 een gouden medaille uit aan J. R. Deiman en A. Paets van Troostwyk, leden van het Provinciale Utrechtsche Genootschap, voor hun geschrift 'De Verhandeling over de Vaste Lucht' dat werd gepubliceerd in de Verhandelingen van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam, no. 5 (pag. 1-96). Hierin gaven zij antwoord op de door het Bataafsch Genootschap gestelde vraag:

"Nadien de zoogenaamde Vaste Lucht, sedert eenigen tijd een voornaam onderwerp geworden is van de onderzoekingen der Natuurkundigen, omtrent welkers waaraart en eigenschappen zij het tot hier toe nog niet volkomen eens zijn; en gemerkt het te wenschen waare, dat er uit de ontdekkingen, omtrent dezelve gedaan, eenige wezenlijke nuttigheden tot de Menschelijke Maatschappij voortvloeiden, om

- 1 uit de veelvuldig gedaane of uit nieuwe Proeven te bepalen, of de Vaste Lucht eene bijzondere Hoofdstof zij, dan maar gemeene Lucht, door bijmenging van andere Elementen, of door afscheiding van eenige wezenlijke Deeltjes veranderd.*
- 2 Het zij dezelve eene bijzondere Hoofdstof zij of niet, aan te toonen derzelve waare en bestendige eigenschappen en betrekking op andere Lichaamen.*
- 3 Te verklaaren, waar uit derzelve onderscheiden soorten voortkomen.*

- 4 *Aan te wijzen de voordeelen, welken de Maatschappij kan trekken, uit de zekere kundigheden, die men omtrent de waare eigenschappen en verschillende soorten van Vaste Lucht verkreegen heeft.*”

Zoals uit de vraag blijkt was men reeds op de hoogte van het onderzoek naar de ‘vaste lucht’. Hier wordt voornamelijk gedoeld op het werk van Priestley, dat baanbrekend is geweest voor de ontwikkeling van de eigenschappen en samenstelling van de lucht. Bekend was zijn onderzoek naar het vaststellen van de phlogiston (zie eerder in dit hoofdstuk) en de invloed op plant en dier waarbij hij proeven uitvoerde met lucht onder glazen stolpen waarin een kaars gebrand was, waarna planten en/of dieren in de lucht geplaatst werden om te bezien wat hun reactie was. *“Eindelijk is ‘t ook nog de Heer Priestley, die ons kennis heeft doen krijgen aan de zoogenaamde Dephlogisticque Lucht, die uit de Metaalkalken, door middel van het Vitriool- of Nitrizuur verkreegen wordt; dewelke men, uit hoofde, dat de kaars met een veel grooter Vlam in dezelve Branst, en de Dieren daar in langer leeven, met recht bepaald, ten opzigt van deeze beide uitwerkingen, beeter dan onze gewoone Dampkringige Lucht te zijn.”*

Ook Deiman en Paets van Troostwyk maakten bij hun proeven veelvuldig gebruik van deze methode en van muizen, of zelfs huismussen omdat dat *“de eenige Dieren voorhanden waaren”*. Hierbij bewerkten zij de lucht op verschillende manieren: door het over ongebluste kalk, ammoniakzouten of over een ammoniakoplossing te leiden en daarna met de kaars te branden en door uit te gaan van ‘nitreuse lucht’ [salpeterzure damp] die dezelfde bewerkingen had ondergaan. Zo vonden zij dat de lucht een zuur bevat dat zich tussen de ‘gemeene lucht’ bevindt. Verder geven zij aan dat ‘nitreuse luchten’ schadelijk zijn voor planten, maar dat de ‘ontbrandbare luchten’ [methaan] dat niet zijn. Deze zijn wel schadelijk voor de mens. Door hun onderzoekingen kregen zij meer inzicht in de samenstelling van de lucht en de mate van verversing ervan.

“Enkele algemeene Aanmerkingen:

- 1. Dat de gemeene Lucht, alshoon ook in zichzelf eene bijzondere Hoofdstof zijnde, nimmer zonder toegevoegde zelfstandigheden kan zijn. Behalven de Proefneemingen, die dit bevestigen, zoo is ‘t van zelf klaar, wanneer men overweegd, dat de Ademhaalingen, de uitwaasemingen der Dieren en Gewassen, en de ontbinding der Lighaamen, zoo door vuur als anderszins, welke zoo menigvuldig in onzen Dampkring plaats hebben, zeer veel invloed moeten hebben op eene vloeistof, welke (gelijk ons de Proeven leeren) zoo vatbaar voor innemingen is: deezen moeten altoos zekere zelfstandigheden tot de Lucht bijvoegen, dewelken tot deszelfs weezen niet behooren.*
- 2. Dat de toegevoegde zelfstandigheden der gemeene Lucht niet altoos en op alle plaatzen dezelfden zijn: behalven dat ons dit de Proeven toonen, is het van zelfs waarschijnlijk, dat de Lucht des Zomers bij groote hitte met meerder toegevoegde deelen voorzien moet zijn, dan op andere tijden bij een kouder Luchtgestel; (...) dat*

er bovendien, op een en dezelfde tijd, nog een aanmerkelijk onderscheid moet zijn, tusschen de Lucht, welke in de eene Stad of Plaats is, met die, welke zich in eene andere bevind; en eindelijk, dat dit verschil in de Lucht, zelfs ook nog plaats heeft in eene en dezelfde Stad: de Proefneemingen leeren ons ten duidelijkste, welk een verschil er niet is in die Lucht, welke men op ruime pleinen, of die, welke men op volkrijker plaatsen, en in naauwe straten en steegen, waar de afwisseling der Lucht maar zeer gebrekkig is, inademd. Om niet te spreken van het onderscheid de Lucht, welke in onze vertrekken, en in onze Huizen zelfs, plaats heeft, met opzigt tot de buitenLucht.

3. Dat de Natuur gezorgd heeft, om middelen daar te stellen, welken den tegrooten aangroei der toegevoegde zelfstandigheden in staat zijn voor te komen. De Proefnemingen leeren ons, welk een gereed middel de groei der Planten, zoo wel als derzelver uitwaasemingen, welke daar door bevorderd word; (...) de Dampen, bij voorbeeld, die van misten en nevels; (...) en de schudding van 't water door middel van stormwinden, (welke beide laatsten doorgaans in een Jaargetijde gebeuren, in dewelke het ons aan Planten ontbreekt), zijn, om de Lucht, welke met te veel vreemde stoffen voorzien is, te kunnen herstellen: behalven, dat er waarschijnlijk nog anderen zijn; doch dewelken tot hier toe aan de Natuurkundige Waarnemingen ontsnapt zijn."

Dit lijken voor de hand liggende conclusies en uit de literatuur blijkt dat deze inzichten reeds in de Middeleeuwen bekend waren, maar het is voor het eerst dat ze in Nederland op schrift zijn gesteld en voortkomen uit Nederlands onderzoek. In de volgende jaren wordt door een groepje Nederlandse scheikundigen meer onderzoek verricht naar 'lucht'. A. Paets van Troostwijk publiceert in 1785 een artikel over de 'De Vorderingen, die men in de Luchtkennis gemaakt heeft, en de ontdekkingen, welke daaruit zyn voortgevloeid'. [Paets van Troostwijk, 1785]. Hij beschrijft hierin de verschillende typen lucht die tot dan toe bekend waren, onder de naam 'konst-lucht', de lucht die Boyle reeds door gisting of verrotting verkreeg, of in bepaalde grotten vond. De eerste 'konst-lucht' die beschreven wordt is de 'vaste lucht' welke uit krijt, kalk en loogzouten wordt verkregen en

"welke Lucht zig byzonder kenteekent, behalven door de schadelyke eigenschap voor het vuur en het dierlyk leeven, door het zuur waar uit zy voornamelijk bestaat, en waardoor het water en andere zelfstandigheden, welke eene betrekking tot het zuur bezitten, wordt opgeslorpt; als ook door heere groote soortelyke swaarte, welke die der Dampkring lucht 1.5 maal overtreft."

Daarnaast werd de 'ontvlambaare lucht' onderscheiden, die in plaats van zwaarder slechts een derde of een vierde van de zwaarte van 'dampkring-lucht' bezat, en die ontstond door ijzer, zink en dergelijke te ontbinden in vitriool of zeezout-zuur. Evenals de vaste lucht was ook de ontvlambare lucht ongeschikt voor vuur en de ademhaling. De derde 'konst-lucht' is de door Priestley gevonden 'salpeter-lucht', die de opmerkelijke eigenschap bezit om rood en warm te worden als zij in

aanraking komt met gewone lucht. Daarnaast werd de 'gedephlogisteerde lucht' onderscheiden, die in tegenstelling tot de andere 'konst-luchten', en gelijkend op de gewone lucht, wel het vuur en dierlijk leven kan onderhouden en zelfs kan versterken (in deze lucht kunnen dieren zeven maal langer leven dan in dezelfde hoeveelheid gewone lucht). De vijfde 'konst-lucht' is de 'zure lucht', de damp van vitriool en zeezout-zuur vermengd met lucht, die wanneer met water in aanraking gebracht weer ontbonden wordt in hetzelfde zuur. De betekenis van de verschillende luchten voor het vuur en het dierlijk en plantenleven wordt beschreven, waarbij de eigenschap van planten om de lucht te zuiveren (te dephlogistoneren) speciaal wordt vermeld omdat dat, naast de zuivering door schudden met water zoals in oceanen gebeurt, de twee natuurlijke manieren zijn om de 'dampkring lucht' te zuiveren.

De verschillende luchten worden onderzocht met de 'eudiometer', "*waarmede men deze vermindering der Salpeter-lucht en der bygevoegde lucht ten nauwkeurigste kan afmeten; en men is dus in staat gesteld geworden, om uit deze meerdere of mindere vermindering, de graad van zuiverheid der bygevoegde lucht te kunnen beoordelen.*"

De eudiometer, die veel werd gebruikt voor onderzoekingen waarbij gassen moesten worden opgevangen en gemeten, is een aan één kant gesloten buis met schaalverdeling. Men vult de buis geheel met een bekende vloeistof, zet de buis dan omgekeerd in een bad met dezelfde vloeistof, en brengt met een slangetje het te onderzoeken gas door het bad in de buis. Uit de hoogte van gas- en vloeistofkolom en andere vaste gegevens kan de hoeveelheid en het gewicht van het gas worden bepaald.

Men mat hiermee dus de zuiverheid van de lucht. Een andere manier om de zuiverheid te bepalen was het gebruik van een elektrische vonk om de opgesloten lucht te ontsteken en het overschot aan lucht te bepalen: des te minder het overschot, des te zuiverder de lucht. Met de eudiometer werden door van Marum en Paets van Troostwijk (1787) metingen gedaan aan luchten van moerassen, modderpoelen, secreten, riolen, gast- of ziekenhuizen, gevangenissen, mijnen, putten, graven, kolen-, wijn- en bierkelders te meten om nieuwe vragen van het Bataafs Genootschap omtrent deze luchten te kunnen beantwoorden.

Na het belangrijke onderzoek van de Nederlandse chemici in de periode 1780–1810 wordt het stil in Nederland rond het luchtonderzoek [Snelders, 1980]. De enige die kort daarna nog veel van zich laat horen is de Utrechtse hoogleraar G.J. Mulder. Hij houdt zich bezig met regenwateronderzoek en met de analyse van andere waterbronnen in en om Utrecht [Mulder, 1832]. Tot ongeveer 1870 wordt er in de literatuur vrijwel niets meer over aangetroffen.

Opvallend is dat er langzaam een scheiding gaat plaatsvinden tussen praktisch en fundamenteel onderzoek en tussen de verschillende vakgebieden. In de bloeitijd van de Nederlandse scheikundigen, rond 1800, worden alle vakgebieden door elkaar betreden met een praktische inslag geënt op dagelijkse vragen en problemen. Daarna treedt een scheiding op tussen scheikundig en natuurkundig onderzoek en toepassing in bijvoorbeeld de landbouw. Het is ook duidelijk dat het fundamentele onderzoek

langzaam maar zeker de aansluiting verliest met het toegepaste, en omgekeerd. Een voorbeeld hiervan zijn de geschriften van Mulder met de scheikundige grondslagen over de werking van humuszuren [Mulder, 1832] en het praktisch georiënteerde werk van C.A. Bergsma over de toepassing van verschillende mestsoorten en de uitwerking op de plantengroei [Bergsma, 1841].

Begin van het ammoniakonderzoek

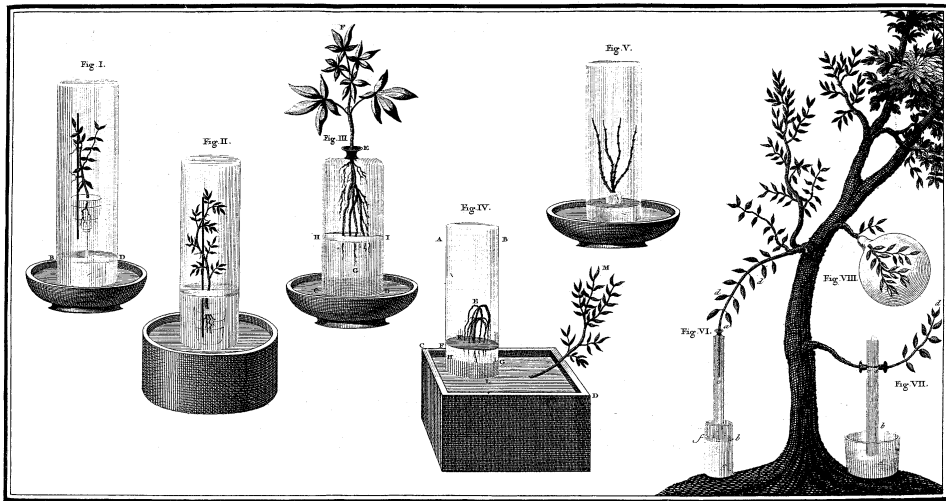
Naarmate van de samenstelling van de lucht meer bekend raakte, nam het onderzoek naar de omstandigheden waaronder planten groeien toe. Dit onderzoek bleek de grote drijfveer achter het ammoniakonderzoek. Het genoot al vroeg enorme belangstelling door de discussies die in de loop der jaren ontstonden over de waarde van ammoniak voor de plantengroei en de atmosferische bijdrage aan de ‘natuurlijke’ bemesting via regen en de lucht. Er werd toen tijd nog moeite gespaard om de betekenis van ammoniak en salpeterzuur voor de plantengroei vast te leggen. De oudere chemici vonden ammoniak de belangrijkste stikstofvoedings-component voor planten. Later erkende men dat salpeterzuur en de zouten ervan voor de voeding niet minder belangrijk waren. Door onderzoek aan de plantengroei in relatie tot bemesting met verschillende vormen van stikstof werd uiteindelijk vastgesteld dat de planten de totale stikstofbehoefte via salpeterzuur-zouten kunnen verkrijgen. Omdat werd aangetoond dat ammoniak in de poriën van de bodem omgezet kon worden tot salpeterzuur, en daarmee toch aan de plantenvoeding bijdraagt, bleef de vraag wat nu de belangrijkste component was. Een centrale persoon in de hele discussie is Justus von Liebig. Hij heeft het onderzoek grote stappen vooruit gebracht, ondanks dat zijn ideeën en theorieën niet altijd helemaal klopten. Toen uiteindelijk duidelijk werd wat de bijdrage was van ammoniak en andere vormen van stikstof vanuit de lucht aan de plantengroei, is er tot halverwege de 20ste eeuw op ammoniakgebied vrij weinig onderzoek verricht. Het onderzoek krijgt echter nieuwe impulsen op het moment dat ammoniak als milieuprobleem wordt gesignaleerd. In de paragraaf hierna: het vervolg van de relatie tussen plantengroei en lucht vanaf het eind van de 17de eeuw, gevolgd door een beschouwing van de wetenschappelijke strijd die zich heeft afgespeeld over de bijdrage van de stikstof uit de lucht aan de bemesting.

De relatie tussen lucht en plantengroei

Na de periode van van Helmont nam het scheikundig onderzoek aan het einde van de 18de eeuw een belangrijke wending door de evolutie van de ‘phlogiston’-theorie naar de oxidatie-theorie van Lavoisier. Vooral proeven van verbranding van zwavelverbindingen hebben hieraan bijgedragen, in verschillende soorten lucht, ook met ammoniak (1786). Dit leidde tot herziening van de scheikunde, maar ook tot de bepaling van de samenstelling van lucht en de ontdekking van zuurstof. Daarop volgden experimenten met verschillende soorten lucht op de plantengroei onder stolpjes, bijvoorbeeld met aanwezigheid van kwik, met en zonder zuurstof. Langzaam maar zeker groeide het inzicht in plant-lucht-relaties. In 1799 publiceerde

de Nederlander Johan Ingenhouz zijn studies over de assimilatie van CO_2 uit de lucht door planten. Black toonde aan dat dit gas vrijkomt bij verbranding en bij het uitademen door dieren. Priestley en de Saussure toonden aan dat planten in staat zijn het CO_2 te ontleden en de koolstof vast te leggen. Lucht zonder zuurstof werd 'dode of niet-brandbare lucht' genoemd omdat er geen leven in plaats kon vinden: muizen stierven direct wanneer zij onder een stolpje met dode lucht werden geplaatst. Het betrof hier voornamelijk de 'stik-stof' ofwel N_2 . De functie van N_2 , waarvan de fractie in de atmosfeer vier keer groter is dan zuurstof, was volgens de wetenschappers het verdunnen van de zuurstof, omdat dit gas in hoge concentraties anders een vernietigende werking op de natuur zou hebben.

Priestley vond dat wanneer planten die in water groeien geplaatst worden in een vaste hoeveelheid lucht, de lucht na verloop van tijd vermindert. Zijn hypothese was dat dit zou komen door de stikstofopname van de planten uit de lucht [Way, 1855]. Anderen, zoals Ingenhouz en Sennebier, herhaalden de experimenten van Priestley en kwamen tot dezelfde conclusie. Hun bevindingen werden echter tegengesproken door de Saussure, die experimenten uitvoerde (figuur 3.2) in 1804 die veel betrouwbaarder waren dan die van al zijn voorgangers. Herhaalde pogingen van hem om hetzelfde resultaat als Priestley te verkrijgen mislukten: hij vond geen absorptie van atmosferisch stikstof door de planten en kwam tot een andere conclusie. Hij vond dat de stikstof voor planten alleen via de bodem opgenomen kon worden en niet als N_2 uit de lucht. Deze stikstof was in de bodem beschikbaar door bemesting, door op de bodem gevallen fruit of groente, door directe opname van ammoniakdampen of door regen waarin de ammoniakdampen opgelost waren [de Saussure, 1804]. De Saussure was een van de eersten die aantoonde dat er zich ammoniak in de atmosfeer bevindt, en dat het een bron voor planten is. In die tijd ontstaat er een discussie over de relatie tussen de stikstof in lucht en bodem en de opname door planten.



Figuur 3.2 Onderzoek naar de relatie tussen planten en bodem en lucht door de Saussure (1804)

De ammoniakopname door planten uit de lucht

De Saussure was een fervent aanhanger van de ‘humustheorie’ die werd geïntroduceerd door Aristoteles, ongeveer 350 v. Chr. Hij dacht dat de plant wordt gevoed door humusstoffen, bestaande uit vergane resten van in en op de grond levende planten en dieren. Na hun afsterven zou uit de op het veld achtergebleven resten van vorige generaties weer het voedsel voor de volgende generaties ontstaan. Op deze wijze zou de plantengroei in een eeuwig durende kringloop blijven voortgaan. Deze humustheorie heeft een lang leven gehad. Ook de Saussure geloofde dat de humuskringloop de belangrijkste bestanddelen voor de plantengroei leverde. H. Davy spreekt op dezelfde manier over de humuswerking: *“Wanneer de planten in de bodem groeien en er geen dood organisch materiaal aanwezig is, dan blijven zij armoedig en de vezels krijgen een overschot aan aarde”* [Knop, 1868].

In 1809 publiceert Albrecht Thaer het boek ‘Principles of a Rational Agriculture’ dat van groot belang was voor de praktische landbouw. Daarnaast besteedt hij ook veel aandacht aan de wetenschappelijke kanten van de plantenvoeding en formuleert (opnieuw) de ‘humustheorie’. Volgens hem houdt de humustheorie in dat *“de nutrien ten die nodig zijn voor gecultiveerde gewassen uitsluitend bestaan uit water en organisch materiaal”*. Hij ging er daarbij vanuit dat het organisch plantenmateriaal alleen gevormd kon worden uit organisch materiaal dat eens levend is geweest (humus), *“(…) de humus is daarmee de enige voedingsbron. De vruchtbaarheid van de bodem hangt alleen af van de humus. Dit is het product van de organische kracht, een verbinding van koolstof, stikstof, waterstof en zuurstof, welke niet uit de anorganische natuur kan worden gevormd. In de humus bevinden zich verder nog kleine hoeveelheden zwavel, fosfor en aarde.”* Verder meent hij *“dat bij de vorming van de humus naast plantenvoedingsmateriaal ook een bepaalde bodemkracht wordt gevormd. De rust tijdens het braakliggen van de grond en de humusvorming als plantenvoeding versterken de bodemkracht en maken de vermoeide bodem weer krachtig en levendig.”* Dit inzicht was in feite al toegepast bij de driebelden-theorie die door Keizer Karel de Grote in Duitsland werd ingevoerd [Knop, 1868].

Justus von Liebig en de mineralentheorie

Velen gaan tegen de humustheorie in, maar hoewel wetenschappers als Jean Baptiste Joseph Boussingault en Carl Sprengel onderkenden dat niet alleen organische maar ook anorganische stoffen door de planten opgenomen worden, blijkt alleen Justus von Liebig in staat met zijn mineralentheorie voldoende weerstand te bieden. Justus von Liebig was op zeer jonge leeftijd reeds professor geworden aan de universiteit van Giessen in Duitsland. Hij kreeg snel naam op het gebied van de chemische processen in de dier- en plantenvoeding, maar ook vanwege zijn vernieuwende ideeën op het gebied van het scheikundig onderwijs. Revolutionair is zijn werk ‘Die organische Chemie in ihre Anwendung auf Agrikultur und Physiologie’ uit 1840. Hierin levert hij zware kritiek op de oude concepten over plantenvoeding, zoals de humustheorie, en ontwikkelt hij moderne inzichten. Von Liebig veronderstelde dat planten slechts een beperkt aantal nutriënten nodig hebben voor de groei. Deze nutriënten zijn beschikbaar in de bodem en dienen, wanneer ze opgebruikt raken na

intensieve landbouw, weer aan de bodem te worden toegevoegd om voldoende gewasopbrengst te kunnen garanderen. Hij is hiermee de grondlegger van de kunstmestindustrie. Hij bewees zijn hypothese door planten te laten groeien op een voedingsbodem die volstrekt vrij was van organisch materiaal: gegloeid kalkzand, waaraan slechts anorganische stoffen waren toegevoegd. Door dit soort proeven komt hij erachter, mede dankzij de inmiddels sterk ontwikkelde scheikunde, welke minerale stoffen, thans nutriënten genoemd, voor de groei van planten onmisbaar zijn. In de tijd van von Liebig leerde men tien van deze nutriënten kennen.

Omdat de planten konden groeien in zuiver koolpoeder met alleen de toevoeging van regenwater, kon de benodigde stikstof alleen afkomstig zijn uit regenwater of uit de lucht. Moleculaire stikstof kan niet reageren met andere elementen, dus de stikstof moest afkomstig zijn van ammoniak. Hier maakte von Liebig een fundamentele fout, omdat hij geen rekening hield met de mogelijkheid dat in water opgeloste nitraten in de bodem een bron van stikstof voor de planten zouden kunnen zijn [Snelders, 1984]. Het probleem dat tot dan toe in de lucht geen ammoniak was aangetoond, werd opgelost doordat Gustav Schübler en andere leerlingen van von Liebig erin slaagden in regenwater en in sneeuw ammoniak aan te tonen en wel, volgens von Liebig, in voldoende mate voor de groei van planten. Hij veronderstelt dat water in de lucht door de bliksem wordt ontleed waarbij ammoniak ontstaat en tegelijkertijd ook salpeterzuur: vandaar de aanwezigheid van ammoniumnitraat in regenwater [Snelders, 1984].

Boussingault probeert in 1836 te achterhalen hoe planten in hun behoefte aan stikstof voorzien. Hij kent de moeilijkheden die Priestley en de Saussure tegenkwamen bij hun onderzoeken. Hij bedenkt daarom een andere methode. Hij analyseert zaden van verschillende plantensoorten op hun stikstofgehalte en laat vervolgens een paar andere zaden van dezelfde soorten alleen groeien op gedestilleerd water en lucht. De zaden worden geplant in gebrande klei of zand, waaruit alle organische resten zijn verwijderd. De planten krijgen een plaats in een kas aan het einde van een lange tuin en worden regelmatig met gedestilleerd water besproeid. Nadat de planten een bepaalde grootte hebben bereikt analyseert hij ze op het stikstofgehalte. Het verschil tussen de hoeveelheden stikstof in de plant en in de zaadjes zou een maat moeten zijn voor de opname van stikstof uit de lucht. Hij vindt dat de tarwe- en haverplanten geen noemenswaardige stikstoftoename vertonen ten opzichte van hun zaadjes. De groenteplanten, zoals klaver en doperwten, daarentegen laten wel een behoorlijke toename zien [Way, 1855]. Boussingault kan echter niet vaststellen of de stikstof afkomstig is van atmosferisch stikstof (N_2) of van het ammoniak dat zich, zoals aangetoond door de Saussure, in de atmosfeer bevindt.

Hoewel von Liebig velen met zijn inzichten wist te overtuigen, verdedigt de Saussure in 1842 nog krachtig de humustheorie: *“De heer von Liebig, die de overdracht van stikstof aan de planten slechts aan ammoniak of haar zouten met salpeterzuur toeschrijft, zegt dat dit altijd deel uitmaakt van oplossingen in water. Wij zullen het nut van ammoniak als bestanddeel van mest, mergel en klei niet bestrijden, wij willen alleen zeggen dat het hoofdzakelijk gebruikt wordt, niet om zich geïsoleerd met de planten te verbinden, maar om als oplosmiddel te fungeren voor de*

humus en de zich in de bodem bevindende bestanddelen. Om de verschillende bronnen (ammoniak en salpeterzuur) mee te kunnen laten werken moeten we afzien van de waarneming dat de planten rechtstreeks ammoniak of salpeterzuur assimileren” [Knop, 1868].

Von Liebig bereidt kunstmest uit gepulveriseerde beenderen van dieren, waaruit fosforzuur werd gewonnen. De beenderen werden in zwavelzuur opgelost, waardoor het fosforzuur in de bodem de basen kon binden. De beste bronnen voor de andere anorganische elementen zijn as van verbrande plantenresten en menselijke en dierlijke uitwerpselen [Holmes, 1973]. Stikstof behoort tot die nutriënten die volgens von Liebig ook nodig zijn voor de groei van de planten, maar ondanks de Franse en Engelse onderzoeken is von Liebig ervan overtuigd dat er vanuit de lucht voldoende stikstof naar de bodem werd aangevoerd om het stikstofpeil op niveau te houden. Hij had namelijk in de sappen van planten ammoniak gevonden en concludeerde daaruit, gezien het feit dat ammoniak in de atmosfeer was aangetoond, dat deze component door de plant uit de lucht werd geassimileerd, op dezelfde wijze als CO₂. Dit was voor die tijd een aannemelijke conclusie. Hij omschrijft zijn conclusies in de ‘Revue Scientifique et industrielle’ als volgt: *“Als de bodem geschikt is en hij bevat voldoende hoeveelheden alkali, fosfaat en sulfaat, is er verder niets nodig. De planten zullen hun benodigde ammoniak uit de atmosfeer opnemen zoals ze dat ook met CO₂ doen. We weten heel goed dat de planten de mogelijkheid hebben deze elementen via assimilatie op te nemen en ik kan niet begrijpen waarom we moeten zoeken naar deze stoffen in mest die we gebruiken. (...) Ammoniak toegevoegd via de mest kan nuttig zijn, maar is zeker niet nodig.”*

Planten zouden dan ook geen verdere toevoeging van mest nodig hebben, als ze maar voldoende nutriënten beschikbaar hadden. In zijn boek uit 1840 [von Liebig, 1840] gebruikt hij zijn ammoniakgehaltemetingen uit Giessen om verder aan te tonen dat de hoeveelheid ammoniak die met regenwater nog eens extra naar beneden komt ruim voldoende moet zijn voor planten. Hij komt tot een schatting van 27 kg per hectare [Brimblecombe, 1989]. Von Liebig stond er echter om bekend dat hij alle levende zaken ook ‘ver-chemiseerde’. De implicaties van deze mineralentheorie waren enorm. Er werd namelijk geconcludeerd dat voor de groei van gewassen er geen enkele toevoeging van (kunst)mest noodzakelijk was. De uitspraken van von Liebig leidden er wel toe dat er onderzoek werd gestart naar de hoeveelheid ammoniak in de lucht en in regenwater.

De bevindingen van von Liebig worden versterkt door de onderzoeken van M. Ville in Parijs. Deze start met de bepaling van ammoniak in de lucht, de fouten van zijn voorgangers vermijdend door nauwkeuriger en met grotere hoeveelheden lucht te werken. Ville leidt grote hoeveelheden lucht door een vloeistof die in staat is ammoniak te binden. Hij zorgt ervoor dat er geen stof of insecten in de vloeistof kunnen komen. De monsternamen vindt plaats op enige hoogte, ver weg van bronnen. Hij vindt zeer hoge concentraties in Parijs, op twee locaties. Vervolgens begast hij verschillende soorten planten met en zonder toevoeging van ammoniak aan de lucht in gelijksoortige experimenten als uitgevoerd door Boussingault. De planten die met ammoniakhoudende lucht zijn begast blijken groter te worden en meer stikstof te

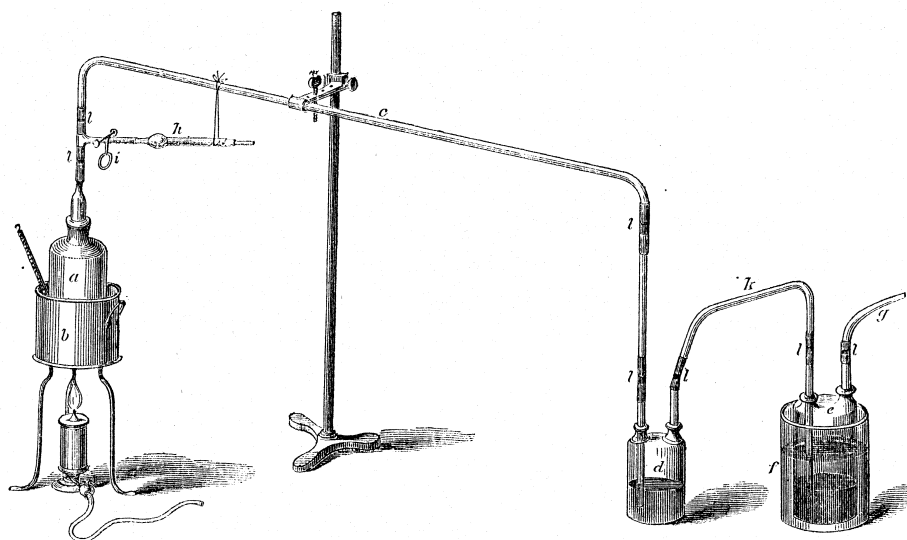
bevatten dan de andere. Hij vindt in de planten meer stikstof dan in de zaden en ook meer dan hij aan ammoniak in de lucht had gevonden, dus moest er nog een atmosferische bron van stikstof zijn. Hij concludeert dat dit N_2 is. Hij herhaalt daarom de experimenten van begassing, nu met lucht zonder N_2 . Dit levert hetzelfde resultaat op voor wat betreft de hoeveelheid stikstof aanwezig in de planten, waarmee zijn conclusie dat de planten N_2 opgenomen moesten hebben wordt bevestigd.

Tegenstanders van de mineralentheorie

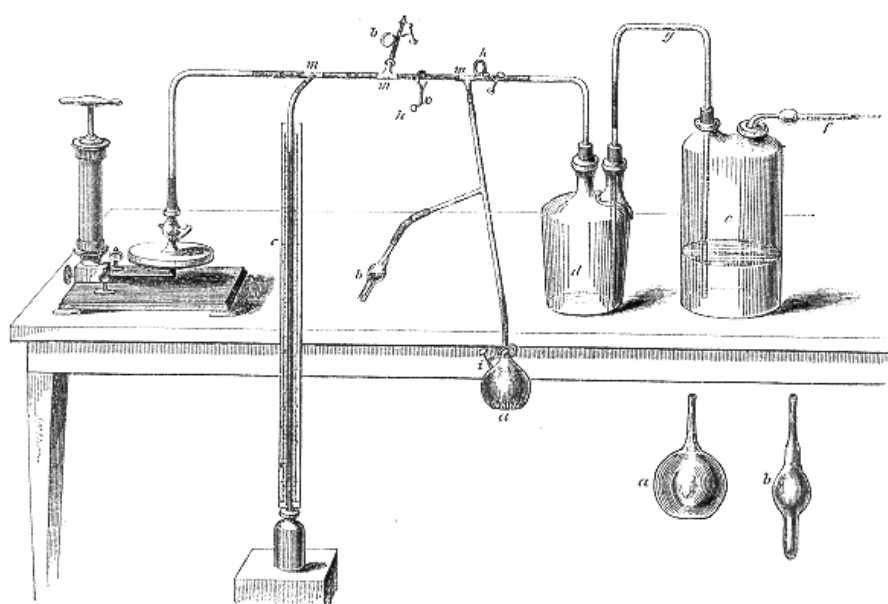
Niet iedereen is het eens met de hypothesen van von Liebig en Ville. Lawes en Gilbert (1851) tonen met veldexperimenten in Rothamsted aan dat de opbrengst van gewassen evenredig is met de ammoniak toegediend via mest. Met regenwateronderzoek tonen zij aan dat er per hectare slechts 2,5 kg ammoniak door de regen op het land werd gebracht, veel minder dan de 25 kg stikstof die toen nodig werd geacht voor de groei van tarwe. De analysemethode van Lawes en Gilbert was zeer arbeidsintensief. Er was met hun methode een grote hoeveelheid regenwater nodig om de kleine hoeveelheid ammoniak aan te tonen. Ter illustratie is in figuur 3.3 een voorbeeld gegeven van apparatuur voor het analyseren van ammoniakconcentraties.

In Engeland worden de discussies tegen von Liebig's hypothesen gevoerd door Thomas Way, Lawes en Gilbert. Von Liebig is een chemicus met enorm aanzien, zijn stellingen zijn niet zomaar van tafel te krijgen. Way gebruikt in 1856 metingen van het regenwater en het uitspoelingswater onder de grond in Rothamsted om de balans van stikstof (ammoniak en salpeterzuur) te kunnen maken. Hij vindt in regenwater, zoals gezegd, vrij lage concentraties. In het uitspoelingswater onder de bodem van verschillende grondsoorten, al dan niet bemest, meet hij veel lagere, nog net detecteerbare, hoeveelheden ammoniak en zeer grote hoeveelheden salpeterzuur. Hij bestempelt de input met regen voldoende voor de stikstofbehoefte van natuurlijke vegetatie: 15 kg per hectare, veel lager dan de stikstofbehoefte van gewassen als uit opbrengstproeven door Lawes en Gilbert geschat. Lawes en Gilbert bemestten in 1851 verschillende percelen met verschillende soorten mest, met en zonder ammoniakstikstof, en zonder mest. Met deze langjarige proeven tonen zij aan dat de ammoniakstikstof in mest bepalend is voor de opbrengst in 'bushels' en niet de bemesting via de lucht. Lawes en Gilbert testen ook de kunstmest die door von Liebig was ontwikkeld en door het Engelse bedrijf Muspratt and Co. werd geproduceerd. Zij vinden echter geen enkel effect. Met die uitkomsten verwierpen zij de mineralentheorie van von Liebig. Ook het succes van guano, een kunstmest die een hoog gehalte aan ammoniak had en gestaag in populariteit toenam spreekt tegen de theorieën van von Liebig. Von Liebig verdedigt zich door te beweren dat de gronden waarop de experimenten van Lawes en Gilbert waren uitgevoerd reeds meer dan voldoende mineralen bevatten voor de productie van de gewassen en dat dus toevoeging van mineralenkunstmest zinloos was. Verder benadrukt hij nimmer te hebben beweerd dat alleen mineralen-toevoeging voldoende zou zijn en ammoniak dus niet nodig was. Hij had alleen gemeld dat het meestal niet nodig zou zijn omdat de natuurlijke toevoer reeds voldoende was en dat daarom ook de kunstmest niet beoordeeld kon

worden op de effectiviteit van het stikstofgehalte [Holmes, 1973]. Von Liebig komt



Estimation of Ammonia (WAY).



Estimation of Nitric Acid (WAY.)

Figuur 3.3 Experimentele opstelling voor de analyse van ammoniak en salpeterzuur in regenwater, gebruikt door Thomas Way (1855)

terug op zijn aanname dat er voldoende stikstof uit de lucht komt en voegt ammoniak toe aan de benodigde nutriënten. Ondertussen heeft dit inzicht hem wel geleid tot het formuleren van de ‘Wet van het minimum’. Die houdt in dat de nutriënt die in de laagste concentratie beschikbaar is – relatief, ten opzichte van de optimale nutriëntenmix – bepaalt hoe de groei verloopt. Ofwel, voor maximale productie moeten alle nutriënten in een bepaalde, optimale verhouding aanwezig zijn.

Tot slot schrijft Thomas Way in 1855 dat N_2 onmogelijk een bron voor de plantenvoeding kan zijn, zoals Ville beweerde. Iedere bodem bevat NH_3 , ook op grotere diepte, die beschikbaar is voor de plantengroei. Als N_2 een bron voor plantengroei is, waarom zijn de natuurlijke vegetaties op stikstof-arme gronden zo klein en in de groei achtergebleven? N_2 kan daarom geen bron zijn!

Het is zeer waarschijnlijk dat de discussies over de relatie tussen plantengroei en stikstof(ammoniak)opname uit de lucht en het probleem van de plantengroei zelf de vele onderzoeken hebben geïnitieerd die na 1840 zijn gestart in Europa. Vergelijkbaar onderzoek in de USA werd pas veel later gestart. Veel van de andere anorganische componenten werden reeds voor 1850 aangetoond in regenwater. Deze bevindingen hadden echter veel minder aandacht tot gevolg dan de discussies over stikstof.

De humus- en mineralentheorie in Nederland

In Nederland wordt de scheikundige benadering van de landbouw reeds vroeg omarmd, getuige de oprichting in Amsterdam van de ‘Maatschappij ter bevordering van den landbouw’ in 1776 en de uitgifte van het blad ‘Magazijn van vaderlandschen landbouw’ in 1803 onder redactie van Minister Jan Kops [Snelders, 1984]. Al in 1797 wordt landbouwchemie onderwezen aan de universiteit Groningen, door professor Petrus Driessen. Ook in Nederland volgt men over het algemeen de humustheorie, zoals blijkt uit de publicatie ‘Volks-scheikunde’ van de Haarlemse apotheker Martinus Nicolaas Beets uit 1815. Wanneer von Liebig zijn mineralentheorie publiceert wordt deze wel in het Nederlands vertaald, maar zijn ideeën krijgen toch maar weinig aanhangers. De belangrijkste tegenstander van von Liebig's werk in Nederland is de invloedrijke Utrechtse hoogleraar Gerrit Jan Mulder. Mulder richt zich vooral tegen Liebigs opvattingen over eiwitten en humus. Mulder beschouwt de organische materie van de aarde als voornaamste bron van de plantenvoeding. De humuszuren, zelf stikstofvrij, dienen ervoor om ammoniak te binden, zodat het beschikbaar komt voor de plantenvoeding. De humuszuren, met daaraan de ammoniumzouten gebonden, kunnen direct door de wortels worden geadsorbeerd en vormen eiwitten. Mulder nam aan dat de bodem het vermogen bezit om stikstof uit de lucht om te zetten in salpeterzuur en dit weer te reduceren tot ammoniak [Mulder, 1845]. Over de ammoniakadsorptie door planten uit de lucht en het regenwater zegt Mulder: *“Hare hoeveelheid in de atmosfeer voorhanden, is te klein en nooit bepaald; zij schijnt zelfs voor geene bepaling vatbaar te wezen, zoo klein is zij; men heeft moeite haar te ontdekken”*. Hij vat zijn humustheorie als volgt samen: *“Condenseren en ontleden van koolstofzuur der lucht in de bladeren;*

vormen van stikstofvrije lichamen in de bladeren van dit koolstofzuur en het water; afvallen der bladeren; verrotten en vormen van humus- en kwelzuur; vormen van ammonia in den grond uit de bestanddeelen der lucht en het water; vereenigen der twee laatste humus- en kwelzure-ammonia-zouten; indringen derzelve in de planten door den wortel; vormen van stikstofhoudende lichamen uit dezelve in den wortel; opvoeren van deze laatste in de bladeren en vruchten; nederdalen van een deel derzelve met de producten van ontleed koolstofzuur uit de lucht, ter houtvorming; afvallen en verrotten van bladeren enz.: ziedaar den cyclus van het plantenrijk.” De door Mulder opgevoerde humuszuren en hun functie zijn echter nooit aangetoond [Snelders, 1984].

Mulder gaat door op zijn humustheorie en ook al zijn leerlingen, onder wie zijn zoon Louis, zijn niet geneigd de mineralentheorie te aanvaarden. Daardoor duurt het lange tijd voordat de consequenties van de mineralentheorie doordringen tot de Nederlandse landbouw. Mulder schrijft dat de grootste fout van von Liebig *“is eene fundamentele, en is een volkomen gebrek niet slechts in physiologische opvattingen, maar ook in chemische.(...) De ervaring heeft zoodanig tegen dien mest getuigd, dat hij weldra in vergetelheid is geraakt. Wij hebben er dus ook niet meer over te handelen. (...) Een man, die de eenvoudigste kennis van de bewerktuigde rijk niet bezat, zou alles onwaar maken, wat de ervaring had aan de hand gedaan! Een man, die van landbouw niet de geringste kennis had, zou aan den landbouw de wet voorschrijven.”* Hiermee wijst hij von Liebig's kunstmest resoluut af. Ondanks de weerstand van Mulder krijgt de mineralentheorie in de tweede helft van de 19de eeuw steeds meer weerklink in Nederland, vooral onder de praktiserende landbouwers. Dit heeft voornamelijk te maken met de goede experimentele resultaten die verkregen worden met de guanomest. Naast de guano wordt ook met von Liebig's kunstmest geëxperimenteerd en voor sommige gewassen worden goede resultaten geboekt. Dan volgt langzaam het inzicht dat bekeken moet worden wat de bodemgesteldheid is en welke nutriënten toegevoegd moeten worden om voor de verschillende gewassen een optimale groei te bewerkstelligen. Er wordt in de landbouwcommissies aanbevolen om scheikundige laboratoria in te richten. Dat komt er niet van, maar het advies leidt uiteindelijk wel tot de oprichting van de Wageningse Rijkslandbouwschool en van het eerste Rijkslandbouwproefstation in 1876.

Waarnemingen van ammoniakconcentraties in lucht en regen

Het is niet geheel duidelijk wie het eerste ammoniak in regenwater heeft aangetoond. Brandes (1825) analyseerde regenwater opgevangen in Salzuflern in Duitsland en toonde aan dat daar ammoniak inzat. Hij deed regenwater in een porseleinen bakje en voegde zwavelzuur of zoutzuur toe. Vervolgens liet hij het regenwater verdampen, en het salmiak of ammoniumsulfaat bleef achter. Ammoniak was te herkennen aan de geur die vrij kwam nadat kalkhydraat was toegevoegd. Ook Von Liebig (1827) vond ammoniak in regenwater opgevangen in Giessen, Duitsland door Zimmermann (1825). Sindsdien zijn er vele voorbeelden van ammoniakonderzoeken in regenwater, hagel, sneeuw, dauw en mist, waarop later zal

worden teruggekomen. Ook het onderzoek naar ammoniakconcentraties in de lucht vond meer en meer plaats [Ludwig, 1862]. Dat het onderzoek naar stikstof, en dan vooral ammoniak een vlucht nam kwam door de discussie die ontstond in de literatuur omtrent de hoeveelheid ammoniak die beschouwd kon worden als 'gratis kunstmest' vanuit de atmosfeer. Door de conclusies van von Liebig werd er meer en meer onderzoek gedaan naar de hoeveelheid ammoniak die met de regen naar beneden komt, maar ook naar de hoeveelheid ammoniak in de lucht, en de opname-routes van ammoniak door planten. De eerste experimenten van ammoniak in de lucht werden uitgevoerd door de Duitse farmaceutische scheikundige, Gräger, de Ier Kemp en de Duitser Fresenius. Het ammoniakgehalte werd bepaald door de lucht door een zoutzuuroplossing te leiden. Zo werd het ammoniak gebonden, en kon het vervolgens worden neergeslagen door platinachloride toe te voegen en het mengsel te koken. De hoeveelheid neergeslagen platinasalmiak werd tot slot gewogen. Al deze onderzoekers vonden zeer hoge concentraties ammoniak in de lucht.

Het is erg moeilijk de waarnemingen van ammoniakconcentraties in lucht en regenwater te beoordelen. Er zijn veelal te weinig gegevens over de kwaliteit van de waarnemingen beschikbaar. Dit komt omdat de beschrijving van de methoden vaak niet gedetailleerd genoeg is. En al was dat wel zo, een goede beoordeling is alleen mogelijk door herhaling van de bepaling, maar dan ook onder dezelfde omstandigheden. Vooral bij ammoniak, in tegenstelling tot bijvoorbeeld zwaveldioxide of stikstofoxide, geldt dat menselijke invloeden groot kunnen zijn. In de adem en in het zweet van mensen bevindt zich ammoniak zodat een regen- of luchtmonster gemakkelijk gecontamineerd kan raken, vooral omdat men dit toen nog niet wist. Tegenwoordig worden voor analyses van monsters ammoniakvrije ruimten gebruikt. Destijds waren die natuurlijk niet voorhanden. De analyses werden uitgevoerd in laboratoria die in steden stonden, met bronnen van ammoniak (kolenstook, dieren) letterlijk om de hoek (zie paragraaf 3.3).

De moeilijkheid bij de interpretatie van oude metingen is inzicht te verkrijgen in de representativiteit en kwaliteit van de metingen. Zoals uit het historisch overzicht reeds bleek werden de meeste metingen verricht in of nabij steden, en de resultaten zijn daarom sterk beïnvloed door lokale bronnen. Veelal ontbreekt een beschrijving van de locatie en wordt slechts de hoeveelheid ammoniak in het regenwatermonster of in de lucht gegeven. Veel metingen zijn slechts steekproeven en de relatie met jaargemiddelden zijn onbekend. Tot slot is niet te achterhalen wat de kwaliteit van de metingen is geweest. Meetmethoden zijn veelal niet of nauwelijks beschreven, en als ze al beschreven zijn is het moeilijk te achterhalen hoe en waar ze zijn uitgevoerd. De ozonmetingen van Albert Levy in Montsouris zijn beroemd geworden, omdat de meetmethode zeer nauwkeurig beschreven was, en dus reproduceerbaar. Die metingen konden gecorrigeerd worden voor systematische fouten [Volz en Kley, 1988]. Er is veel tijd gestoken in het reproduceren van deze metingen. Voor ammoniak is dit veel moeilijker. Ozon wordt veel minder bepaald door lokale bronnen en de kans op contaminatie van een monster is veel kleiner. Zoals gezegd, ammoniak komt voor in adem en in zweet van mensen. Ook bacteriële vorming van ammoniak

of ammonium kan optreden. Dit alles was vroeger niet bekend. Daarom kunnen we er niet van uit gaan dat die oude meetresultaten betrouwbaar zijn.

Het Rossby-meetnet

Carl-Gustaf Rossby was een Zweedse wetenschapper die in de jaren 1950 aan de basis heeft gestaan van het meteorologisch onderzoek vooral gericht op weersvoorspelling. Naar aanleiding van een artikel over de stikstofdepositie in Zweden door Enger in *Tellus* raakte hij geïnteresseerd in het atmosferisch transport van nutriënten en verontreinigingen. Om dit te onderzoeken startte Rossby een meetnet dat een groot deel van Europa besloeg en waarmee verschillende parameters bepaald werden. Het Rossby-meetnet is het eerste uitgebreide Europese meetnet voor onderzoek naar de verspreiding en depositie van luchtverontreiniging door het meten van de natte neerslag. Deze werd systematisch op meerdere componenten onderzocht, door Soderlund, Granat, en anderen. Nederland heeft sinds 1956 drie meetpunten ondergebracht in het meetnet. Ridder rapporteert over ‘de chemie van de neerslag’ in een KNMI-rapport [Ridder, 1978] en begint de samenvatting als volgt: *“Het oorspronkelijk doel bij het samenstellen van dit rapport was het bewerken van de meetresultaten van de drie Nederlandse stations van het z.g. Rossby-net voor het tijdvak 1956–1974. Het bleek echter dat door de vele fouten, die gemaakt zijn bij het bemonsteren, de chemische analyse en de administratieve bewerking, een onderlinge vergelijking met andere reeksen van metingen van de chemische samenstelling van de neerslag noodzakelijk was. Bij deze vergelijking traden weer andere verschillen, ontstaan door onder meer andere meetmethoden, aan het licht. Hierbij was het onvermijdelijk kritiek uit te oefenen op diverse laboratoria. Indien echter geen meetmethoden worden gevonden om de chemische samenstelling van de neerslag met de vereiste nauwkeurigheid te meten, is alle in deze materie gestoken tijd en geld tevergeefs geweest. De indruk bestaat, dat men – vooral in het verleden – de problemen bij het analyseren van geringe hoeveelheden verontreiniging in regenwater heeft onderschat.”*

De voorbeelden die Ridder beschrijft hebben vooral te maken met het runnen van een meetnet en de daarbij behorende dataverwerking. De analyseresultaten werden naar Brussel gestuurd en van daaruit naar Zweden, waar ze in de computer werden ingevoerd. Het liep weleens fout wanneer bijvoorbeeld de hoeveelheden neerslag met één cijfer achter de komma werden gegeven, in plaats van, zoals gebruikelijk, in afgeronde millimeters. De invoer op ponsbanden kon zo een factor tien toenemen. Een enkele maal werd de omrekening van bijvoorbeeld grammen naar millimeters vergeten in Brussel, of verkeerd uitgevoerd. Het ging ook fout toen een nieuwe analysemethode werd geïntroduceerd, die plots veel lagere concentraties gaf. Bij de introductie van de computer voor de verwerking van de gegevens in Brussel in 1967 bleek achteraf dat de gebruikte ponsbanden soms van onvoldoende lengte waren, waardoor zeer vreemde resultaten te voorschijn kwamen. Het schortte ook nogal eens aan de analyses bij de verschillende laboratoria. Monsters onderzocht door hetzelfde laboratorium leverden hoge correlaties op, terwijl zeer dicht bij elkaar gele-

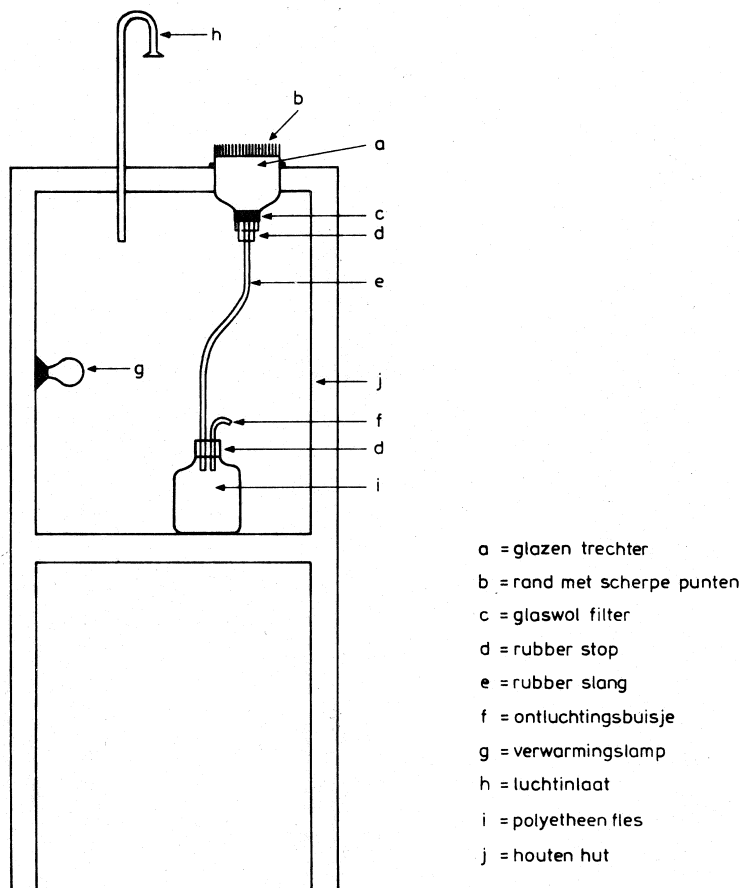
gen stations, waarvan de monsters door verschillende laboratoria werden geanalyseerd, totaal geen correlatie te zien gaven.

De opmerkingen van Ridder zijn duidelijk genoeg. Ze hebben echter vooral betrekking op de handelwijze in het Rossby-net. Men realiseerde zich vroeger wel degelijk hoe complex analyse van kleine verontreinigingen was en dat het moeilijk was goed en representatief te meten. Goede voorbeelden hiervan zijn de beschrijvingen in [Marggraf, 1753], [Zimmermann, 1825] en [Smith, 1872]. Deze auteurs geven opvallend accuraat aan hoe gemeten moet worden. Zo schrijft Zimmermann dat voor een goede meting van de regenwatersamenstelling meetpunten gezocht moeten worden in het vrije veld, ver weg van bomen of andere hoge obstakels, waarvan *“fremd-artiche Dingen (wozu auch das mit andern Körpern in Berührung gewesene Meteorwasser gehört) hätten herübergeführt werden können.”* Op de locatie moet het regenwater zo worden gemonsterd dat er geen rook, stof of verontreiniging door vogels, insecten of andere beesten wordt ingevangen. Vogels moeten dus worden geweerd van de regenvangers. De opvangvaten waren gemaakt van porselein en glas, maar ook wel van zilver, platina of zink en ze werden bevestigd aan een balk of muur, of ondersteund door latten op enige hoogte. Om het regenwater zo zuiver mogelijk te monstern dient het vat voor iedere monsternamen grondig gereinigd te worden met zeer schoon regenwater dat twee maal is gedestilleerd. Het vat mag niet met de handen worden aangeraakt, maar ook het contact van het opgevangen water met handen, kleding of ieder ander materiaal moet worden vermeden. Wanneer het opgevangen water niet direct kan worden geanalyseerd dient het in een koele stof- en rookvrije ruimte te worden opgeslagen in een gesloten vat. Als niet aan al deze eisen wordt voldaan kan men er niet zeker van zijn dat de samenstelling is zoals die in de atmosfeer was. Men moet altijd nagaan of de gevonden stoffen uit de atmosfeer zijn opgenomen, of op een andere manier in het water terecht zijn gekomen [Zimmermann, 1825].

Ammoniak- en ammoniumconcentratiemetingen in de buitenlucht

Een ander duidelijk voorbeeld van hoe het mis kan gaan met waarnemingen van ammonium wordt geïllustreerd door de problemen die het IMOU (Instituut voor Meteorologie en Oceanografie van de Universiteit Utrecht) en het ECN (Energieonderzoek Centrum Nederland) tegenkwamen bij de meting van ammonium in 1984 en 1985. Het IMOU en het ECN begonnen in 1984 met systematische metingen van ammoniak en ammonium op zes plaatsen verspreid in Nederland [Vermetten et al., 1985], [Erisman et al., 1986]. Het meetinstrument bestond uit een gecoate denuder-buis, gekoppeld aan een filterhouder met daarin een filtertje waardoor lucht werd aangezogen (zie figuur 7.4). Aan de binnenkant van het buisje was citroenzuur aangebracht. Het ammoniak diffundeert door de lucht naar de wand van het buisje en wordt gebonden en vastgehouden door het zuur. In het lab werden de buisjes met een bepaalde hoeveelheid gedemineraliseerd water gespoeld en de hoeveelheid ammonium in oplossing werd geanalyseerd. De filters werden voorzien van een coating van fosforzuur. De ammoniumionen bleven achter op het filter en werden gebonden door het zuur. Er werd gedurende twee uur lucht aangezogen, dan

werden de buisjes en filters verwisseld. De buisjes en filterhouders werden voorzien van glazen doppen



Figuur 3.4 Regenvangers gebruikt in het Rossby-meetnet [Ridder, 1978]

gecoat met fosforzuur en geplaatst en afgesloten in melkbekers met daarin filterpapiertjes gecoat met fosforzuur. Zowel de doppen als de filterpapiertjes in de melkbekers dienden ervoor dat er geen 'extra' ammoniak tijdens het verblijf in de bekens zou kunnen diffunderen naar de filters of buisjes. In dat geval zou een te hoog gehalte aan NH_3 of NH_4^+ worden gemeten. Er werden een blanco buisje en filter meegenomen die al de tijd in de melkbeker bleven, tot de zending monsters na belasting weer in het lab arriveerde. Zo kon worden gecontroleerd of de ammoniakbescherming met de fosforfilters en doppen afdoende was. De analyses werden uitgevoerd in een ammoniakvrije ruimte op het ECN. Al gauw bleek dat er problemen waren met de ammoniummetingen van de filters. De blanco monsters en beladen filters gaven concentraties van enkele duizenden milligrammen te zien,

onwaarschijnlijk hoog. De ammoniak-blanco's en beladen buisjes gaven daarentegen wel goede waarden aan.

Na enkele analyses bleek dat de filterhouders het probleem veroorzaakten. Deze waren gemaakt van bakeliet. Bij de productie van bakeliet wordt ureum gebruikt. Het bleek dat er uit het poreuze bakeliet langzaam ammoniak vervluchtigde van de nog aanwezige restjes ureum. Het bakeliet werd vervangen door teflon en de ammoniummetingen werden hervat. Opnieuw lieten zowel de blanco's als de beladen monsters veel te hoge concentraties zien. Dit keer bleken de rubberen ringen die als afdichting werden gebruikt het probleem te veroorzaken, want in het midden van de filters was de concentratie het laagst. De afdichtingsringen werden vervangen door teflon ringen en de metingen hervat. Nu werden veel lagere concentraties gemeten, maar nog steeds hogere dan gemeten in de buitenlucht met andere meetmethoden. Er is nooit achterhaald wat uiteindelijk dit probleem veroorzaakte. Vermoed werd dat het ging om bacteriën die uit de lucht op het filter achterbleven en uit andere stikstofverbindingen ammonium produceerden. Door de lange verblijftijd, in combinatie met de bewaar temperatuur en de vochtigheid van de filters, konden deze bacteriën behoorlijke hoeveelheden ammonium produceren. Filters die na belading direct werden geanalyseerd bleken overigens plausibele waarden op te leveren. De ammoniummetingen die in die jaren zijn uitgevoerd zijn vanwege deze problemen nooit gebruikt [Erisman et al., 1986].

Deze voorbeelden geven aan hoe mis het kan gaan met metingen en hoe moeilijk het daarom is oude metingen te interpreteren. Dit dient men in het achterhoofd te houden bij de beoordeling van de meetresultaten. Toch zullen in de volgende paragraaf de in de literatuur gevonden meetresultaten worden gegeven en er zal worden gekeken of er iets te zeggen valt over de niveaus die vroeger voorkwamen.

Oude metingen in Europa

De eerste metingen die ammoniak aantoonen werden, zoals reeds vermeld, uitgevoerd in regenwater in het begin van de 19de eeuw. Ammoniakconcentraties in de lucht zijn pas later voor het eerst gemeten. Hier komen eerst de luchtmetingen aan de orde, gevolgd door de regenwatermetingen.

Luchtconcentraties

Tabel 3.1 geeft een overzicht van de gemeten concentraties ammoniak in de buitenlucht. De metingen staan in volgorde van het jaar waarin ze zijn uitgevoerd. Fodor (1881) heeft de opsomming van Ludwig (1862) overgenomen en voorzien van commentaar op de meetmethode. De eerste waarnemingen beschouwt hij als fout. De toegepaste methoden bleken systematische fouten op te leveren. Waarnemingen van Truchot uitgevoerd te Clermont-Ferrand, op de Puy de Dôme (1446 m) en de Pic de Sancy (1884 m) rond 1885 keurde hij af op grond van de meetmethode en van de resultaten. Truchot kwam tot hogere concentraties op grotere hoogte, en na regenval. Fodor wist uit zijn eigen metingen dat dit fout moest zijn. Precies de

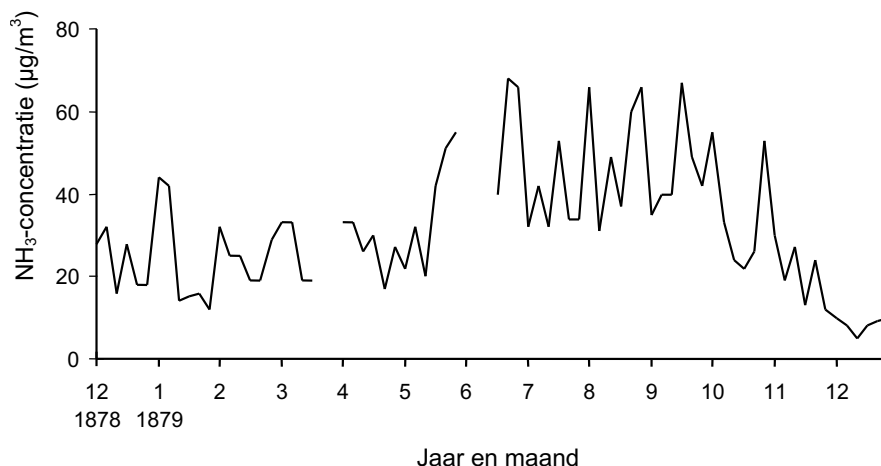
omgekeerde effecten vonden plaats: afnemende concentraties met de hoogte en lagere waarden na regenval.

Tabel 3.1 Ammoniakgehalte in lucht gemeten op verschillende locaties ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Plaats en datum	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Opmerkingen	Referentie
Mühlhausen, mei 1845	425	4 regendagen, door Gräger	Ludwig, 1862
Ierland, juni en juli 1845	4640	op 300 voet hoogte, door Kemp	idem
Wiesbaden, augustus en september, 1848	126 (dag) 218 (nacht)	40 dagen en 40 nachten, door Fresenius	idem
Boston, juli en december	31500	door Horsford	idem
Caen, winter 1852	4515	op 3 m hoogte, door Pierre	idem
Caen, mei 1852–april 1853	645	op 8 m hoogte, door Pierre	idem
Lyon, 1852	132 (zomer) 51,6 (winter)	op 7,5 m hoogte en op 33 m hoogte, door Bineau	idem
Parijs, 1849–1850	32,2	gemiddelde van 16 monsters, vergelijk Montsouris, door Ville	Fodor, 1881
Montsouris, 1874–1877	30	1876–1877	Levy, 1880
	23	1877–1878	
	19	1878–1879	
Boedapest, 1879	39		Fodor, 1881
Glasgow, 1878	15–53		Fodor, 1881
Pic du Midi, 1882	7,2–30,3		Müntz en Aubin, 1882

Het jaarverloop in de concentraties van NH_3 zoals gemeten door Fodor in Boedapest is gegeven in figuur 3.5. De figuur laat zien dat de concentraties het hoogst waren in de zomermaanden. Dit geeft een indicatie voor de bron van ammoniak. Als dit het gevolg van het verbranden van kolen zou zijn, zouden juist in de wintermaanden de concentraties hoger moeten zijn dan in de zomer. Indien de dierlijke mest de bepalende factor zou zijn, dan is een temperatuurafhankelijkheid voor de hand liggend. De concentraties zijn behoorlijk hoog, gemiddeld zo'n $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bedacht moet worden dat destijds in de steden duizenden paarden als 'paardenkracht' werden gebruikt.

Albert Levy heeft ook lange tijd ammoniakconcentraties in regen en in lucht gemeten te Montsouris in Parijs. De ozonmetingen van Levy zijn erg bekend geworden en hebben veel aandacht gekregen omdat hiermee kon worden aangetoond dat de ozonconcentraties in meer dan een eeuw tijd enorm gestegen zijn [Volz en Kley, 1988]. Minder bekend zijn zijn ammoniakmetingen. Ook deze werden iedere dag uitgevoerd, de metingen in regen zelfs 30 jaar lang [Levy, 1880]. De jaargemiddelde ammoniumconcentraties in regenwater gemeten te Montsouris zijn gegeven in figuur 3.9 en komen in de volgende paragraaf aan de orde. De luchtconcentratie metingen werden uitgevoerd tussen 1876 en 1879 (zie tabel 3.1). Hij voerde ook metingen uit op verschillende plaatsen tegelijk, gedurende enkele maanden in 1879, zie figuur 3.6, en ook nog lucht- en regenwatermetingen, zie figuur 3.7. Deze metingen werden



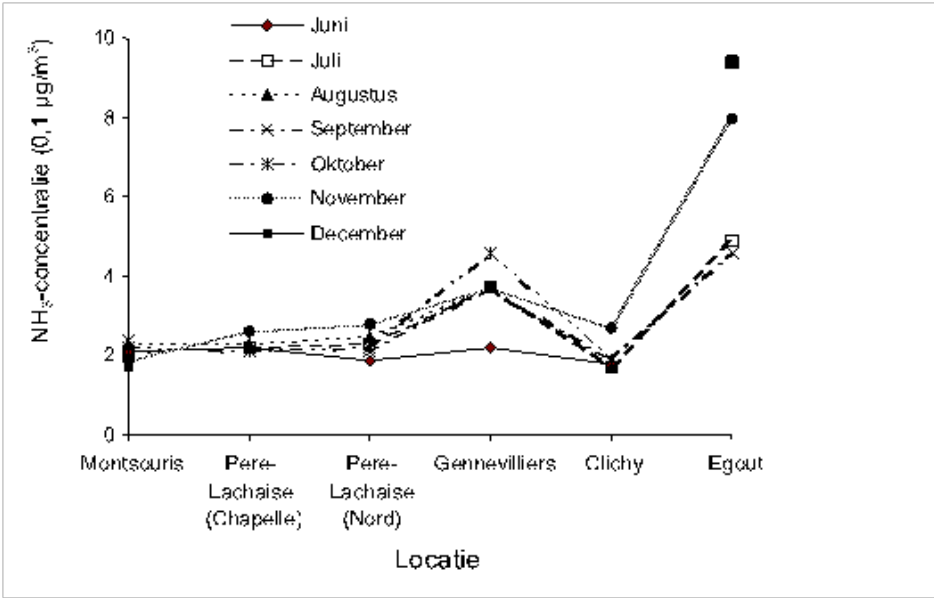
Figuur 3.5 Ammoniakconcentraties (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) in Boedapest in 1878–1879 gemeten door Fodor (1881)

uitgevoerd als een soort kwaliteitsgarantie. De regenwatermetingen op de vijf locaties komen zeer goed overeen. Het jaarverloop in de luchtconcentraties wijkt af van de regenwaterconcentraties: de regenwaterconcentratie is lager in het voorjaar en de zomer, wat erop duidt dat de concentraties worden beïnvloed door (kolen)-verbranding en daarom hoog moeten zijn in de winter. De luchtconcentraties zijn echter het laagst in de winter en het hoogst in de zomer. Ze laten een sterke overeenkomst zien met het temperatuurverloop. Dit, en het feit dat we met moderne technieken al heel lang het omgekeerde patroon meten, maakt het waarschijnlijk dat de analysetechniek te wensen overliet. Of zou emissie uit dierlijke mest, bijvoorbeeld paardenmest, de oorzaak zijn?

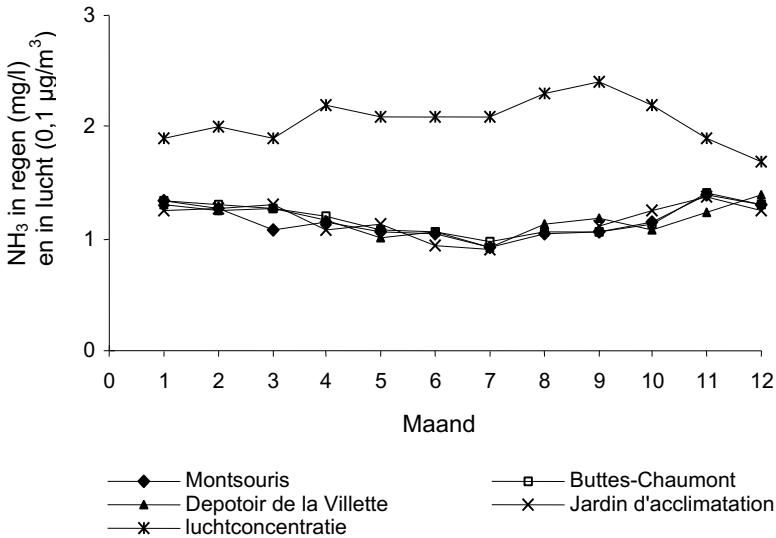
Regenwatermetingen

Het onderzoek naar de samenstelling van het regenwater is zo oud als de analytische scheikunde zelf. In de 18de eeuw werd al regenwater opgevangen, zoals reeds bediscussieerd in eerdere paragrafen. Brandes of Gustav Schübler en andere leerlingen van von Liebig slaagden er als eersten in om in regenwater en in sneeuw ammoniak aan te tonen. Daarmee was nog niet gezegd dat ze ook de hoeveelheid konden bepalen. Boussingault heeft het meest uitgebreide onderzoek naar het ammoniakgehalte van het regenwater gedaan, zowel in Parijs als in de Elzas, onder zeer uiteenlopende omstandigheden. Tabel 3.2 brengt de uitkomsten in beeld. Uit zijn waarnemingen konden belangrijke conclusies getrokken worden, onder andere dat de regen in Parijs zeer veel meer ammoniak bevatte dan op het platteland, dat

mist en motregen meer ammoniak bevatten dan gewone regen en dat het erop lijkt dat onweer een bron van



Figuur 3.6 Ammoniakconcentraties (in $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) op verschillende locaties in Parijs in 1879 gemeten door Levy (1880)



Figuur 3.7 Regenwaterconcentraties (in mg/l) op verschillende locaties in Parijs en luchtconcentratie (in $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) te Montsouris gemeten door Levy (1880)

ammoniak is [Boussingault, 1856]. Boussingault vergeleek metingen in Parijs met die in de Elzas. Enkele jaren eerder had Barral in 1851 metingen in Parijs uitgevoerd en daarbij vrij hoge ammoniakconcentraties gevonden. Barral (1852) had in Parijs regenwater opgevangen gedurende een jaar en vond dat de concentraties in de wintermaanden sterk waren verhoogd. Hetzelfde werd een jaar later, in 1853, door Bineau in Lyon gevonden: waarden van 16,3, 12,1, 3,1 en 4,0 mg/l in respectievelijk de winter, het voorjaar, de zomer en de herfst. Boussingault herhaalde de metingen later en kwam op ongeveer hetzelfde uit. Zijn metingen in de Elzas, ver van steden verwijderd, gaven echter een tiende van wat in Parijs gevonden werd. Ook Thomas Way vergeleek metingen in zijn achtertuin in London met de door Lawes en Gilbert in Rothamsted gemeten ammoniakconcentraties, en vond dezelfde verschillen. In Duitsland waren het W. Wolf en Knop die onderzoek uitvoerden vergelijkbaar met dat van Boussingault in Frankrijk.

Het werk van Bineau, Barral en Boussingault nodigde anderen uit de hoeveelheid stikstof uit de lucht die de aarde bereikt te onderzoeken. De ruimtelijke variabiliteit en het belang van de bemesting met atmosferische regen vormen de motivatie van Eichhorn om in 1864–1865 een klein regenwatermeetnet in Duitsland in te richten [Eichhorn, 1866]. Er werd gedurende een jaar regenwater opgevangen en geanalyseerd te Prostau (Oppeln), Regenwalde, Insterburg en Kuschen (Kosten), Iba-Marienhütte (Schweinitz), Elbena (Stralsund), Sauersfort (nabij Düsseldorf) en Waldau (Königsberg). In tabel 3.3 zijn de resultaten van de metingen weergegeven voor enkele stations waar gedurende een heel jaar werd gemeten. De regenwaterconcentratie van NH_3 is doorgaans het hoogste in de winter en/of de lente en het

Tabel 3.2 Ammoniakgehalte in regen gemeten door Boussingault onder verschillende omstandigheden (in mg/l)

Conditie/plaats	Ammoniakgehalte (mg/l)
langdurige regen	0,25–0,76
24 uur regen	0,49
regen in de nacht	0,15–0,53
regen overdag	0,11–0,8
regen met onweer	0,45–0,43
hagel en regen met onweer	0,35–0,14
regen in het open veld, 's morgens	2,48
regen en mist	1,33
koude motregen	3,38
gemiddelde van 24 waarnemingen in de Elzas	0,79

regen in Parijs

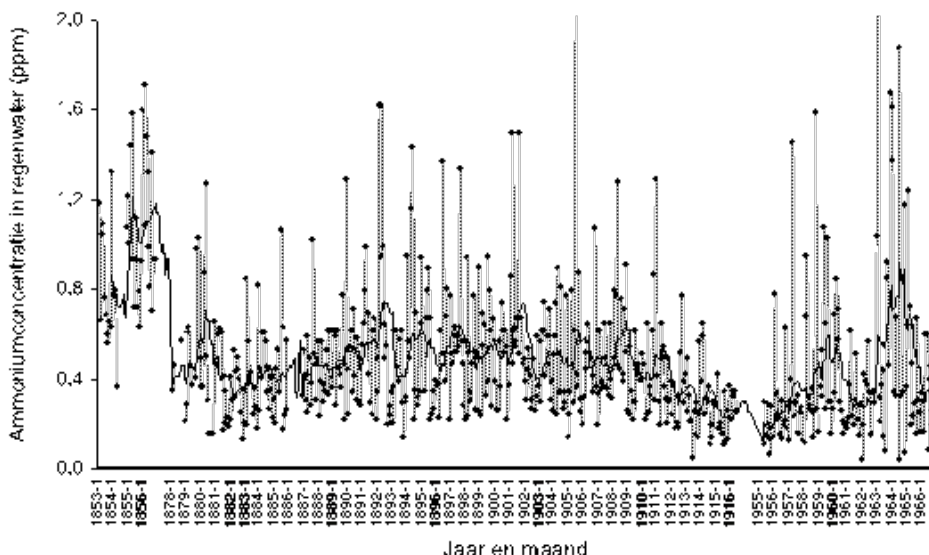
1,0–4,0

Tabel 3.3 Regenwaterconcentraties (in mg/l) van ammoniak (als NH_3) en salpeterzuur (als NO_5) gemeten in 1864–1865 in Duitsland [Eichhorn, 1866]

Seizoen	Kuschen		Insterburg		Regenwalde		Prostau	
	Ammoniak	Salpeterzuur	Ammoniak	Salpeterzuur	Ammoniak	Salpeterzuur	Ammoniak	Salpeterzuur
1864–1865								
Lente	0,64	0,71	0,55	1,02	3,48	3,22	5,37	8,33
Zomer	0,50	0,73	0,63	0,98	2,71	3,19	3,57	5,65
Herfst	0,70	0,60	0,52	0,67	1,76	1,93	3,50	5,53
Winter	0,84	0,44	1,58	3,27	3,50	5,71	4,40	5,23

laagste in de herfst- en zomermaanden. Per locatie verschilt de concentratie veel, de hoogste concentratie werd in Prostau gemeten. De hoeveelheid stikstof vertoont een relatie met de hoeveelheid regenwater, maar ook met de concentraties in de lucht, volgens Eichhorn. De hoeveelheid natte depositie werd door Eichhorn gegeven in kg per morgen, een oude maat voor de oppervlakte ‘die in een morgen omgeploegd kon worden’. In Nederland varieerde deze maat van 0,3 tot 1,1 ha. Hier is aangenomen dat 1 morgen overeenkomt met 1 ha. De totale hoeveelheid stikstof bedroeg 16, 6, 4,3, 1,6 en 0,6 kg per ha respectievelijk te Iba-Marienhütte, Prostau, Regenwalde, Insterburg en Kuschen. Deze bemesting vanuit de lucht kwam overeen met een chilisalpeterbemesting van respectievelijk 195, 73, 53, 19 en 7 pond voor dezelfde locaties. Hierbij werd opgemerkt dat dit nog een onderschatting is omdat er ook direct vanuit de atmosfeer door absorptie van stikstofgasen wordt bemest (droge depositie). De bemesting vanuit de atmosfeer is dus zeer variabel en er zouden regenwateranalyses moeten worden uitgevoerd om te bepalen hoeveel bespaard kan worden op de toevoeging van kunstmest. Hierbij werd nog opgemerkt dat er verschillende foutenbronnen bij de analysemethode kunnen worden gesignaleerd, waardoor de hoeveelheden worden onder- of overschat. Er wordt aanbevolen hier nader onderzoek naar te doen [Eichhorn, 1866].

In Engeland werd het onderzoek van Thomas Way voortgezet door Lawes and Gilbert te Rothamsted. Zelfs nu wordt daar nog onderzoek gedaan, zodat een meetreeks van anderhalve eeuw is ontstaan, gegevens van onschatbare waarde [Brimblecombe en Stedman, 1982]. De maandgemiddelde ammonium-concentraties in het regenwater vanaf 1855 tot 1966 zijn gegeven in figuur 3.8. Deze waarden zijn ontleend aan Miller (1905) en Söderlund en Granat (1982). De eerste metingen tot 1856 geven zeer hoge waarden, omdat de analysetechniek van onvoldoende kwaliteit was. De grafiek laat tussen 1878 en 1915 geen duidelijke trend zien. Na 1966 is een stijging van de concentratie waargenomen [Brimblecombe en Stedman, 1982]. Deze zet zich voort tot in de jaren tachtig, zoals te zien is in figuur 3.9 die een overzicht geeft van een gedeelte van de metingen die in het verleden zijn uitgevoerd, om een indruk te geven van de grote variabiliteit. Ook recente metingen uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit van het RIVM zijn weergegeven ter vergelijking voor het huidige niveau, zie [Erisman, 1993].



Figuur 3.8 Historische maandgemiddelde ammoniumconcentratie metingen te Rothamsted

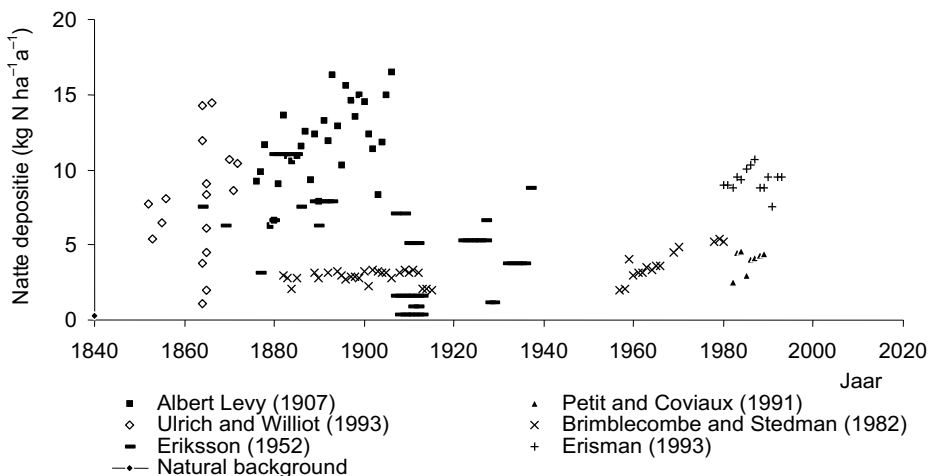
Robert Angus Smith was ‘Alkali Inspector’. De Alkali Act, in 1863 in Engeland in het leven geroepen, moest de luchtverontreiniging na de industriële revolutie beteugelen. Het was de taak van de inspecteur om met de industrieën te onderhandelen en te bezien wat voor maatregelen genomen konden worden, eerst nog op vrijwillige basis, na 1906 volgens voorschrift. Deze Robert Angus Smith was ook al vóór de Alkali Act geïnteresseerd in de samenstelling van de atmosfeer en het regenwater en in de gevolgen van vervuiling. Een van zijn eerste publicaties dateert uit 1852 [Smith, 1852], waarin hij melding maakt van het onderzoek naar regenwater en de lucht in en om Manchester. Hij schrijft daarin dat de kleine hoeveelheden verontreiniging van de lucht niet detecteerbaar zijn, maar wel degelijk tot effecten bij de mens kunnen leiden, ook al gaat het om zeer kleine doses. Hij begon met regenanalyses omdat de kleine hoeveelheden hierin accumuleren en dus beter detecteerbaar zijn. Hij vond dat de hoeveelheid zwavelzuur afnam met de afstand tot de stad. Hij vond ook ammoniak, dat vrijkwam bij het verbranden van het regenwaterresidu. Hij kon echter de hoeveelheid ervan niet vaststellen, omdat het veel te variabel was. Verder observeerde hij vervluchtiging van ammoniak uit de zouten, ondanks dat zuur aanwezig was. Alle tot dusver gepresenteerde resultaten zouden hierdoor volgens hem te laag moeten zijn. Het organisch materiaal in regen is in staat om te ontleden en ammoniak te vormen dat wanneer het op de grond terecht komt beschikbaar is voor planten. *“There is enough therefore to grow plants scantily, although experience shews that there is enough to produce a crop of any value. I do not regard it however the object of nature to manure the land by rain – one more important and practical is to purify the air; and there is enough of evi-*

dence to shew us that places entirely without organic matter may become covered with it, and also to shew us that plants nourished even by rain water only may be made to grow [Smith, 1852]. Hij toont aan dat de regen voornamelijk in de steden zuur is, echter buiten de stad wordt de regen voor een groot deel geneutraliseerd door ammoniak. Maar zelfs de basische regen draagt bij aan de verzuring van de grond omdat in de bodem het ammoniak weer door bacteriën wordt gedenitrificeerd (zie paragraaf 5.2).

Droge depositie

De droge depositie – transport van gassen zoals ammoniak naar de aarde – werd veel later ontdekt dan de natte depositie (via het regenwater). De droge depositie van zeezout werd al in de 18de eeuw door van Leeuwenhoek beschreven en wellicht veel eerder nog onderkend, maar dat ammoniak uit de lucht op materialen afgezet kan worden werd voor het eerst verondersteld door Scheele toen hij ammoniumzoutvorming observeerde aan de hals van een met zuur gevulde fles. De Saussure gaf aan dat ammoniak door de aarde geadsorbeerd kon worden. Ook von Liebig geloofde dat ammoniak via regen en uit de lucht voor de planten beschikbaar was. In 1825 liet Faraday zien dat gebrande Chinese klei blootgesteld aan lucht in een week tijd een meetbare hoeveelheid ammoniak kon adsorberen [Ingham, 1950]. Andere indicaties voor de droge depositie werden gevonden uit onderzoek naar de adsorptie van ammoniak door planten. Ville plaatste planten die stikstofgebrek vertoonden in een kas met ammoniakrijke lucht en zag dat de planten zich snel herstelden en weer groen werden [Ville, 1850].

De eerste die schattingen van de ammoniakdepositie publiceerde was Barral in 1852 [Barral, 1852]. In zijn artikel over de invloed van regenwater op de vegetatie beschrijft hij het regenwateronderzoek dat hij uitvoerde in Parijs, met schattingen



Figuur 3.9 Historische natte-depositiemetingen op verschillende plaatsen in Europa

van de natte stikstofdepositie. Hij herinnert eraan dat de invloed van ammoniumzouten op vegetatie al lang waarschijnlijk werd geacht, o.a. door de Saussure. Barral beschrijft de metingen van Kemp, Gräger en Fresenius (zie hiervoor) en geeft aan dat de gemeten concentraties zeer veel verschillen, aangezien ze op verschillende plaatsen gemeten zijn. Op basis van deze metingen schat Barral hoeveel NH_3 er zich boven een hectare land bevindt en wat de potentiële depositie zou kunnen zijn. Hij komt tot de volgende schattingen in kg/ha, gebruikmakend van de metingen van:

Kemp	308,1
Gräger	34,2
Fresenius	10,1 (dag)
	17,3 (nacht)
	13,7 (gemiddeld)

Barral merkt op dat de concentraties vlak bij de grond zijn gemeten en dat de concentratie op grotere hoogte weleens veel lager zou kunnen zijn, hetgeen dan betekent dat de cijfers een overschatting geven van de droge depositie. Volgens Barral is deze vorm van depositie, dus de droge depositie, veel belangrijker dan die via de regen. Aangezien Barral ervan uitgaat dat de grootste bron van ammoniak de bliksem is, is het volgens hem *“de bliksem die ervoor zorg draagt dat het stikstofgas uit de lucht opgenomen wordt door planten en dieren. In Europa is het misschien moeilijk om zo’n groot belang te hechten aan ontladingen omdat onweer niet veel voorkomt.”*

Door Thomas Way werd voor het eerst de bijdrage van de depositie geschat te Rothamsted, gebruikmakend van metingen van regenwater en uitspoelingswater onder de grond [Way, 1856]. De depositie van ammoniak bedroeg volgens hem in 1855 13 kg N/ha en in 1856 16 kg N/ha (later zal blijken dat zijn analysemethode gevoelig was voor contaminatie en te hoge waarden gaf) [Brimblecombe en Stedman, 1972]. De hoeveelheid salpeterzuur bedroeg echter 1,5 en 1,4 kg N/ha voor respectievelijk de jaren 1855 en 1856. Bineau was een van de eersten die de depositie experimenteel probeerde vast te stellen door verdund zuur op een schaal met bekende oppervlakte gedurende een bepaalde periode bloot te stellen aan de buitenlucht. Hij vond een depositie van 15 en 50 kg/ha te Caluire en Lyon in Frankrijk [Bineau, 1854]. Prof. A. Müller uit Stockholm beschrijft vergelijkbare experimenten om vast te stellen hoeveel ammoniak er door planten direct uit de lucht geabsorbeerd wordt, zonder tussenkomst van neerslag [Müller, 1866]. Hij gebruikt hiervoor cuvetten gevuld met zwavelzuur, afgesloten met een iets openstaande jaloezieënbedekking. Na vier maanden blootstelling vond hij dat 0,028 g NH_3 per vierkante voet was geabsorbeerd, ofwel 2 kg op een Saksische akker (4 kg/ha). Bemesting met een verdunning van zwavelzure ammoniak leverde in die tijd 23 kg/ha. Later werden onderzoeken van Bineau en Müller herhaald op andere plaatsen. Heinrich (1881) mat een depositie van 31 kg/ha te Rostock in Duitsland, terwijl Kellner et al. (1886) 11,6 kg/ha vond in Tokyo [Sutton et al., 1993]. Een uitvoerig onderzoek naar de binding van ammoniak in lucht en in oplossing door de aarde werd in 1860 uitgevoerd door Brustlein. Hij stelde vast dat ammoniak door droge en vochtige aarde

wordt geabsorbeerd. Bij een vochtige luchtstroom werd er ook weer een deel van het geabsorbeerde ammoniak geëmitteerd, maar niet alles. Humus en turf absorberen meer ammoniak uit de lucht dan aarde [Knop, 1868].

De eerste droge-depositiemetingen werden uitgevoerd door A.D. Hall en N.H.J. Miller in 1911 te Rothamsted [Hall en Miller, 1911]. Deze onderzoekers stellen dat het mogelijk moet zijn dat ammoniak door de bodem vanuit de lucht geabsorbeerd wordt, maar tevens dat ammoniak ook aan de lucht afgegeven kan worden aangezien er zich hoge concentraties ammoniumzouten in bevinden. Zij melden dat Berthelot en Schneidewind in het laboratorium proeven hebben gedaan waaruit blijkt dat ammoniak uit de bodem vrijgemaakt kan worden. Ammoniak in de bodem en in de lucht zouden dus met elkaar in evenwicht moeten zijn. Zij gebruikten de methode van de schaaltes met zuur, zoals dat tot dan toe vele malen werd gedaan voor het vaststellen van de emissie of depositie van ammoniak door de bodem. Zij plaatsten echter twee schaaltes boven elkaar boven het oppervlak om een gradiënt te kunnen waarnemen. Het ene schaalte werd op een hoogte van 5 cm boven de grond geplaatst, het andere op 115 cm. De meting werd verschillende malen herhaald. De schaaltes waren ongeveer 3 cm diep en hadden een oppervlak van 550 cm² en werden tegen de regen beschermd door glazen plaatjes die schuin boven de schaaltes waren geplaatst. Het onderzoek werd op vier locaties uitgevoerd, boven het gras nabij het lab, boven een graanveld op twee plaatsen (Broadbalk) en in een park, afgeschermd door bomen. Zij vonden dat de hoogste schaal bijna altijd de hoogste concentratie gaf en er dus bijna altijd sprake was van depositie. Behalve in die gevallen wanneer er kunstmest werd gebruikt op een locatie, dan was de concentratie in de laagste schaal altijd veel hoger dan die in de hoogste (emissie). De toevoeging van ammoniak via kunstmest aan de bodem had gedurende 3 tot 7 weken na toediening nog invloed op de ammoniak in de lucht. De totale emissie na de toevoeging van de kunstmest was klein (1 pond per hectare) ten opzichte van de hoeveelheid op het land gebracht (83 pond). Bouwland (inclusief de vegetatieperiode) absorbeerde meer ammoniak dan grasland. De hoogste flux die gemeten werd bedroeg 1,718 kg/ha, veel lager dus dan de tot dan toe gemeten fluxen.

Metingen in Nederland

Voor zover achterhaald kan worden werden de eerste regenwateranalyses in Nederland uitgevoerd rond 1790 door Prof. Driessen en Doct. B.J. Paping in Amsterdam en Groningen. Het betrof hier regenwateranalyses van zwavel en chloride [Driessen, 1822]. Er werd in beide steden ook onderzoek naar de zuurgraad van de atmosfeer gedaan [Craanen, 1803], [Dyllum, 1803].

“Prof. Driessen had sedert lang in het denkebeeld geweest, dat de veelvuldige loodkolieken, waar aan de inwoners van Amsterdam sukkelen, behalven aan andere oorzaken, ook zeer waarschynlyk mede moesten worden toegeschreven aan het zeezoutzuur, 't welk zich van de magnesia, waar mede het in het zeewater tot murias magnesia verbonden is, vooral in den zomer afscheidt, door den Dampkring verdeeldt, en met den regen neder valt, aan het water daar door de eigenschap mededeelende, om enig lood op te lossen. (...) Om dan deze zaak te onderzoeken,

deed Prof. Driessen, in de maand July 1800, hier over opzettelyke proeven, ten huize en met behulp van den Apotheker Craanen, op de Leidsche straat; wiens yverige Leerling A. van Baak, met veel geduld, boven op het plat in de heete Zon, verscheidene reizen deze langwylige bewerking volvoerde, hier in bestaande: men neemt twee ruime, met gedestilleerd water uitgespoelde stopfleschen, in eene van welke men eenige oncen gedestilleerd water giet, welk water men beurtelings, door middel van eenen trechter, vyf honderd malen van de eene flesch in de andere overgiet. Door deze langzame, en zoo dikwyls herhaalde overgieting, lost het water alle zoutachtige zelfstandigheden, welke in de lucht bevat zyn, op, teffens met het hydrogenium sulphuratum, wanneer de lucht, gelyk dikwyls plaats heeft, hier mede bezwangerd is. (...) Dit water, met de gewoone herken-middelen (reagentia) onderzocht, bevatte meer zeezoutzure middelzouten, dan gewoon water, en gaf teffens de duidelykste teekenen van een vry zuur, welk zuur, daar het onafhankelyk van het hydrogenium sulphuratum schynt plaats te hebben, gehouden wordt, zeer waarschyntlyk schynt te zyn zeezoutzuur, waar toe de bygebragte proeven ongetwyfeld veel aanleiding geven. Doct. Veehof had ter zelfde tyd, op gelyke wyze, de lucht onderzocht in den tuin van het Chemisch Laboratorium, te Groningen, en tevens in de nabijheid van de Zoutkeet” [Craanen, 1803].

Doct. Veehof vond, in tegenstelling tot Prof. Driessen in Groningen, geen vrij zuur. Slechts op één dag, toen het lange tijd droog geweest was en er mist was ontstaan, vond Veehof zuur in de Groningse lucht. Het feit dat Groningen veel verder van de kust ligt wordt als verklaring gegeven voor het feit dat in Amsterdam wel structureel en in Groningen amper zeezoutzuur gevonden wordt. Waarschijnlijk werd er in Amsterdam een verhoogde zwavelzuur- en zoutzuurconcentratie gevonden ten gevolge van de industrieën in en om de stad, terwijl Groningen in die tijd veel minder vervuulende activiteit kende, of meer agrarische waardoor er van meer neutralisatie sprake was. Dit soort atmosferische onderzoeken waren in die tijd uniek in de wereld. De Nederlandse scheikundigen waren de eersten die buitenlucht analyseerden.

Na de vele onderzoeken in het begin van de 19de eeuw valt het onderzoek in Nederland stil. Tot eind 19de eeuw wordt er niet veel onderzoek in Nederland gerapporteerd. De enige die regenwateronderzoek doet is Mulder in Utrecht [Mulder, 1832]. Hij beschrijft *“een zorgvuldige analyse van het regenwater, van de bronnen en van de stromen/rivieren van de stad Utrecht en omringende akkers, opdat daaruit kan worden afgeleid welke geschikt zijn voor gebruik als drinkwater, welke als proceswater gebruikt kunnen worden en welke vermeden moeten worden.”*

Aan het einde van de 19de eeuw wordt er door Th. Marr onderzoek gepresenteerd naar de regenwatersamenstelling op Oost-Java [Marr, 1891; 1893]. Hij beschrijft metingen van ‘nitreuze stikstof’ de geoxideerde vorm, gedurende het regen-seizoen.

De oudste regenwatermetingen van ammonium in Nederland stammen uit Wageningen en zijn beschreven door Adolf Mayer [Mayer, 1889]. Verschillende waterbronnen uit de omgeving van het proefstation te Wageningen werden geanalyseerd

op het gehalte aan stikstof in de twee hoofdvormen (salpeterzuur en ammoniak). Hij analyseerde het regenwater dat opgevangen was in een reservoir en vond daarin 3,8–8,3 mg/l salpeterzuur en 1,7 mg/l ammoniak. In sneeuw vond hij respectievelijk 1,2 en 2,3 mg/l salpeterzuur en ammoniak. Hij schrijft dat het regenwater opgevangen was via de dakgoot in het reservoir en daarmee niet alleen de samenstelling van het regenwater aangeeft, maar tevens dat van meegespoeld roet, rook en andere verontreinigingen die op het dak waren terechtgekomen. Ook vermeldt hij dat een omzetting van ammoniak naar salpeterzuur niet uitgesloten moet worden door de lange verblijftijd in het reservoir, daar er in ‘schoon’ regenwater doorgaans niet meer salpeterzuur dan ammoniak gevonden wordt, wat hier wel het geval was. Hij hecht dan ook meer waarde aan de stikstofgehalten in sneeuw, daar deze direct na het sneeuwen verzameld was en geanalyseerd. Het is volgens hem opvallend dat er zich 2,2 mg ammoniak in bevindt en dat er vlak bij woningen, maar ver van de stad nog verontreinigingen gevonden worden die afkomstig moeten zijn van die stad. Hij onderzocht ook het grondwater in Wageningen dat afkomstig was van de Veluwe. Hierin vond hij voornamelijk salpeterzuur, omdat, zo veronderstelt hij, het gedeponeerde ammoniak geoxideerd is tot nitraat en ook voor een deel in de bodem opgenomen.

Begin 1900 worden er lange tijd regenwatermetingen verricht door Welt, zoals beschreven door J.C. de Ruijter de Wildt in zijn ‘Wetenschappelijke bijdrage tot de literatuur der Biologische en Electrochemische binding der atmosferische stikstof’ (de Ruijter de Wildt, 1906). Hij schrijft het volgende: *“Ook op hollandschen bodem zijn dienaangaande gedurende de laatste jaren bepalingen verricht, waarover H. Welt mededeelingen gedaan heeft (Handel. Gron. Maatsch. van Landb, 1903/1904); die per H.A. aan den bodem door het regenwater toegevoerd worden, daar ter plaatse (Uithuizermeeden) veel grooter zouden zijn. Zoo waren in 1902 bij een regenval van 603,5 m.m. de hoeveelheden 3,6 Kg. nitraat en 9,0 Kg. ammoniakstikstof; in 1903 met een regenval van 797 m.m. zelfs 4,8 Kg. salpeter- en 14,0 Kg. ammoniakstikstof per H.A. en bedroegen deze hoeveelheden in 1904 respectievelijk 3,14 Kg. en 7,34 Kg. bij een regenval van 524 m.m. Waardoor deze hoeveelheden zoo groot zijn, terwijl toch alle andere opgaven veel kleinere uitkomsten doen zien, is moeilijk aan te geven; wel blijkt ook hier de verhouding van nitraat- tot ammoniakstikstof te zijn 30 : 70.”*

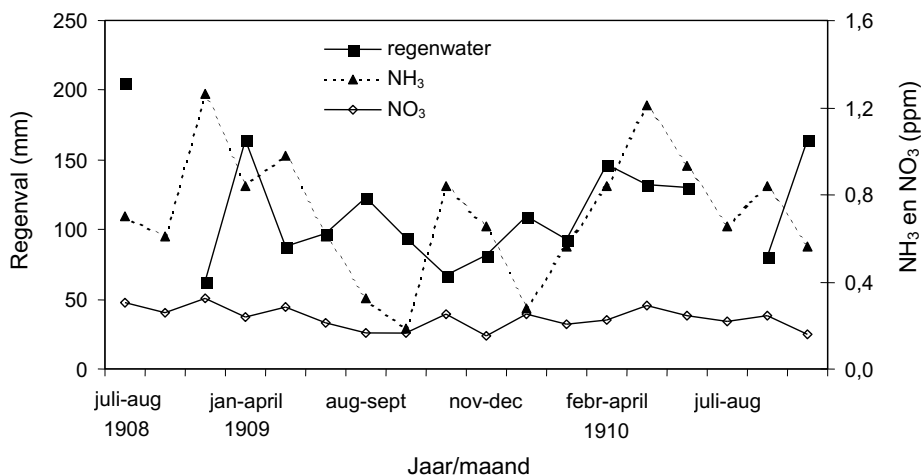
J. Hudig rapporteert in 1906 dat er sinds 1900 systematisch regenwater is opgevangen door H. Welt en geanalyseerd op het gehalte aan stikstof ten behoeve van het onderzoek naar de nitrificatie in kleigronden [Hudig, 1912]. De analysemethode van het regenwater werd in juli 1908 gewijzigd, waardoor, zo meent Hudig, alle eerdere verkregen resultaten niet ‘nauwkeurig’ zouden zijn. Hij geeft dan ook alleen resultaten voor de periode 1908–1910. De maandelijkse meetresultaten staan weergegeven in figuur 3.10 die overgenomen is uit zijn publicatie. Hij concludeert uit de metingen dat de concentratie van stikstofverbindingen omgekeerd evenredig is met de hoeveelheid regen, maar dat de hoeveelheid stikstof die met de regen naar beneden komt niet alleen afhankelijk is van de hoeveelheid regen, maar ook van andere meteorologische omstandigheden. Om de invloed nader te bestuderen gebruikt hij regenwatermonsternemers met een zeer groot oppervlak (trechter 1 m diameter), ge-

combineerd met een 20 l verzamelfles. Hiermee was hij in staat voldoende water van separate regenbuien op te vangen en te analyseren. Hij laat zien dat er een grote variatie bestaat in de ammoniakgehalten in verschillende regenbuien, maar dat de hoeveelheid nitraat minder fluctueert. Voorts komt hij niet verder dan een beschrijving van de individuele verschillen en de constatering dat er een relatie lijkt te bestaan tussen de meteorologische condities en de gehalten.

De metingen tussen juli 1908 en december 1910 (figuur 3.10) geven een natte depositie op jaarbasis van 5 kg N ha^{-1} ammoniak en $1,7 \text{ kg N ha}^{-1}$ nitraat, bij een regenval van 700 mm. Deze getallen zijn bijna een factor 2 lager dan die gerapporteerd door de Ruijter de Wildt (1906), hetgeen wellicht te maken heeft met de gebruikte analysemethode die door Hudig als onnauwkeurig werd bestempeld.

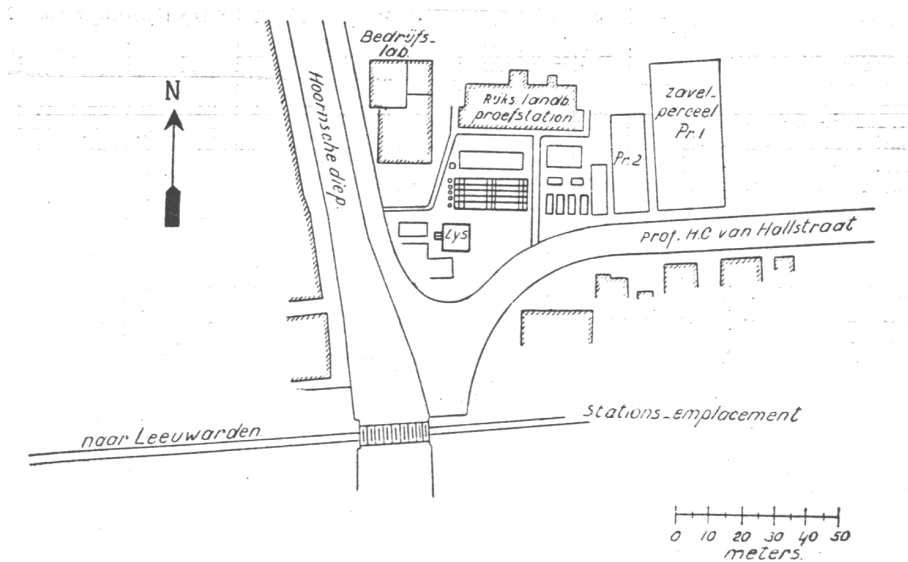
Het onderzoek werd verder voortgezet op het Rijkslandbouwproefstation te Groningen [Maschhaupt, 1941]. Hier werd gedurende 19 jaar continu het regenwater opgevangen in een regenmeter op 0,5 m hoogte, later (in 1938) verhoogd tot 2,5 m. Het regenwater werd op verschillende componenten geanalyseerd, waaronder ook geoxideerde en gereduceerde stikstof. Het proefstation lag aan de rand van de stad Groningen, nabij het spoor. In figuur 3.11 is de locatie te Groningen aangegeven.

De natte-depositiewaarden zoals gemeten door Maschhaupt (1941) zijn gegeven in figuur 3.12 waarin ook de waarden gemeten te Uithuizermeeden zijn opgenomen. Maschhaupt uit zijn vermoeden dat de regenwatermetingen zijn beïnvloed door de uitstoot uit de stad, enkele fabrieken en de voorbij rijdende locomotieven. Hij vindt ook zwarte vlokken in het regenwater die volgens hem van de locomotievenrook afkomstig moeten zijn. De stikstofhoeveelheden zijn hoog, zo blijkt uit een vergelijking met metingen uitgevoerd op grote afstanden van steden en fabriekscentra (zoals die van Leeftang en de metingen te Rothamsted). De daling van ammoniak in latere

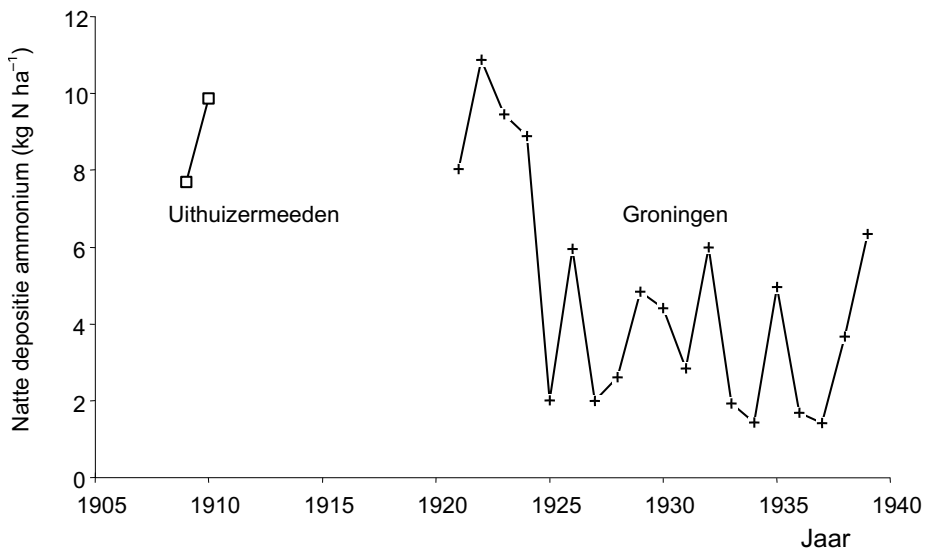


Figuur 3.10 Maandgemiddelde gehalten ammoniak en nitraat (als nitriet) in regenwater

en de hoeveelheid regen zoals gemeten in Uithuizermeeden



Figuur 3.11 Ligging van het Rijkswaterbouwoefstation te Groningen en de locatie van de regen- en lysimeter (LYS)



Figuur 3.12 Natte-depositiemetingen van ammonium te Uithuizermeeden en

in Groningen

jaren wijdt hij aan “een verandering in de aard der gebruikte brandstoffen bij de verwarming van woonhuizen en groote gebouwen en van wijziging in de stooktechniek in de fabrieken.”.

De gemeten totale stikstofdepositie door regen staat in tabel 3.4. Ter vergelijking zijn ook de getallen uit [Hudig, 1912] voor 1908–1910 in de tabel opgenomen. De concentraties van ammoniak in het regenwater bedroegen in 1908–1910 gemiddeld 0,7 ppm en in de periode 1920–1938 gemiddeld 0,8 ppm.

Tabel 3.4 *Metingen van de nitraat- en ammoniakdepositie via regenwater in Uithuizermeeden en Groningen tussen 1908 en 1938*

Plaats en jaar	NO ₃ ⁻ in kg N ha ⁻¹	NH ₃ in kg N ha ⁻¹	Totale stikstofdepositie in kg N ha ⁻¹
<u>Uithuizermeeden</u>			
1908–1910	1,7	5,0	6,7
<u>Groningen</u>			
1920–1924	1,6	14,0	15,6
1924–1938	9,5	3,5	13,0
1938	4,9	9,1	14,0

In 1938 publiceert K.W.H. Leeftang een artikel over ‘De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland’, in het Chemisch Weekblad [Leeftang, 1938]. In dit artikel rapporteert hij over een breedvoerig onderzoek naar de regenwatersamenstelling, opgevangen op verschillende afstanden van de Nederlandse kust gedurende 5 jaren:

Plaats	Afstand uit den strandpaal
A Westerproefveld, Duinterrein der Gemeente Waterleiding	440 m
B Middenveld	2.280 m
C Oosterproefveld	3.000 m
D Pompstation Leiduin	5.600 m
E Pompstation te Hilversum	48.000 m

In eerdere Engelse onderzoeken was aangetoond dat vanaf de kust landinwaarts een gradiënt in de regenwatersamenstelling te zien was, vandaar de keuze van deze punten. Alle punten waren opgesteld ver weg van industrie- of dichte bevolkingscentra. De onmiddellijke nabijheid van hoog opgaand hout was eveneens vermeden. De invloed van de zee was in de metingen zichtbaar door een sterke gradiënt in het chloorgehalte van de regen. De neerslaghoeveelheid neemt toe naarmate de afstand groter wordt, tot Hilversum, waar de hoeveelheid weer lager is. De gehalten stikstof zijn volgens Leeftang zeer laag (zie tabel 3.5), er is een

stijgende concentratie van ammonium te zien vanuit de kust. Leeftang schrijft het volgende: *“Het ammoniumgehalte bedraagt gemiddeld 0,3 tot 0,5 mg. Het is op eenige afstand van de kust hooger dan nabij de zee, wel een bewijs, dat een groot deel van het ammonium uit het land stamt. Het door Baas Becking te Leiden gevonden gehalte van 5 mg NH₄ zal naar alle waarschijnlijkheid aan de stedelijke luchtverontreiniging moeten worden toegeschreven. Gezien het lange tijdsverloop is het mogelijk, dat tengevolge van nitrificatie in de verzamelaars verschuivingen in gehalten van de verschillende stikstofverbindingen zijn opgetreden. De cijfers maken het echter niet waarschijnlijk, dat deze omzettingen van veel belang geweest zullen zijn. Dat door nitrificatie stikstof als gas verloren gegaan zal zijn, is in verband met het hoge zuurstofgehalte van regenwater weinig aannemelijk.”*

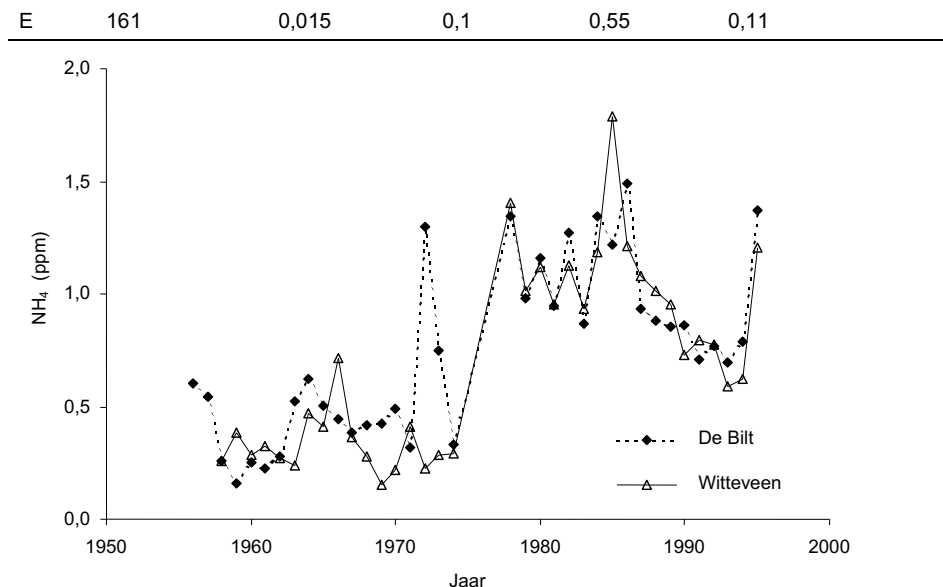
De natte depositie van ammoniak bedroeg op jaarbasis 1,4, 1,8, 1,6, 2,8 en 2,8 kg/ha, op respectievelijk 440, 2280, 3000, 5600 en 48000 m vanaf de kust landinwaarts. Deze waarden zijn lager dan in Groningen gemeten werden. Wellicht vonden er op het proefstation in Groningen agrarische activiteiten plaats nabij het meetpunt die zorgden voor een relatief hoge depositie. De metingen van K.W.H. Leeftang vonden waarschijnlijk niet plaats in de directe nabijheid van ammoniakbronnen. Deze metingen zijn dan ook representatiever voor een groter gebied in Nederland en de metingen direct aan de kust kunnen worden beschouwd als achtergrondmetingen voor het land in die tijd.

Zoals al eerder beschreven gaat in 1955 het Rossby-meetnet van start waarin Nederland drie stations inbrengt: Den Helder, Witteveen en De Bilt. De stations Witteveen en De Bilt maken ook nu nog deel uit van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit van het RIVM.

Het jaargemiddelde concentratieverloop in regenwater zoals gemeten te De Bilt en Witteveen is gegeven in figuur 3.13. De verlopen van de beide stations laten hetzelfde beeld zien: een sterke stijging van de concentratie na 1975. Dit is redelijk in overeenstemming met de emissieschattingen voor ammoniak, maar de stijging is wel wat abrupt en valt precies samen met de overgang van het Rossby-meetnet naar het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling. Over de kwaliteit van de metingen in

Tabel 3.5 Samenstelling van de neerslag (mg/l) gemiddeld tussen 16 november 1932 en 22 december 1937, als functie van de afstand tot de kust [Leeftang, 1938]

Plaats	Regenval (mm)	Salpeterigzuur	Salpeterzuur	Ammonium	Albuminoid ammonium
A	148	0,013	0,3	0,31	0,12
B	156	0,006	0,2	0,37	0,07
C	162	0,007	0,2	0,31	0,09
D	177	0,007	0,1	0,50	0,08



Figuur 3.13 Jaargemiddelde regenwaterconcentratie van ammonium te De Bilt en Witteveen

het Rossby-metnet is eerder in dit hoofdstuk al het een en ander gezegd. Er is niet onderzocht of de metingen de werkelijkheid systematisch onder- of overschat hebben of niet. Hiervoor zou het nodig zijn de metingen te reproduceren en tegelijkertijd de huidige meetmethode daarnaast ter referentie in te zetten. Dit is niet gedaan. Het is wel opvallend dat de meetwaarden te Witteveen en De Bilt over het algemeen van dezelfde orde van grootte zijn. Indien de metingen wel juist zijn kan de abrupte stijging alleen maar verklaard worden door een sterkere stijging van de Nederlandse emissies ten opzichte van die in het buitenland, terwijl de emissie daarvoor gelijke tred moet hebben gehouden. Gebruikmakend van de cijfers uit figuur 3.13 en een gemiddelde hoeveelheid regenwater aannemend van 700 mm per jaar, zou de natte depositie in de jaren zestig ongeveer 4 kg N ha⁻¹ zijn geweest. De huidige natte depositie bedraagt ongeveer 10 kg N ha⁻¹.

Wanneer we nu alle historische regenwatermetingen van ammoniak op een rijtje zetten zien we in de 20ste eeuw voor de regenwaterconcentratie en de natte-ammoniakdepositie het volgende. Begin 1900 is de concentratie ongeveer 0,7 ppm (in Groningen), tussen de jaren 1930 en 1950 ongeveer 0,4 ppm. Daarna vindt een gestage toename plaats tot 1,2 ppm in 1987 en vervolgens weer een langzame afname. Als we ervan uit gaan dat de metingen te Groningen beïnvloed zijn geweest door bronnen in de directe nabijheid van de monsternemer en de metingen van Leeflang meer het algehele niveau beschrijven, dan is de regenwaterconcentratie tussen

1932 en 1990 toegenomen met een factor 3–5, terwijl de ammoniakemissie in die periode is toegenomen met een factor 3–4.

Bronnen en effecten van ammoniak

Bronnen

In het begin van het scheikundig onderzoek ging het in eerste instantie om het aantonen van ammoniak, de ontleding en de vorming ervan. Er werd ammoniak gevonden door bepaalde zouten te bevochtigen of met metalen in aanraking te brengen [Austin, 1787]. Verder werd ammoniak aangetoond in de adem van dieren en in bepaalde ijzerertsen [Chevallier, 1827]. Toen het atmosferische ammoniakonderzoek startte was de vraag waar het ammoniak vandaan kwam niet zo belangrijk. Centraal stond de vraag hoeveel er in de lucht en regen zat en wat de planten daaraan hadden. De vraag waar het vandaan kwam werd pas interessant toen bleek dat niet overal dezelfde hoeveelheid in lucht en regen werd gevonden [Barral, 1855]. De luchtconcentratiemetingen gaven grote verschillen (zie tabel 3.1) en ook de vergelijking van de regenwatermetingen van Barral en Boussingault in Parijs met die van Boussingault in Liebfrauenberg in de Elzas gaven grote verschillen, waarbij de waarden in de stad hoger lagen dan die op het platteland. Barral concludeert dat de lucht van een stad van 1 miljoen inwoners (Parijs) met een klein oppervlak wordt belast met een hoeveelheid NH_3 en HNO_3 , producten van dierlijke ontleding, die veel groter is dan op het platteland. Hij geeft hiermee aan dat de dierlijke producten als bron van ammoniak in de steden kunnen worden beschouwd. Daarnaast beweert hij ook dat het ammoniak tijdens onweersbuien ontstaat. Het ammoniak kan nitrificeren en zo salpeterzuur vormen in de lucht.

Boussingault zocht ook naar een bron van ammoniak, aangezien het als belangrijk werd gezien in de plantengroei. Hij nam monsters uit de Seine en vond dat de hoeveelheid ammoniak daarin lager was dan die in het regenwater van Barral. Hij achtte dat ook logisch omdat zowel hij als Thomas Way hadden aangetoond dat de bodem het ammoniak sterk absorbeert en er dus veel minder ammoniak naar de rivieren kan stromen. Boussingault nam verder monsters van het zeewater te Dieppe. Daarin trof hij weliswaar weinig ammoniak aan, maar gezien de grootte van de zee en oceanen (driekwart van het oppervlak der aarde) beschouwde hij zeewater toch als belangrijke bron van ammoniak. Tot slot nam hij ook monsters sneeuw en vond daarin ook grote hoeveelheden ammoniak. Hij concludeerde dat het uit de bodem moest komen. Thomas Way (1856) weerlegde deze conclusie: het moest uit de lucht gedeponeerde ammoniak zijn geweest.

Dat ammoniak ook uit mest vervluchtigt was reeds vroeg bekend. Thomas Way schrijft in 1856 dat bronnen voor ammoniak kunnen zijn: de ontleding van dierlijk materiaal, de ontleding van groente die stikstof bevat en dierlijke uitademing en transpiratie. Tevens werd ammoniakvervluchtiging aangetoond uit de bodem via de planten. Boeren vinden tijdens zeer warm en droog weer dat er ammoniak vervluchtigt uit mest of guano, al of niet met de grond gemengd. Bij koud weer wordt daarentegen geen verlies gevonden. Friedrich Goppelsroeder geeft in 1869 aan dat hij ammoniakemissie uit huisvuil en dierlijk afval heeft vastgesteld.

Schloesing (1874) geloofde dat de belangrijkste bron van nieuw gevormd ammoniak de oceaan was. Sorauer (1877) deed onderzoek naar de schade aan planten die zich in een kas bevonden die gediend had als paardenstal (zie volgende paragraaf). De gevonden ammoniakschade bleek te worden veroorzaakt door het afstoken van het ammoniak die zich op de wanden van de kas had afgezet. Planten kunnen ook een bron van ammoniakemissie zijn, zoals aangetoond door Schulz (1862) en Atwater en Rockwood (1886). Eerder, in 1838, had Boussingault geen verlies uit planten kunnen vinden.

Haselhoff en Lindau (1903) beschrijven dat opbouw van hoge concentraties ammoniak kan voorkomen bij onvoldoende gedesinfecteerde abattoirs, in veestallen of opslagplaatsen van dierlijke mest en van verschillende soorten kunstmest. Ook in bedrijven waar urine wordt verwerkt, zoals in lakenfabrieken, kan ammoniak vrijkomen. Hall en Miller (1911) noemen de oceanen als belangrijkste bron voor ammoniak in de atmosfeer, zoals ook al door Boussingault aangegeven, maar evenzo de rook afkomstig van de verbranding van kolen in steden, het verrotten van dierlijk en plantaardig materiaal en de uitbarsting van vulkanen. Daarnaast vragen zij zich af of de bodem een bron van ammoniak zou kunnen zijn. In het overzicht van de Rothamsted-regenwatermetingen door Russell en Richard (1919) worden als bronnen van ammoniak in de lucht genoemd: de zee, de bodem en de verbranding van fossiele brandstoffen. Deze onderzoekers meenden dat de bodem de belangrijkste bron moest zijn en baseerden die gedachte op het werk van Hall en Miller (1911) en op het feit dat de regenwatermetingen hogere gehalten aan ammoniak lieten zien in de zomer dan in de winter. De hoeveelheid ammoniak die vrijkomt bij verbranding van fossiele brandstoffen kan ook aanzienlijk zijn volgens Russell en Richard. Zij berekenden dat in Groot-Brittannië de hoeveelheid ammoniak die vrijkomt bij de verbranding van kolen ongeveer vijf maal hoger ligt dan de hoeveelheid die met het regenwater weer neerkomt.

In Amerika werd in de jaren veertig nog verondersteld dat de belangrijkste bron van nieuw ammoniak in regenwater, gevormd uit atmosferische stikstof en toegevoegd aan de stikstofcyclus, de vorming tijdens onweer was [Hutchinson, 1945].

Effecten

Het begin van het onderzoek naar effecten was voornamelijk gericht op de schadelijke werking van zwavel, in de vorm van zwavelzuur, maar ook van lood en zoutzuur. Stockhardt gaf al in 1872 aan dat het niet alleen om de directe schade van zwavelzuur aan bomen of gewassen ging. Ook de indirecte werking via de bodem (verzuring) werd door hem beschreven. Hier betrof het processen die plaats hadden binnen enkele kilometers van de fabriek, door de hoge belastingen duidelijk waarneembaar. Bij de huidige verzuringsproblematiek gaat het om lange-termijnblootstelling met veel lagere concentraties. Het is wel vermeldenswaard dat de negatieve effecten van bodemverzuring, toen nog van lokale aard, nu als grootschalig probleem, al honderdvijftig jaar bekend zijn. De problematiek begon dus niet met het 'Waldsterben' in 1984, maar veel eerder. Ook het verzuren van de

bodem door omzetting van ammoniak in salpeterzuur was al bekend bij Way (1855) en Knop (1868).

Uit de beschrijvingen in voorgaande paragrafen mag blijken dat ammoniak letterlijk werd beschouwd als 'een zegen uit de hemel' vanwege de gratis bemesting, ook al was er discussie over de grootte van deze zegen en de bijdrage aan de groei van planten. Toch werd de schadelijke werking van ammoniak, wanneer in zeer hoge concentraties aanwezig, al vroeg opgemerkt. Een aardig overzicht van het onderzoek naar de effecten van ammoniak op planten wordt gegeven door Haselhoff en Lindau (1903) en Garber (1935). In 1847 waren het E. Turner en R. Christisen die al 10 uur na blootstelling aan een hoge ammoniakconcentratie verslapping van de bladeren en het neerhangen van bladeren en de stam waarnamen. In 1856 werd door Ville en in 1874 door Schloesing de negatieve invloeden van een teveel aan ammoniak vastgesteld [Mayers, 1874], [Schloesing, 1874]. Het moet wel vermeld worden dat het hier gaat om blootstelling aan zeer hoge concentraties, variërend van 70 tot 250 mg/m³. Rond 1875 leverde onderzoek naar ammoniak in relatie tot plantenfysiologie verder inzicht in de schadelijke werking van het gas op de plantengroei. A. Mayer verrichtte onderzoek naar de plantengroei en de toevoeging van ammoniumcarbonaat. Hij vindt dat tot een bepaalde toevoeging de groei bevorderd wordt, maar dat daarboven de positieve invloed afneemt. Bömer et al. (1892) rapporteerden over experimenten met verschillende planten waarbij de blootstellingsduur en de hoogte van de ammoniakbegassingsconcentratie werden gevarieerd. Zij constateren effecten bij eiken (zwarting en afsterven van bladeren) bij concentraties boven 243 mg ammoniak per m³. Bij concentraties groter dan 70–86 mg vinden zij effecten bij de kersen- en pruimenbomen en bij 69 mg ammoniak effecten bij tarwe. Bij rogge, gerst en bonen kon de onderste grens niet worden vastgesteld. Natuurlijk openbaarde de beschadiging van planten zich snel bij hoge concentraties. Bij lage concentraties duurde het nogal lang voor er effecten waarneembaar waren.

De plantenschade in het veld kwam voornamelijk voort uit blootstelling aan hoge concentraties ammoniakgas (of damp), die vrijkwamen bij ongelukken in de industrie. Zo rapporteerde König (1892) over een geval van plantenschade door het vrijkomen van grote hoeveelheden ammoniak uit een sodafabriek bij de herwinning van het gas. De apparatuur bleek verre van lekvrij te zijn. Verder werd er melding gemaakt van schade aan vruchtbomen door ammoniak dat ontsnapte uit een ijsmachine [Kirchner, 1902], en van schade aan vruchten en groenten in koelruimten door de aanwezigheid van ammoniakgas uit de koelmachine [Haselhoff en Lindau, 1903], [Garber, 1935].

De eerste aanwijzingen voor schade aan planten als gevolg van ammoniak uit mest komen van Sorauer (1877). Hij bericht over onderzoek naar plantenschade in een broeikas, die vroeger gebruikt werd als paardenstal. Bij verwarming van de kas in de herfst bleek ammoniak vrij te komen uit de muren. Dit veroorzaakte de ziekte die zich uitte in het zwart worden van de bladrand en het ontstaan van zwarte vlekken op de bladeren bij planten als *Aucuba*, *Viburnum tinus*, *Prunus laurocerasus* en *Dracena*. Peters (1923) beschrijft schade aan sparren, vooral zichtbaar aan de kant van de sparren die gericht was naar een grote mestopslag. De zichtbare schade aan

planten en bomen naast mestopslagen en stallen zal later steeds vaker worden gerapporteerd [Bredemann, 1931], [Kühne, 1966], [Garber en Schürmann, 1971], [Erwert, 1977], [Hunger, 1978]. De relatie tussen blootstelling aan ammoniak en negatieve invloeden op planten werd ook in het laboratorium onderzocht. Garber (1932) geeft een uitgebreid overzicht van de tot dan toe uitgevoerde onderzoeken. De effecten uitten zich bij bladeren als grote, donkergroene waterige vlekken, die na verdere blootstelling aan ammoniak donkerder en uiteindelijk zwart werden (necrose). Naalden van bomen werden grijsbruin van kleur bij blootstelling, waarbij bijna altijd de gehele naald beschadigd werd. Grassen en granen vertoonden verkleuring naar roodbruin bij blootstelling. Andere delen van de plant, naast de bladeren, bleken minder gevoelig voor expositie aan ammoniak. Wel werd fruit en groente aangetast [NRC, 1979].

Een overzicht van de effecten van ammoniak zoals die nu bekend zijn is opgenomen in hoofdstuk 5.

4

Ammoniak als milieuprobleem

Het ammoniakprobleem zoals we dat nu kennen komt voort uit het verstoren van de stikstofcyclus door het toevoegen van extra reactieve stikstofverbindingen door het vastleggen van atmosferisch N_2 via industriële ammoniak- en kunstmestproductie en via de import van nutriënten in krachtvoer. Het teveel aan stikstof wordt niet meer effectief gebruikt en leidt tot vervuiling in plaats van nuttig gebruik. Het is danook belangrijk de stikstofcyclus te beschouwen alvorens het milieuprobleem, dat ontstaat door de verstoring van de cyclus, aan de orde komt. En hoe ontstaat de verstoring? We vervolgen met een korte schets van de ontwikkeling van de Nederlandse landbouw. De ontwikkeling van het mestgebruik en van de natuur krijgt in twee aparte paragrafen aandacht. In het laatste onderdeel van dit hoofdstuk komen ten slotte de facetten van het milieuprobleem in relatie tot ammoniak aan de orde.

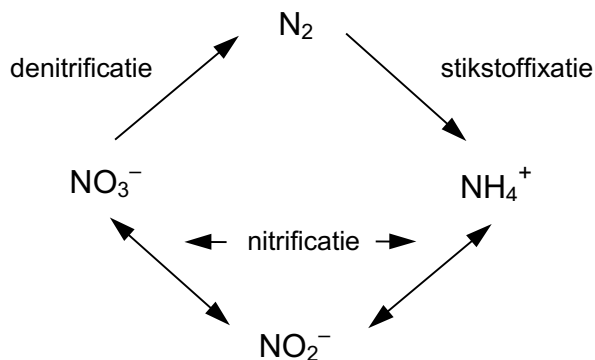
De stikstofcyclus

De stikstofcyclus bestaat uit de omzetting van verschillende vormen van stikstof in de biosfeer. Alle organismen hebben enige vorm van stikstof nodig om aminozuren en daarmee proteïne, nucleïnezuuren en, in het geval van bacteriën, celwandmateriaal, te maken. Toegang tot voldoende stikstof in bruikbare vorm is daarom een voorwaarde voor het leven op aarde. Na koolstof, waterstof en zuurstof is stikstof het meest voorkomende element in micro-organismen. Stikstof kan in verschillende chemische samenstellingen bestaan, zowel in geoxideerde als in gereduceerde vorm. In de atmosfeer komt het voornamelijk voor als di-stikstofgas (N_2). N_2 kan in een vorm worden omgezet die voor de biosfeer beschikbaar is bij onweer, waarbij door ontladingen NO_x wordt gevormd. Verder kunnen alleen bacteriën, biologisch gezien, atmosferisch stikstof vastleggen en omzetten in vormen geschikt voor metabolismen. Micro-organismen zijn de belangrijkste schakels van de stikstofcyclus in de biosfeer. Het concept van de stikstofcyclus is door Lohnis in 1913 als eerste naar voren gebracht. Hij onderscheidde proteïnen, amiden, ammoniak, stikstofdioxide en nitraten.

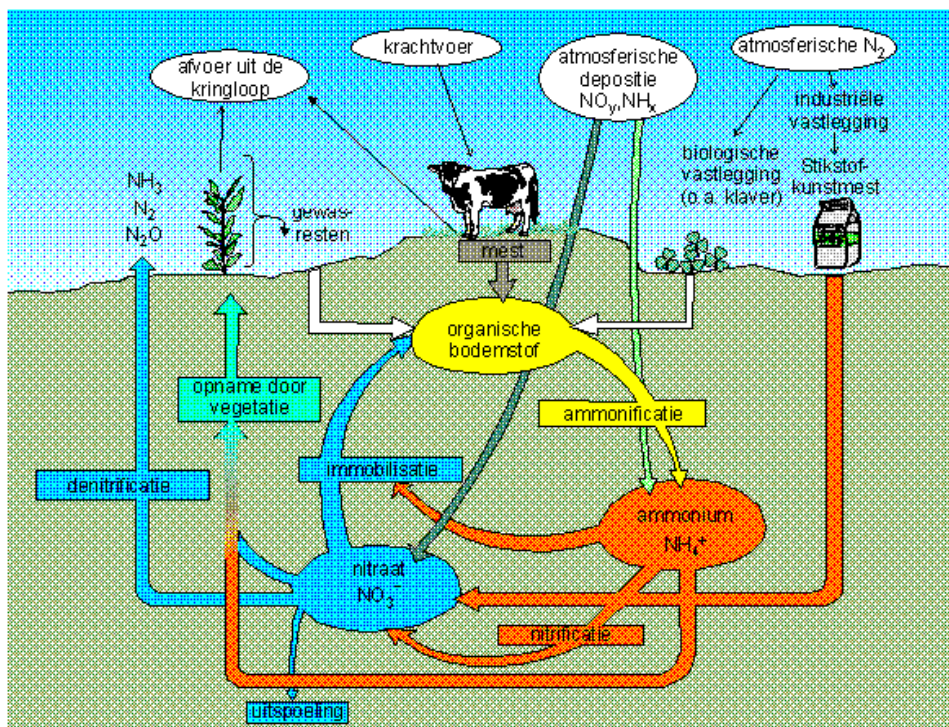
Figuur 4.1 geeft de globale stikstofcyclus met daarin de belangrijkste verliestermen en processen. De belangrijkste processen zijn *fixatie*, het vastleggen van atmosferisch stikstofgas door bacteriën, *denitrificatie*, het omzetten van nitraat in stikstof-

gas of di-stikstofoxide en *nitrificatie*, het omzetten van ammonium in nitriet of nitraat. De stap van stikstofgas naar ammonium (stikstoffixatie) en die van nitraat naar stikstofgas (denitrificatie) zijn onomkeerbaar, de nitrificatie is wel omkeerbaar.

Het vastleggen van stikstofgas in ammonium door bacteriën is de eerste stap in de stikstofcyclus. Hierdoor komt stikstof in een vorm waarin het beschikbaar is voor planten die het voor de groei nodig hebben. De Romeinen maakten reeds gebruik van dit proces om atmosferisch stikstofgas te gebruiken als stikstofverrijking van de bodem. Zij introduceerden het idee van krotatie. Dat managementsysteem wordt nog steeds in grote delen van de wereld toegepast. De Romeinen verbouwden elke vier jaar groenten en wisselden dat af met de teelt van gewassen die geen stikstofgas vastleggen maar de bodem verarmen. Door het verbouwen van stikstof-vastleggende groenten was het mogelijk eens in de zoveel jaar stikstof-consumerende gewassen te kweken. In 1880 werd door Hellriegel en Willfarth aangetoond dat groenten atmosferisch stikstofgas kunnen opnemen en dat dit geregeld wordt door bacteriën in de wortelknolletjes, de *Rhizobium* spp. Later werden nog veel meer bacteriën gevonden die dit proces regelen, behorende tot de soorten *Pseudomonadales*, *Eubacteriales* en *Actinomycetales*.



Dieren hebben toegang tot deze stikstof door het eten van planten. Via hun uitwerpselen brengen zij de stikstof terug naar de grond. Ook wanneer de planten afsterven wordt stikstof aan de grond teruggevoerd. In de grond wordt deze organische vorm van stikstof eerst omgezet in ammoniak, dan in nitriet en uiteindelijk in nitraat (nitrificatie). De bacteriën die deze omzetting verzorgen zijn de nitrificerende aerobe bacteriën, behorende tot soorten met het voorvoegsel *Nitroso-* (NH_4^+ naar NO_2^- : *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*) en *Nitro-* (NO_2^- naar NO_3^- : *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*). Zo is de stikstof in de bodem weer beschikbaar voor de planten, door opname via de wortels. Andere bacteriën zetten het nitraat om in N_2O en NO_2 (denitrificatie), gassen die worden opgenomen in de atmosfeer, waarmee de stikstofcyclus weer rond is. Denitrificatie is een reductie-reactie die wordt uitgevoerd door anaerobe bacteriën, zoals *Pseudomonas* spp., *Achromobacter* spp., *Paracoccus* spp., *Moraxella* spp., *Bacillus* spp., *Alcaligenes* spp., en



Figuur 4.1 De stikstofcyclus

Gluconobacter spp., alle in de bodem voorkomende bacteriën. Denitrificatie is de belangrijkste bron van verlies van stikstof uit de bodem; er zijn echter nog andere, minder belangrijke verliesposten, zoals verdamping, uitspoeling, niet-enzymatische reacties van salpeterig zuur met ammoniumzouten of aminozuren, en chemische decompositie van nitriet onder zure omstandigheden.

De natuurlijke stikstofcyclus vormt een evenwicht tussen atmosfeer, het leven op aarde en de bodem, waarbij het transport of de beschikbaarheid van stikstof afhangt van regionale omstandigheden als klimaat, grondsoort, vegetatie en dergelijke. Verstoring van de stikstofcyclus kan plaatshebben door het wegnemen of toevoegen van extra stikstofverbindingen op verschillende plaatsen in de keten, bijvoorbeeld door het verplaatsen van de ene regio naar de andere, zoals vroeger met de chilistikstof werd gedaan en nu met krachtvoer, of door het fabrieksmatig omzetten van de ene in de andere vorm zoals de productie van NH_3 uit N_2 . Het gevolg van de verandering in de cyclus is dat er verarming optreedt, of verrijking. In Nederland (en elders in de wereld) wordt ook extra stikstof geïntroduceerd door menselijk toedoen via de emissies van stikstofoxiden als gevolg van de verbranding van fossiele brandstoffen, waarbij N_2 en O_2 door de hoge temperaturen reageren tot stikstofoxideverbindingen. De belangrijkste bronnen zijn het verkeer, de industrie, de huishoudens en de raffinaderijen. De stikstofoxiden die hierbij ontstaan worden toegevoegd aan de stikstof-

cyclus. Dit heeft niet alleen lokaal, maar ook door het atmosferisch transport elders verrijking van de vegetatie en bodem met stikstof tot gevolg. Daar waar extra stikstof beschikbaar komt voor het verbouwen van gewassen introduceert dat geen probleem zolang er niet meer stikstof toegevoegd wordt dan er door het gewas wordt opgenomen. Wanneer sprake is van een overmatige toevoeging, komt de overmaat alsnog in het milieu terecht, bijvoorbeeld door uitspoeling naar het grondwater. In gebieden waar er een systeem en vegetatiesamenstelling is ontstaan dat zich heeft aangepast aan het stikstofarme milieu, ontstaan ook snel problemen door de extra toevoeging ervan. De stikstofverrijking zorgt voor het verdwijnen of verdringen van de stikstofarme soorten door snel groeiende soorten die veel stikstof kunnen verwerken (zie hoofdstuk 5).

Door verschillende omstandigheden en door de aard van ammoniak, is de landbouw de grootste bron van stikstofverrijking in Nederland. In de volgende paragrafen wordt aangegeven hoe de landbouwproblematiek is verschoven van een tekort aan stikstof naar een teveel en als zodanig naar een nieuw milieuprobleem.

De ontwikkeling van de landbouw tot de Tweede Wereldoorlog

De ontwikkeling van de landbouw heeft een sterke relatie met de ontwikkelingen van ammoniak als milieuprobleem. De landbouw vormt de voornaamste bron van ammoniak. In de ontwikkeling van de landbouw zijn verschillende factoren van belang. Oorlogen, vrij-handelsverdragen en andere marktmechanismen, de overheid en de bevolkingsgroei spelen een grote rol. Medebepalend is ook de ontwikkeling van de landbouwwetenschappen geweest. Het overzicht in deze paragraaf van de ontwikkeling van de Nederlandse landbouw is voornamelijk ontleend aan 'Geschiedenis van den Nederlandschen landbouw 1795–1940', uitgegeven door Sneller et al. (1943). Recentelijk is ook een boek van Lucas Reijnders, 'Het boerenbedrijf in de lage landen', verschenen waarin de achtergronden van de mestproblematiek in zijn algemeenheid worden geschetst.

Omstreeks 5000 voor Christus vindt men in ons land, in de buurt van Esloo en Stein in Midden-Limburg, de eerste landbouwers met een vaste woonplaats; mensen die niet meer van kamp naar kamp trokken, maar zich ergens permanent hadden gevestigd. Zij waren de eersten in Nederland die de natuur naar hun hand zetten en dus niet meer alleen afhankelijk waren van wat ze vonden. Zij zaaiden koren dat na een half jaar werd geoogst. Uit archeologisch onderzoek nabij Esloo en Stein blijkt dat hier ongeveer vijf grote boerderijen hebben gestaan, die tot zo'n 15 à 20 boerderijen moeten zijn uitgegroeid gedurende het 400-jarige bestaan van deze enclave. De vondsten lieten zien dat zij over tarwe(zaad) beschikten, maar ook dat zij koeien, varkens, geiten en schapen moeten hebben gehouden. Van voedselverzamelaar werd de mens voedselproducent, waardoor er meer voedsel beschikbaar kwam en de bevolking kon toenemen. Men ging dieren temmen en fokken en de een deed dat beter dan de ander. Zo ontstond de 'gelaagde samenleving'. Het zou te ver gaan om hier zeven millennia landbouwgeschiedenis te beschrijven. De belangrijkste ontwikkelingen voor de ammoniakproblematiek dateren van de laatste vijftig jaar, maar de

eerste echte groei van de landbouw en de veredeling van het landbouwkundige landgebruik dateert van de tijd dat Nederland bezet werd door de Fransen.

Eind 18de eeuw behoorde de landbouw nog niet tot de belangrijkste industrieën van Nederland. Deze bestonden voornamelijk uit het 'handelsverkeer der stapelmarkt' (de verkeers- of veredelingsindustrie), de wolnijverheid en de zeevisserij. Holland was tot 1813 bezet door Napoleon. Door deze bezetting en door de isolatie van Engeland werden zowel Nederland als ook Engeland sterk afhankelijk van de eigen landbouw. Dit heeft in Engeland gezorgd voor een grote impuls in de ontwikkeling van het (toegepaste) landbouwonderzoek. Engeland was toen het land van de empirische wijsbegeerte en de proefondervindelijke natuurkunde, waar de wetenschap zich voornamelijk richtte op praktische toepassingen. De uitvinding van nieuwe werktuigen, zoals de automatische zaaimachine van Jethro Tull, en de betere kennis van de natuurprocessen in de agrarische sector kwamen voort uit de praktijkgeoriënteerde Engelse wetenschap. Illustraties van de praktisch ingestelde Engelsen zijn bijvoorbeeld het werk van John Woodward, 'Some thoughts and experiments concerning vegetation', uit 1699 waarin hij met experimenten de tot dan toe heersende gedachten, door Lord Bacon en van Helmont verwoord, weerlegt dat planten alleen water nodig hebben voor hun groei en dat de aarde slechts als ondersteuning tegen het omwaaien en als bescherming tegen bevriezing of oververhitting zou dienen.

Naast de wetenschappelijke ontwikkelingen en de zelfvoorziening speelden nog andere factoren een rol die bevorderlijk waren voor de groei van de landbouw. Belangrijk waren bijvoorbeeld de agrarisch-rechtelijke hervormingen. De uit de middeleeuwen stammende 'veld-organisatie', gekenmerkt door gemeenschappelijk bezit van de weide-, bos- en heidegronden, ging over naar een sterke individualisering: verkaveling. Dit ging wel gepaard met productieverhoging. Nederland was in die dagen op het gebied van de landbouwwetenschap vooral volgend. Men was hier gaarne bereid om nieuwe vindingen uit Engeland, Frankrijk en Duitsland te testen en eventueel over te nemen, qua ontwikkeling was Nederland echter passief. Ook de verandering in de Nederlandse economie heeft een rol gespeeld in de ontwikkeling van de nijverheid, te weten de wolwinning en landbouw.

Wanneer we de ontwikkeling in het begin van de negentiende eeuw in Nederland beschouwen moet een duidelijk onderscheid worden gemaakt tussen de noordelijke en zuidelijke provincies. Tussen die twee gebieden bestond niet alleen een fysisch en landbouwkundig, maar ook een sociaal en cultureel verschil. In het zuidelijk gedeelte werd het bezit gekenmerkt door de veld-organisatie, waar slechts moeizaam via de ruilverkaveling verandering in kon worden gebracht. Veel belangrijker in deze streek was het probleem van de mestvoorziening. Het vee diende voor de mestvoorziening, meer nog dan voor de productie van melk en vlees. Het vee werd de gehele dag op stal gehouden, of daar gedurende een deel van de dag naartoe gedreven. De mest werd met plaggen vermengd en naast de schuur opgeslagen. In Drenthe bestond een ander systeem. Daar werden schapen overdag op de heide geweid en 's nachts op het bouwland gebracht om dat te bemesten. Nu en dan werden ook koeien op het bouwland gebracht. Deze vorm van bemesting werd voor de roggeteelt ge-

bruikt. De rogge diende als voedsel voor de burgers, maar ook als stalvoeding voor het vee.

Met de verhoogde belangstelling voor de landbouw werd ook de behoefte aan ontginning van arme gronden groter. In 1778 was reeds vanuit Engeland kennis gekomen om dorre zandgronden, zonder mest, door beplanting met Schotse dennen tot geschikt bouwland te maken. De dennen werden na verloop van tijd gedund, en *“als op het laatst de hoge boomen tot schade staan, worden ook deze gerooid, en dan is de grond geschikt voor den landbouw”*, zo schreef Gijsbert Karel van Hogendorp in 1813. Een andere methode was het graven van een sloot om een stuk arme zandgrond, waarbij de afgegraven grond gebruikt werd voor het aanleggen van een beschermende wal. De zo gevormde kunstweide werd na verloop van tijd omgezet in bouwland. Dit bouwland werd beplant met haver of knollen, die weer dienden als veevoer dat vervolgens werd omgezet in onmisbare mest. Ook voerde men uit de steden straatvuil aan met daarin menselijke uitwerpselen. Met name in de veenkolonien verrichtte die compost wonderen. De ontginning werd aangemoedigd met ‘belastingsvrijdommen’ door een speciale wet van koning Lodewijk.

In Noord-Nederland bestaat de bodem grotendeels uit vruchtbare klei en is de waterstand van dien aard dat de grond uitermate geschikt is voor bouwland (graan, aardappelen) of grasland. De klei- en (drooggelegde) veengronden liggen in polders, met kaden omsloten voor de waterbeheersing. De landerijen waren reeds individueel bezit. Zuivel, zoals boter en kaas, werd geproduceerd om in de steden te verkopen. Er was ook sprake van export naar het buitenland. Holland leek sterk op deze noordelijke provincies en exporteerde voornamelijk kaas. Het Westland kende toen reeds de tuinbouw die wegens de nabijheid van de haven van Rotterdam gericht was op export over zee, voornamelijk naar Engeland.

De eerste helft van de 19de eeuw kenmerkt zich als de tijd der individualisering, met toenemende en wisselende welvaart. Nederland bestond voor een derde uit woeste gronden: *“steriele gronden waren de diluviale zanden in het Oosten en Zuiden des lands, de duinstreken en de hoge venen”*. De bevolking, vooral in Brabant was zeer arm. De eerste aanval op deze gronden werd ingezet met de aanplant van dennen, zoals hierboven geschetst. Het is de tijd waaruit de vinding van de kunstmest is voortgekomen, door het werk van onder anderen Justus von Liebig. De introductie ervan, eerst in de vorm van guano, de verdroogde vogelmest die op de rotseilanden in de Stille Oceaan werd gewonnen, maakte het mogelijk vee te houden om andere redenen dan voor de mest. De gronden konden beter worden benut en op ieder moment op kracht worden gebracht. De handel kreeg nieuwe impulsen door het heropenen van de zeeën, het vrije handelsverkeer, de beperking van de overheidsbemoeienis en de ontwikkeling van het transport. Deze factoren zorgden ervoor dat de landbouw na 1850 in een zeer welvarende periode terechtkwam. De veestapel nam fors toe en meer en meer akkers werden bewerkt. Landwinning werd niet alleen toegepast door bemesting van de hogere zandgronden, maar tevens door de drooglegging van gebieden zoals bijvoorbeeld de Zuidplas en de Haarlemmermeer. Groningen was de rijkste landbouwprovincie met de teelt van graan en koolzaad. Er was hier voor het eerst sprake van mechanisering van de landbouw. Er werden werktui-

gen, zoals de zaaimachine, uit Engeland geïmporteerd en later nagebouwd. Er werden veel landbouwproducten uitgevoerd naar Engeland, België en Duitsland.

Eind 19de eeuw neemt de Nederlandse welvaart af. Hiervoor zijn enkele redenen te noemen, zoals de ontwikkeling van de chemische industrie, waardoor producten uit andere dan landbouwgrondstoffen gemaakt konden gaan worden. En de invoering van invoerrechten door Engeland en Duitsland betekende een aanslag op de Nederlandse export. Ook diende zich concurrentie aan op het gebied van bijvoorbeeld de tabak, die veel goedkoper uit tropische streken kon worden ingevoerd dan in Nederland geteeld. Dit gold eveneens voor de grootschalige verbouwing van graan in Amerika, dat op de Europese markt werd verhandeld tegen sterk concurrerende prijzen. Ook Rusland kwam, na 1880, met grote hoeveelheden graan op de markt, gevolgd door Argentinië in 1890. Prijzen daalden en het verbouwen van graan was niet meer rendabel. Vluchten in de veeteelt loonde niet, waardoor een algemene malaise in de landbouw ontstond. Pas na 1895 trad er verbetering op in de toestand van de landbouw, als gevolg van overheidsbemoeienis, van eigen werkzaamheid, maar vooral als gevolg van de algemene economische gesteldheid. Nederland koos voor oriëntering op de buitenlandse markten. Graanteelt werd vervangen door het verbouwen van aardappelen en suikerbieten. Ook in de weidegebieden begon een revolutionaire verandering. De landbouw werd voor een belangrijk gedeelte veredelingsindustrie. De varkensmesterij en de kippenhouderij werden zogenoemde ‘trafiekbedrijven’, de aan- en afvoer werd gebonden aan de handel en aan de markt. De zuivelindustrie werd gestimuleerd door de boter- en melkfabrieken. De uitvoer van boter en kaas groeide. De grootte van de zuivelfabrieken werd bepaald door de aanvoer van verse melk, die weer afhankelijk was van transportmogelijkheden over water en later met de auto over land. De verbetering van de verkeersmiddelen leidde tot de ontsluiting van de oostelijke en zuidelijke streken en toegang tot de openmarkteconomie. Ook hier begon dit met de verplaatsing van boterbereiding van de boerderij naar de fabriek. Zo ontstonden de gemengde bedrijven. De akkerbouw werd nu ondersteunend voor de veeteelt (veevoeding), in plaats van andersom zoals het vroeger was: het houden van vee voor de mest.

Mestgebruik in heden en verleden

In de oudheid was al bekend dat meststoffen belangrijk zijn voor de landbouw. Boeren hebben eeuwenlang mest gebruikt voor het tegengaan van verarming van de bodem van bouwland. Al in 2700 v. Chr. waren er volkeren die bomen kapten en het loof en de takken verbrandden om de nutriënten aan de aarde terug te geven. Na uitputting van het gekapte stuk land werd een nieuw stuk oerwoud gekapt. Op het verlaten land hield men vee dat nieuwe boomgroei voorkwam waardoor lage vegetatie zich kon ontwikkelen, zoals vlinderbloemigen die, tezamen met de uitwerpselen van het vee, zorgden voor bemesting. Deze vorm van landbouw wordt in vele streken op aarde nog steeds toegepast. Traditie en empirische ervaring leidden tot het gebruik van organische meststoffen zoals stalmest, schapenmest, afvalproducten van het huishouden, dierlijk en plantaardig afval, afval van wol en

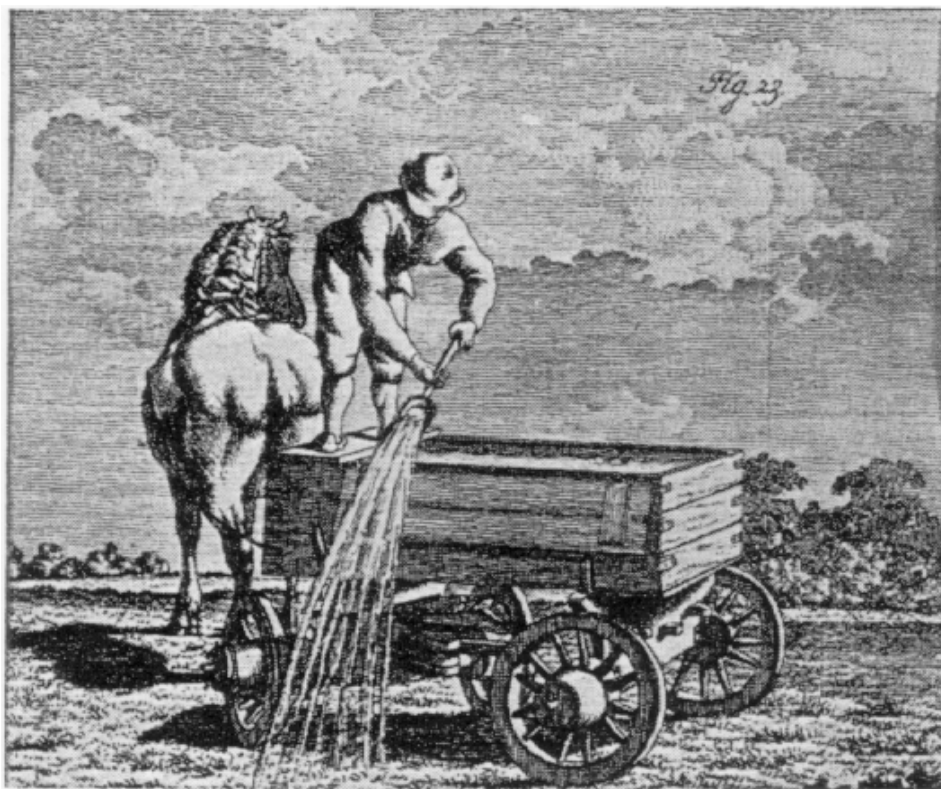
haar, repen leer, organisch afval van bijvoorbeeld zeepfabricage en suikerkoken, en fossiele mest zoals kalk (gebluste en ongebluste), krijt, marmer en zeeschelpen [Snelders, 1984]. Maar van de chemische en biologische werking van deze stoffen had men geen idee.

In Vlaanderen, Brabant en Holland ontstond een levendige handel in deze meststoffen. Ze werden over water vervoerd: mestschepen met stratendrek, stadsbeer, houtas, turf as en schelpen. Ook uit andere gewesten ontstaan mestimporten. Zo wordt in Brabant in de achttiende eeuw gebruik gemaakt van 'Hollandse as' en importeert men in Vlaanderen turf as, afval uit de olie-industrie en stadsvuil uit de Noordelijke Nederlanden. Een bijkomend voordeel was dat de steden relatief schoon waren. In Amsterdam moest vuil al vanaf 1475 in vuilnisvaten worden gedaan om als meststof verkocht te kunnen worden. Met de opbrengst werden weeshuizen en de verhoging van stadswallen gefinancierd [Reijnders, 1997]. In de 17de eeuw werd voor de teelt van tabaksplanten hoogwaardige mest gebruikt, zoals duivenmest, die in Friesland werd verzameld. Later, toen de tabaksteelt fors uitbreidde, importeerde men zelfs mest uit het buitenland. Een bekend bemestingssysteem is dat van de schapenteelt op de heide. Het onbruikbare veenbouwland met heide werd schapenweide. De schapen vraten het gras, de heide en de boomopslag. De heide werd geplagd en naar de boerderij gebracht, waarop de schapen 's avonds in de schaapskooi hun mest deponeerden. De mest werd met de plaggen vermengd op de voormalige veeweiden in het bos aangebracht.

Voor de normale landbouw werd de bodemvruchtbaarheid in stand gehouden of bevorderd door het houden van vee (gemengde bedrijven), heideplaggen, gewasrotaties en telen van klaver ten behoeve van de binding van atmosferische stikstof.

In de 19de eeuw neemt de gewasopbrengst op de Oost-Nederlandse zandgronden sterk toe als gevolg van de uitbreiding van de veestapel en de daardoor geproduceerde mest. Verder wordt alles wat bemestingswaarde heeft toegepast: stedelijke afval, vis- en beendermeel, afval van gasfabrieken, zoals gaskalk en gaswater, afval van de kaarsenproductie, terpaarde en guano. Ook in Brabant wordt de veestapel sterk uitgebreid en importeert men meststoffen als guano en 'Maastrichtse as'. Mest is zeer belangrijk, getuige de beschrijving hoezeer de aandacht van de Brabantse boer en zijn gezin uitging naar "*zijn en Heer God*", de mest [Bieleman, 1996].

Er bestonden ook zogenaamde salpeterplantages waar men optimale condities aanlegde om stikstofhoudende afvalproducten gemengd met aarde door bacteriën te laten nitrificeren om salpeteraarde te maken. In Pruisen werd omstreeks 1748 bevel gegeven om in elke plaats of dorp zulke 'Salpeterwände en -schuppen' te onderhouden [de Ruijter de Wildt, 1906]. Stalmest is van origine het middel geweest om de bodemvruchtbaarheid op peil te houden en gewasproductie te bevorderen. Stalmest stond in hoog aanzien, getuige de uitspraak: "*de mesthoop is de goudmijn voor de landbouwhuishoudkunde*" [Kolenbrander en de la Lande Cremer, 1967]. Dat de meningen hierover nogal uiteen liepen wordt bevestigd door het gebruik van stalmest op de Groningse klei omstreeks 1800, waar men "*sloten en putten er mede aanvulde om dien onnutten ballast op te ruimen*". Ook in vroegere tijden werd mest niet overal in dezelfde mate gewaardeerd. Omstreeks 1574 werd in het noordelijke zeeklei-



Figuur 4.2 De Zuid-Hollandse gierbak (circa 1800)

gebied de mest gebruikt als brandstof, om er laagten in het land mee op te vullen en er wegen mee op te hogen: “*Dat sij anders niet wisten, waer sij de solden laten*” [Bieleman, 1996].

Tot 1800 werd mest alleen aangewend op bouwland. De eerste berichten over bemesting van grasland zijn van het begin van de 19de eeuw; meldingen van gier op grasland pas van na 1860. Daarvóór werd of de gier niet afzonderlijk bewaard in de stalperiode of alleen naar het bouwland gebracht. Bemesting van grasland vond men niet nodig. Grasland werd in tegenstelling tot bouwland zeer extensief gebruikt, veelal als gemeenschappelijke weide. Het vee daarop zorgde voor voldoende bemesting.

Kunstmest is op den duur geïntroduceerd om zelf te kunnen bepalen welke nutriënten waar en in welke hoeveelheden voor het bevorderen van de gewassen moesten worden toegevoegd. In de middeleeuwen werd ongeveer 800 kg graan per ha geproduceerd. Ongeveer 200 kg hiervan was nodig als zaad voor het volgende jaar. De helft van de overblijvende 600 kg gebruikte men als voer voor de dieren en de productie van bier. De rest was net voldoende om degenen die het land bewerkten te voeden [de Wit, 1972]. In de eeuwen daarna werd het mogelijk de productie te ver-

hogen tot 2000 kg door toepassing van een systeem waarbij de teelt van gewassen voor de voeding werden afgewisseld met de teelt van klaver, gras en andere gewassen die dienden als voer voor de dieren. Alle mest werd zeer zorgvuldig bewaard en aangevuld met de afvalresten en menselijke uitwerpselen uit de steden. Door toepassing van kunstmest ligt de huidige productie van graan op zo'n 5000–6000 kg per ha, overigens mede dankzij de kweek van hoogproductieve rassen.

Dat mest steeds als zeer waardevol werd beschouwd moge blijken uit diverse publicaties, zoals het 'Handboek voor de vaderlandsche landhuishoudkunde' van C.A. Bergsma uit 1841 of het boekje 'Gierkelders en mestvaalten' van H.J. van Houten uit 1938 en 'Stalmest en gier: waarde en mogelijkheden' van G.J. Kolenbrander en L.C.N. de la Lande Cremer uit 1967. Bergsma (1841) geeft in het hoofdstuk *over den plantenbouw in het algemeen* op een praktische manier inzicht in de voedingsstoffen voor planten, de beschikbare mestsoorten en de conservering en toepassing van mestsoorten. Over de voeding der planten schrijft hij bijvoorbeeld: *"Het water, het koolzuur en de ammoniak zijn de zelfstandigheden, welke men als tot voedsel bestemd moet beschouwen en waarvan de plantaardige stoffen gevormd worden. Hierbij komen dan nog de oplosbare zouten, welke in den grond voorhanden zijn en waarvan sommige als voor ontwikkeling der planten volstrekt noodzakelijk kunnen geacht worden. (...) Het ammoniak komt in sommige bronnen voor en is ook een bestanddeel van sommige rotssoorten; maar vooral komt in aanmerking, dat men de ammoniak in het regenwater vindt, zoodat het daarin uit den dampkring wordt opgenomen en aan den bodem medegedeeld; de dampkring ontvangt bestendig eene belangrijke hoeveelheid ammoniak, door de ontbinding van bewerkte stoffen."* Over de mest schrijft hij: *"Na de bewerking van de grond is er niets, waardoor de landman meer den plantengroei bevordert, dan door de mestspeciën. (...) Het is vooral van de vermeerdering der mestspeciën, dat men alle verbetering en uitbreiding van den landbouw moet verwachten. Door daartoe alles te verzamelen; door te zorgen, dat er niets, hetwelk nuttig kan zijn, verloren gaat, en door het doelmatig aan te wenden, zal men in het algemeen meer grond kunnen bewerken en ook van denzelfden meerdere voortbrengselen verkrijgen. Men moet het zien, om het te kunnen gelooven, hoe onachtzaam velen te werk gaan bij de verzameling en de bewaring der mestspeciën. Mogt men weldra hiertoe meerdere zorg aanwenden, dan ook zal de landbouw meer voordeel verschaffen."* Vervolgens beschrijft hij de verschillende mestspeciën, zoals de uitwerpselen van dieren (runderen, schapen, paarden, varkens, hoenders, duiven) en mensen (beer), de dode dieren inclusief vissen, meikevers (*"de meikevers komen somtijds in zoo groote hoeveelheden voor, dat zij, na in kokend water gedood te zijn, met nut tot bemesting kunnen gebruikt worden"*), vlees, bloed, ingewanden, beenderen, hoornen, hoeven, haren, wol, veren, leer, planten en alles wat van de planten komt, lijn- en raapkoeken, grondsoorten, kalk, zeepzieders-as, gips, gebrande of geroosterde klei, keukenzout, zwavelzure potasch, soda en ammoniak, salpeter en verbindingen van salpeterzuur met potasch, soda, ammoniak of kalk, potasch, soda, as (van hout, turf en steenkool), roet, zouten die kalk, bitteraarde, aluinaarde, potasch, soda of ammoniak bevatten, straatvuil, stadsbagger, en mengsels van deze stoffen. Het belang van goede conditionering en toepassing

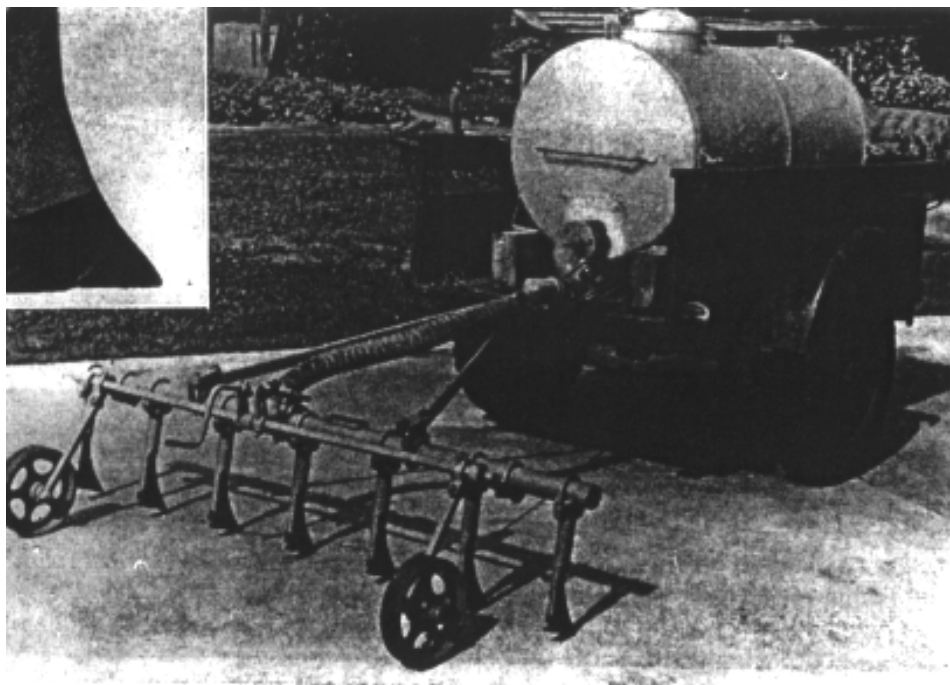
van mest wordt door Bergsma benadrukt in de paragraaf over het verzamelen en bewaren van de mestspeciën. *“Het verzamelen en bewaren der mestspeciën is van veel belang, omdat men, door iets in dezen te verzuimen, veel verwaarlozen kan en de waarde der mestspeciën, door eene slechte verzorging veel vermindert. Alle vlugge en oplosbare deelen der mestspeciën zijn voor de plantengroei van veel belang, maar het is daarom niet altijd even gemakkelijk, het verlies daarvan te voorkomen: hiertoe worden bijzondere inrigtingen en veel zorg vereischt. (...) De mestvaalt en de vloeistoffen, welke daaruit vloeijen, worden meestal met te weinig zorg behandeld, want niet zelden ziet men eene mestvaalt aan zon, regen en wind blootgesteld, en zoodanig geplaatst, dat alle vloeistoffen, welke daarvan afloopen, in slooten en vaarten gaan en als geheel verloren kunnen geacht worden. De eerste verbetering is een gierbak, waarin alle vloeistoffen kunnen verzameld worden. (...) Het beste van alles zal zijn, de mest in eene geheel geslotene schuur met gemetselden vloer en wanden te brengen en daar te bewaren, totdat zij naar het veld gebragt worden. Een gierput mag daarbij niet ontbreken. (...) Met zoodanige inrigting zal er weinig van hetgeen nuttig kan gebruikt worden, verloren gaan. (...) De aanwending van de mestspeciën is verschillend naar derzelver bestemming. Eene mestspecie, welke geheel of grootendeels uit oplosbare of vluchtige bestanddeelen bestaat, moet men niet opbrengen wanneer men daarvan een dadelijken invloed mag verwachten. (...) Het is dus van belang, de mest zoodra mogelijk uit te strooijen, maar ook alzoo moet zij niet langer blijven liggen dan noodig is; hoe eerder dezelve vlak ondergeploegd is, zoo veel te minder gaat er van verloren, want bij de uitdrooging zal de dampkring vele vlugge deelen in zich opnemen, welke ten nutte der planten konden strekken, als de mest ondergeploegd was.”* Het is duidelijk dat Bergsma in 1841 ruim voldoende inzicht had voor het bedrijven van de goede landbouwpraktijk.

Van Houten (1938) gaat vooral in op de mogelijkheden tot verbetering van landbouwgebouwen voor het beperken van stikstofverliezen: de gier moet in een luchtdichte kelder bewaard worden om de bemestingwaarde te behouden. *“Wat hebt gij eraan om een behoorlijke hoeveelheid stalmest op uw land te brengen, als de stikstofvoeding er voor een groot deel uit verdwenen is? Vooral de gier, overigens het meest rijk aan stikstofverbindingen, welke gemakkelijk door de planten opgenomen wordt, verliest door een verkeerde bewaring een zeer groot percentage der stikstof. Ieder kent de ammoniakgeur, welke uit de gier opstijgt. Welnu, ammoniak is een stikstofverbinding, die in de lucht verdwijnt, als dit niet wordt tegengegaan. In gier aanwezige stikstofverbindingen worden gemakkelijk ontleed in ammoniak, koolzuur en water, waarvan de eerste twee producten vluchtig zijn. (...) ... bij den bouw van gierkelders, daar deze juist zóó ingericht moeten zijn, dat de ontsnapping der stikstof belet wordt.”* Stond dit een eeuw geleden ook al niet op schrift?

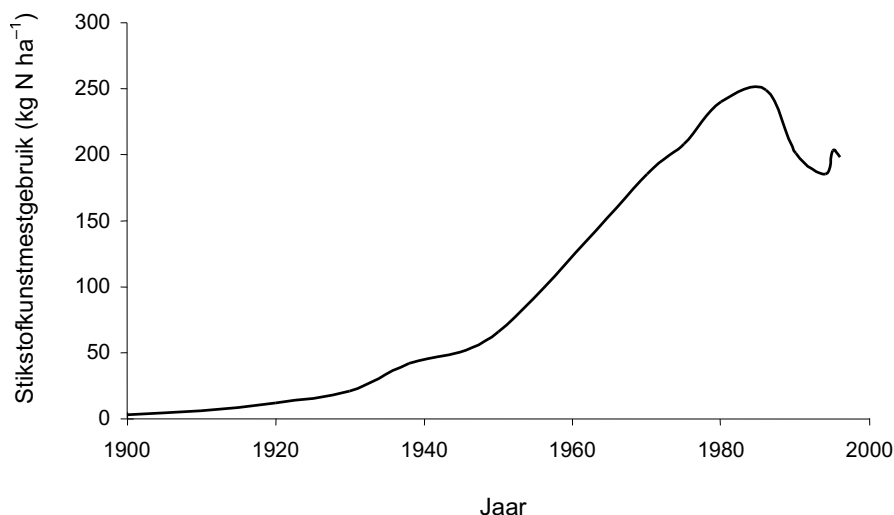
Het boek van Kolenbrander en de la Lande Cremer (1967) geeft verschillende adviezen om de verliezen uit de mest te beperken en de kostbare nutriënten zoveel mogelijk ten goede te laten komen aan de gewasproductie. Bijvoorbeeld over het tijdstip van aanwending van de mest in het veld op bouw- en grasland geven de auteurs het advies daarvoor voorjaar en de zomer te kiezen, omdat dan de stikstofbenutting optimaal is. Ook stellen zij dat het goed is te bemesten bij milde tempera-

turen en vóórdat regen wordt verwacht. Zij benadrukken ook het onderwerken van mest en laten zien dat de stikstofbenutting optimaal is wanneer de mest direct na aanwending wordt ondergewerkt en dat de benutting een functie is van de tijd tussen aanwending en het onderploegen. In het boek is een gieronderbrenger afgebeeld die op grote schaal werd toegepast in Denemarken. In Engeland waren dit soort machines aan het einde van de 18de eeuw reeds in gebruik.

Tot het begin van de 20ste eeuw gold de beschikbare stalmest als beperkende factor voor de agrarische productie. Vooral op de arme zandgronden was het oppervlak akkerland dat een boer met succes kon bebouwen afhankelijk van de beschikbare hoeveelheid mest en daarmee van de omvang van de veestapel. Het was dus noodzakelijk een gemengd bedrijf te hebben, waarbij een groot deel van de plantaardige productie als veevoer diende. Na de Eerste Wereldoorlog veranderde dit systeem door de beschikbaarheid van kunstmest, en later ook krachtvoer. De door de voedselschaarste op gang gekomen stikstofbemesting van grasland was de belangrijkste achtergrond van de stijging van het stikstofkunstmestverbruik. In 1950 bedroeg de stikstofbemesting met kunstmest 67 kg/ha, in 1975 ongeveer 200 kg/ha en in 1996 was dit 250 kg/ha (zie figuur 4.4). Het gemengde bedrijf bleef weliswaar bestaan, maar de dierlijke en plantaardige productie werden minder afhankelijk van elkaar. Na 1960 is deze afhankelijkheid op bedrijfsniveau veelal verbroken. Het



*Figuur 4.3 Gieronderbrenger
Overgenomen uit [Kolenbrander en de la Lande Cremer, 1967]*



Figuur 4.4 Kunstmestgebruik in Nederland tussen 1900 en 1997

voer voor de dieren wordt vooral gemaakt uit geïmporteerde grondstoffen, zodat ook op regionale en landelijke schaal de relatie tussen dierlijke en plantaardige producten wordt verzwakt. Het krachtvoerconsumptie nam tussen 1954 en 1975 met bijna een factor 4 toe tot 10920 kton, en werd voor 80% geïmporteerd [Van der Molen en Douw, 1978]. De prijs van krachtvoer is relatief laag ten opzichte van bijvoorbeeld de melk- of vleesprijs.

De landbouwproductie is in de 19de eeuw gegroeid voornamelijk door toepassing van *land-saving* technieken. Vanaf de jaren 1950 kwam het accent te liggen op *la-bour-saving* technologieën. Samen met de stijgende grondprijzen bracht dit in enkele jaren tijd een ongekend proces van mechanisering en schaalvergroting op gang [Bieleman, 1996]. De Rotterdamse haven lag relatief dichtbij en grootschalige invoer van krachtvoer was mogelijk en goedkoop, waardoor de veestapel sterk kon uitbreiden. De veestapel groeide, maar de hoeveelheid achterblijvende mest eveneens. Dit werd niet als een probleem gezien: 'Krachtvoer is kunstmest'. In de jaren zeventig begint als gevolg hiervan een mestoverschot te ontstaan in de intensieve gebieden, als gevolg van de grootschalige toepassing van kunstmest en de import van krachtvoer. In 1970 bedroeg de aanvoer van stikstof 332 kg/ha, terwijl de afvoer 165 kg/ha was en er dus een overschot resteerde van 167 kg/ha. Aanvoer, afvoer en overschot bleven groeien tot in 1986 toen ze respectievelijk 508, 243 en 265 kg/ha bedroegen. Daarna trad een daling in. In 1996 was het overschot met 8% afgenomen tot 240 kg/ha [CBS, 1997].

Reeds in vroege tijden werd ervoor gepleit om de nutriënten in de mest te bewaren en ten goede te laten komen aan de gewasproductie. Er kan geen sprake zijn van een milieuprobleem wanneer er te weinig of juist voldoende nutriënten worden toegevoegd aan de bodem om optimale productie van gewassen te waarborgen zonder

verlies van de nutriënten. Het huidige mestoverschot is nog ver van deze situatie verwijderd. Een groot deel van de mest wordt nu als afval beschouwd, in plaats van als een waardevol product dat de voedselproductie ten goede kan komen.

Natuurontwikkeling in Nederland

De grootste aanleiding om ammoniak als milieuprobleem te beschouwen komt voort uit de belasting van de terrestrische en aquatische natuur en van het grondwater (zie hoofdstuk 5). Het begrip natuur in het huidige Nederland levert de nodige discussie op. Is de natuur in Nederland nog echt natuur of is het een door de mens aangelegde en beheerde tuin? Indien wij de natuur ongemoeid zouden laten, zou Nederland, met uitzondering van de hoogvenen en de bodems met een zure laag, bedekt zijn met bos. Ons land was danook een dicht bos van loofbomen toen de hunebedbouwers binnentrokken. Zij begonnen met het ontginnen daarvan om landbouw te bedrijven. In het bronzen tijdperk, dat 1500 jaar v. Chr. begint, beschikte men over meer geavanceerd instrumentarium en dat versnelde de ontginning. De heidevelden breidden zich uit. Er ontstond een meer open landschap op de droge gronden en het weiden van vee nam toe. Met de komst van de Romeinen kwamen de eerste grote boerderijen, in het zuiden van het land. Boven de Rijn kwamen ze niet, daar viel te weinig te halen. De Romeinen kaptten grootschalig hout voor de bouw van schepen. Na de terugtocht van de Romeinen, 270 na Chr., trokken de Saksen en Franken ons land binnen. De droge gronden werden geleidelijk aan opnieuw ontgonnen en het bos verdween als sneeuw voor de zon om plaats te maken voor akkers en heiden. Toen ontstonden ook gemeenschappelijke vaste woonkernen met daaromheen akkers.

In de middeleeuwen was er nog slechts een klein oppervlak cultuurgrond en bestond de rest van het landschap uit bossen en wilde gronden. De bossen waren niet zozeer van belang voor de houtwinning als wel voor de jacht. Verder gebruikten de boeren de bossen voor het vetmesten van hun varkens. Ze dreven de dieren het bos in om daar voedsel te zoeken. Echter, de varkens vernielden het onderbos dat bescherming bood aan het wild, waardoor het evenwicht tussen wildstand en bos verschoof. Dit heeft op den duur tot vernietiging van bossen geleid. Daarom is het recht van de boeren om varkens in bossen te drijven al snel beperkt [Slicher van Bath, 1960].

Pas zeer veel later werden de bossen belangrijk voor de brandstof- en houtvoorziening. De sterke bevolkingsgroei in de 13de eeuw leidde tot een toenemende behoefte aan hout. De wilde gronden werden gebruikt voor het weiden van het vee en voor het steken van plaggen ten behoeve van de bemesting. Eerst was het beslag op deze gronden nog gering, maar na de sterke bevolkingsaanwas moest het gebruik worden beperkt. De bevolkingsgroei noopte tevens tot ontginning van nieuwe gebieden, vooral de laagveengebieden zoals de Wouden in Friesland en Groningen, het Land van Vollenhove in Overijssel en de grote kommen tussen de rivierbeddingen in West-Utrecht en Holland. Ook werden dijken aangelegd om het land te beveiligen. De bedijking had tot gevolg dat ook het rivieroeverbos kon worden ontgonnen tot

bouwland en weiden. De ontginning van de laagveengebieden vond plaats door het graven van evenwijdige sloten op regelmatige afstand van elkaar om de ontwatering en grondwaterverlaging te bewerkstelligen. De ontginning was in 1200 in Utrecht in volle gang; vóór 1200 moet daar vrijwel alle resterende oerwildernis zijn verdreven.

De bossen waren aan het eind van de middeleeuwen geslonken tot het minimum dat voor de jacht op herten, reeën, konijnen en wilde zwijnen aanvaardbaar was. Hout was er nauwelijks meer, behalve in de oostelijke gebieden, waar het door boeren werd geteeld in hoeveelheden die zij zelf nodig hadden. In de 15de eeuw was de vraag naar hout voor de groeiende steden en de scheepvaart tot zo grote hoogte gestegen dat er hout moest worden geïmporteerd. De behoefte aan hout voor scheepsmasten leidde in 1514 tot de aanplant van een grove-dennenbos, het Mastbos te Breda. Naar Frans model werd door kooplieden en staatslieden veel meer bos aangeplant, maar toch was in de 16de en 17de eeuw in Nederland vrijwel geen bos meer over. De daling van de zeespiegel in de gouden eeuw maakte het gemakkelijker polders aan te leggen in Noord- en Zuid-Holland. Hierdoor ontstond het typisch Hollandse landschap met rechthoekige kavels, afwatersloten, kanalen en boezemwateren.

Pas aan het eind van de 18de eeuw en het begin van de 19de eeuw werd het plan opgevat om de woeste gronden nuttig te maken door ontginning. Naast de landbouw kreeg ook de bosbouw een aandeel in deze nieuwe ontwikkeling. Duinen, heiden en stuifzanden werden objecten waarop men zich richtte. De stuifzanden op de Veluwe vormden een ernstig probleem, eigenlijk al sinds de 12de eeuw, dat moest worden aangepakt. Ook in de duinen trof men maatregelen om akkers en dorpen tegen onderstuiven te beschermen. In 1848 kwam de Domeinenwet, waardoor grote delen, bijvoorbeeld van de Veluwe, overgingen in handen van de gemeenten, die ze doorverkochten aan particulieren. Deze legden de basis voor uitgestrekte bossen, waarvan wij nu nog profiteren. Een belangrijke factor voor het ontstaan en instandhouden van de bossen, die veelal met grove den werden aangelegd, waren de kolenmijnen die een onafgebroken stroom dennenhout verzwolgen als stutbalken in de mijnangen. In Brabant werden veel bossen aangelegd door de diverse gemeenten die daarvoor een renteloos voorschot kreeg van de staat. Ook de duinen werden bebost.

Men beplante wegbermen, perceelgrenzen en kanaaloevers met bomen, veelal populieren, wilgen en iepen. Het hout werd geteeld voor de productie van klompen, de fineer- en papierindustrie, de wagenmakerij en voor gebruik als meubelhout. Pas sinds kort realiseert men zich in Nederland dat bos ook van belang is voor de geestelijke gezondheid. Eens was de Veluwe een woestijn, door de mens tot stand gebracht en door diezelfde mens gemedend. Als uitvloeisel van de industriële ontwikkeling werd er weer bos geplant en werden de stuifzanden beteugeld. Dit nieuwe bos is er de reden van dat de Veluwe nu evenveel campings telt als heel Zwitserland.

Het komt vreemd over om eerst de woeste (natuurlijke) gronden, met subsidie van de overheid, te ontginnen en geschikt te maken voor de landbouw, om daarna, zij het veel later, dezelfde gronden met subsidie van de overheid weer in 'originele staat' te herstellen. De vraag is ook wat de 'originele staat' precies is. Waar het bij de aantasting van de natuur om gaat is niet het herstellen van de originele of natuur-

lijke staat, maar het scheppen van de ruimtelijke voorwaarden voor de fysieke en geestelijke gezondheid van de mens en voor het behoud en de terugkeer van zeldzame soorten planten en dieren en het herstellen van een omgeving waar deze soorten zich kunnen handhaven zonder intensief door de mensen te worden beïnvloed of beheerd.

Schaalvergroting in de landbouw

De landbouw is altijd een economische factor van betekenis geweest in Nederland. In de jaren 1950 was ongeveer 20% van de beroepsbevolking werkzaam in de landbouw en de bijdrage van de landbouwsector aan het nationale inkomen bedroeg zo'n 14%. In 1975 was dit laatste gezakt tot 5% geleverd door nog maar 6% van de beroepsbevolking. De economische en maatschappelijke ontwikkelingen na 1950 plaatsten de landbouw voor de noodzaak van ingrijpende aanpassingen: verregaande intensivering, verbreding van het productenpakket en grotere export. Hierdoor is een belangrijke bijdrage geleverd aan de economische groei. Aangezien de prijzen voor de consument op een gelijk niveau bleven, het aantal arbeiders terugliep en het inkomen van de boer omhoog ging betekent dit dat een behoorlijke intensivering is opgetreden. Het Nederlandse landbouwbeleid werd gericht op schaalvergroting en de ontwikkeling van de veevoederindustrie maakte het mogelijk om met een goed economisch perspectief grootschalig vee te produceren. In deze paragraaf wordt de invloed van de schaalvergroting op de ontwikkeling van de intensieve veehouderij geschetst en wordt aangegeven wat dat voor de huidige situatie heeft betekend.

Schaalvergroting/intensivering

Zoals uit voorgaande hoofdstukken moge blijken is er geen enkele reden om te veronderstellen dat er vóór de Tweede Wereldoorlog als gevolg van ammoniakemissies grootschalige milieuproblemen bestonden. De emissies waren zo laag dat ze slechts als groeistimulerend mogen worden beschouwd, niet leidend tot vermesting, overbemesting van natuurgebieden of een onbalans in voedingsstoffen. Alleen in de directe nabijheid van de wat grotere stallen was sprake van ammoniakschade aan planten. Dit vond echter slechts op zeer kleine schaal plaats. Het is niet toevallig dat de intensieve veehouderij vooral is geconcentreerd rond de van nature arme gebieden op de zandgronden. Al van oudsher bestond er binnen het gemengde agrarische bedrijf op de armere zandgronden van Midden- en Zuidoost-Nederland bekendheid met het fokken van varkens en pluimvee op de zogenoemde gemengde bedrijven. De veeteelt werd voornamelijk bedreven vanwege de mest die noodzakelijk was om de arme gronden van voldoende nutriënten te voorzien en er gewassen te kunnen verbouwen. Op de kleigronden was veeteelt niet noodzakelijk voor bemestingsdoeleinden, daar de bodem rijk genoeg was aan nutriënten. Hier vond voornamelijk akkerbouw plaats, met 'roterende' gewassen, om de bodemvruchtbaarheid in stand te houden. De introductie van kunstmest zorgde ervoor dat zelfs van het stringente rotatiesysteem kon worden afgeweken en er

helemaal geen veeteelt meer noodzakelijk was. In de kleigebieden ontwikkelde zich na de graanteelt de suikerbietenteelt en de aardappelteelt. Tot heden ten dage worden deze gewassen nog voornamelijk in het noorden van het land verbouwd.

De omvang van de veestapel bleef tot aan de Tweede Wereldoorlog beperkt omdat de boeren de dieren voornamelijk voor eigen consumptie fokten. Pas na de oorlog stijgen de dieren aantallen sterk. De overheid stimuleerde de voedselproductie: Nederland zal nooit meer een hongerwinter kennen! Na 1965 grepen de boeren het op grote schaal houden van varkens en pluimvee met succes aan als middel tot bestaansverbetering. Deze ontwikkeling werd gestimuleerd door [Hannessen, 1987]:

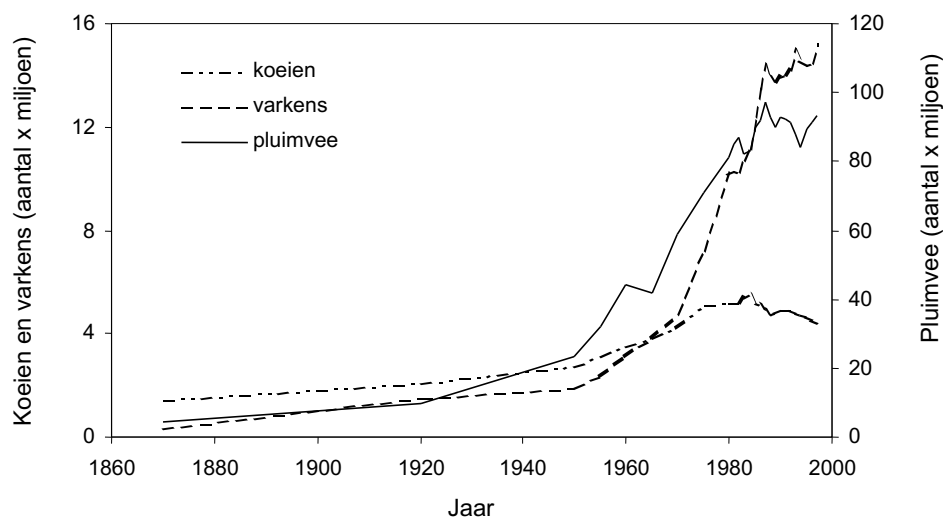
- het Nederlandse landbouwbeleid dat zich richtte op schaalvergroting
- de veevoederindustrie die het onder meer mogelijk maakte om op contract varkens te mesten
- de banken, die in de intensieve veehouderij een degelijke investeringsmarkt zagen
- de geringe landbouwkundige mogelijkheden van de armere zandgronden
- het in deze gebieden traditionele erfopvolgingsstelsel dat versnippering van grond in de hand werkte
- de aldaar aanwezige bekendheid met het houden van varkens en pluimvee.

In het proces van intensivering stonden de vermindering van het aantal arbeidskrachten, de vergrote inzet van kapitaal en van aangekochte productiemiddelen (veevoer, kunstmest) en de daaruit resulterende vergroting van de productie per man en per hectare centraal. Aan de andere kant is het landbouwareaal kleiner geworden, waardoor de productie per hectare nog moest groeien. Vergroting van de productie vindt plaats door teelttechnische verbeteringen, door verregaande mechanisering, door toepassing van kunstmest en door vergroting van de veedichtheid en het aanhouden van vee op basis van aangekocht voer. De inzet van het aantal paarden werd verlaagd van 214.000 in 1950 tot 23.000 in 1975, terwijl het aantal tractoren in die tijd toenam van 25.000 tot 175.000 [van der Molen et al., 1978]. Het aantal melkmachines steeg van 3.800 naar 77.000 en het aantal kunstmeststrooiers van 19.000 naar 102.000. Ook de toepassing van nieuwe en verbeterde gewasbeschermingsmiddelen droeg bij aan de verhoging van de productie per hectare.

Met de opkomst van de landbouw na de Tweede Wereldoorlog en de sterke uitbreiding van de bio-industrie is ook de mestproductie en daarmee de NH_3 -emissie fors toegenomen (figuur 4.5). De explosieve groei heeft vooral in de jaren zeventig en tachtig plaats gehad. Sinds 1987 daalt het aantal runderen in Nederland als gevolg van de Europese superheffing op melk. Het aantal kippen en varkens laat nog geen daling zien, maar is wel gestabiliseerd (figuur 4.5). De toename van de NH_3 -emissie is terug te vinden in de regenwatermetingen die in het verleden zijn uitgevoerd, zoals beschreven in hoofdstuk 3.

De huidige concentratie van de intensieve veehouderijbedrijven is nog steeds grotendeels gesitueerd rond de arme zandgronden. Uit figuur 4.6 is echter af te lezen dat ook in de rest van het land intensieve bedrijven voorkomen. Een belangrijke oorzaak hiervoor is de toepassing van de *Hinderwet* geweest. Eind jaren zestig was

stankoverlast van veehouderijen nog de enige reden voor de overheid om aan deze bedrijfstak aandacht te schenken. In 1970 werden afstandscriteria ontwikkeld, welke

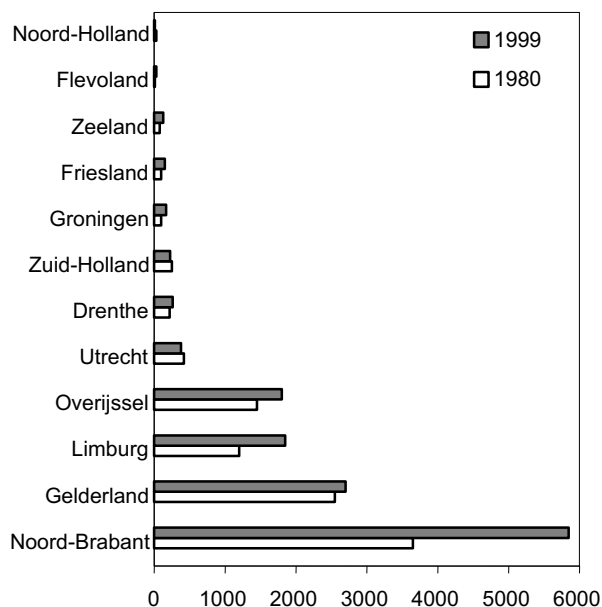


Figuur 4.5 Ontwikkeling van het aantal kippen, runderen en varkens in Nederland sinds 1870

later werden verfijnd en opgenomen in de brochure *Veehouderij en Hinderwet* uit 1976. Met behulp van parameters als het soort dier (varkens of kippen), de aard van de mest (nat of droog), het type stal en ventilatie, de situering ten opzichte van de bebouwde kom en de tolerantie van vier categorieën bewoners ten aanzien van stankbeleving werd bepaald waar stankoverlast moest worden verwacht en waar derhalve de bouw van woningen en/of andere hindergevoelige objecten zoveel mogelijk voorkomen diende te worden [Hannessen, 1987].

Door de invoering van het afstandscriterium in de *Hinderwet* moest er steeds meer afstand gehouden worden van woonkernen. Aangezien de bedrijfstak vanaf die tijd sterk groeide en de gemeenten waar al veel intensieve veehouderij bestond snel vol raakten – in termen van stankoverlast – werden boeren gedwongen bedrijven te vestigen aan de randen van gemeenten en in het buitengebied, ver van woonobjecten. Zo vond een sterke overloop plaats van volle naar minder volle gebieden. Voorts had de *Hinderwet* tot gevolg dat het bouwperceel op afstand zijn intrede deed. Hierbij werden zonder directe ruimtelijke relatie met het huisperceel stallen opgericht, met als gevolg een nog grotere spreiding van de bronnen.

De *Hinderwet* is dus niet het geëigende instrument gebleken om de grootschalige milieuhygiënische en ruimtelijke problemen, waaraan de intensieve veehouderij debet is, aan te pakken. Daarbij kwam dat de op grond van de *Hinderwet* verkregen maximale stankhinder werd beschouwd als een recht waarop niet meer afgedongen kon worden, maar dat wel aangepast diende te worden bij gezins- en/of bedrijfsuitbreiding. Door toepassing van de *Hinderwet* op (intensieve) veehouderijbedrijven is de groei niet alleen geconcentreerd op de arme zandgronden, maar zijn de bedrijven ook over grotere delen van het land verspreid.



Figuur 4.6 Ligging van de varkensbedrijven in Nederland

Huidige situatie

Nederland kent op dit moment zo'n 20 miljoen grote, en 400 miljoen kleine dieren. Tabel 4.1 geeft een overzicht waarin ook de huisdieren zijn opgenomen. Het aantal huisdieren is aanzienlijk, maar valt toch in het niet bij het aantal dieren in de intensieve veehouderij. De mestproductie in de landbouw bedraagt jaarlijks zo'n 82 mln ton, met een mestoverschot van 19 mln ton (in 1995 [LNV, 1996]). Met de groei van het aantal dieren (zie figuur 4.5), van de import van nutriënten en van de gewasopbrengst is het stikstofverlies naar bodem, water en lucht en de nitraatuitspoeling fors toegenomen tussen 1950 en 1995, zie figuur 4.7. In deze figuur, die grotendeels is berekend, zijn de effecten van invoering van de superheffing op melk (waardoor de rundveestapel afneemt) en van de onderwerkverplichting die zorgt voor een betere benutting van de stikstof geschat op grond van gegevens uit [RIVM, 97].

Nederland is een exportland als het gaat om agrarische producten: er worden meer dierlijke producten, zoals zuivel, vlees en eieren geproduceerd dan er in ons land worden geconsumeerd. Om die productie op peil te houden is import van (kracht)voer nodig. Wanneer een stofbalans wordt gemaakt van de geïmporteerde en geëxporteerde nutriënten, valt inderdaad direct op dat de export van dierlijke producten slechts mogelijk is dankzij de import van krachtvoer. Grote hoeveelheden

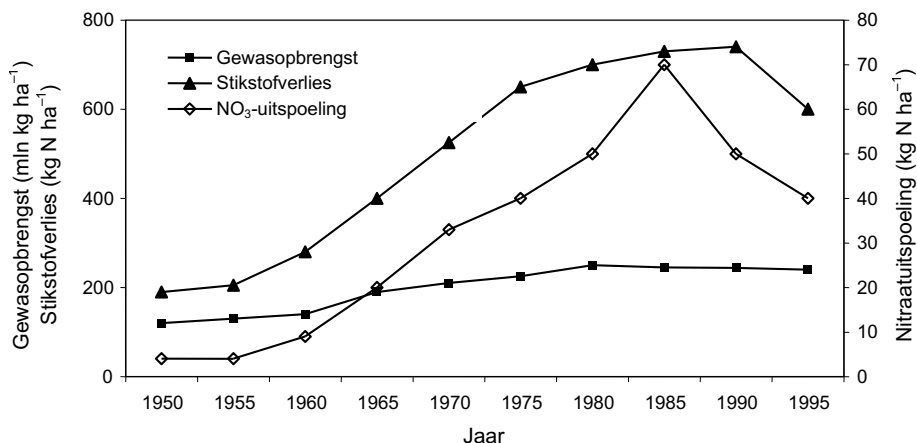
nutriënten in de vorm van mest blijven in Nederland achter en hopen zich op in het Nederlandse milieu (figuur 4.8).

Tabel 4.1 Aantallen gedomesticeerde dieren in Nederland

Dieren	Aantal (x 1000)
Kippen	93.106
Varkens	15.189
Rundvee	4.411
Schapen	1.465
Kalkoenen	1.357
Geiten	119
Paarden	76
Vogels	6.400
Vissen	5.600
Katten	2.000
Honden	1.350
Konijnen	750
Knaagdieren	300
Reptielen en amfibieën	200

huisdieren: gegevens voor 1992

dieren in de landbouw: gegevens voor 1997



Figuur 4.7 Het verloop in de gewasopbrengst, het stikstofverlies en de nitraatuitspoeling in Nederland tussen 1950 en 1995 [Klugkist et al., 1996]

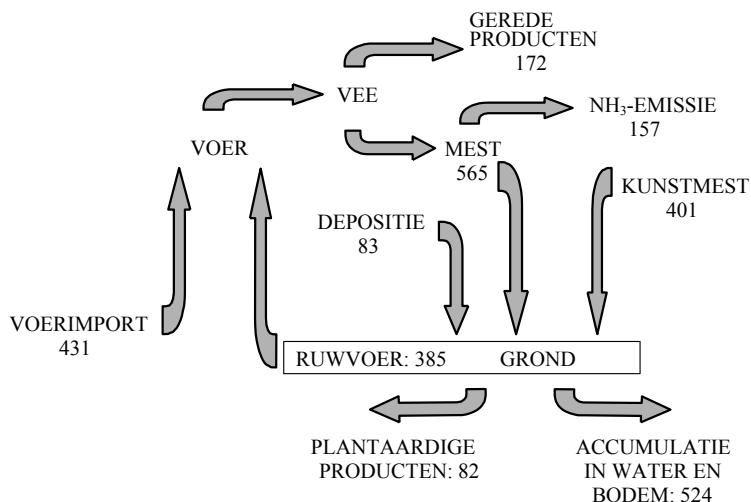
Jaarlijks importeert Nederland 428 kton stikstof dat als voer dient in de veehouderij. Het krachtvoerconsumptie in Nederland, maar ook het kunstmestgebruik is sinds 1950 sterk gestegen, met ongeveer een factor 3 (zie figuur 4.9). In Nederland is 2 mln ha land in gebruik voor agrarische doeleinden (t.b.v. voedselproductie): weideland 1,16 mln ha en akker-en tuinbouw 0,86 mln ha, waarvan snijmais (veevoer) 0,2 mln ha. Het totale oppervlak van Nederland dat wordt gebruikt voor veevoerproductie bedraagt 1,45 miljoen ha, ofwel 75% van de agrarische grond. De ingevoerde stikstof via cassave en soja komt van 4 miljoen ha buitenlandse grond, voornamelijk grond in Derde Wereldlanden zoals Brazilië en Thailand.

Door het Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS) zijn de belangrijkste stikstofstromen in Nederland in kaart gebracht [CBS, 1998] [Fong, 1997]. De jaarlijkse productie van reactief N in Nederland bedroeg in 1995 2.719 kton stikstof. Daarnaast werd nog eens 1706 kton N ingevoerd via krachtvoer, voedsel, via de rivieren en de lucht, waarmee de totaal jaarlijkse beschikbaarheid van reactief N komt op 4.425 kton. Het grootste deel hiervan wordt weer uitgevoerd, als kunstmest, ammoniak en dierlijke en plantaardige producten (2.724 kton) of komt terecht in min of meer duurzame producten als melamine en nylon (280 kton) en wordt daarmee in ieder geval tijdelijk aan de kringloop van reactief N onttrokken (totaal 3.004 kton). De stikstofstromen geven aan dat er maar een zeer klein gedeelte van het geproduceerde reactief N uiteindelijk in duurzame producten terechtkomt en zo aan de cyclus van reactief N wordt onttrokken. Het grootste deel van het in Nederland geproduceerde reactief N wordt weliswaar geëxporteerd (kunstmest en industrieel NH_3), maar per jaar accumuleert meer dan 10%. Verder valt op dat de afvalstromen op de totale stikstofbalans van Nederland relatief klein zijn: bij de productie, de verwerking en het gebruik in Nederland komt 380 kton N in de lucht terecht en er wordt ongeveer 188 kton via het grondwater en rivieren afgevoerd. Ofwel: 14% van het totaal aan reactief N accumuleert, 8% komt in de lucht en 4% komt in het water terecht. De 380 kton naar de lucht levert een depositie op Nederland van 123 kton per jaar, ofwel zo'n 30 kg/ha ($2.100 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$), terwijl de natuurlijke achtergrond in de orde van 1,5 kg/ha ($110 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) bedraagt. Vanuit het buitenland komt er nog 12 kg/ha ($850 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) bij.

De stikstofbalans voor de landbouw, zoals door het CBS berekend voor 1997, is opgenomen als figuur 4.8 [RIVM/CBS, 1999]. De stikstofverliezen zijn relatief veel groter dan voor de totale Nederlandse N-balans. Van de totale N-toevoer in de vorm van kunstmest en (kracht)voer import (832 kton) komt slechts 254 kton, ofwel 23% in producten terecht. Het aandeel kunstmest maakt ongeveer 40% uit van de totale stikstoftoevoer. De accumulatieterm (524 kton) is de sluitpost in de balans; in dit cijfer is ook nog de hoeveelheid N aanwezig die uiteindelijk denitrificeert of uitspoelt. Een aanzienlijk deel van dit overschot denitrificeert, hierbij wordt het reactief N omgezet in onschadelijk atmosferisch stikstof, volgens een globale schatting is dit 35%.

Het percentage geïmporteerd voer voor Nederlands vee is 86. Het totaal aan oppervlak buitenlandse grond t.b.v. de Nederlandse voedselconsumptie belooft 14–16

mln ha, met inbegrip van de 4 mln ha voor veevoer. Bovendien importeert Nederland veevoer dat, met winst, weer wordt geëxporteerd. Hiervoor is 1,4 mln ha in gebruik. Per Nederlander gebruiken we voor de eigen voedselconsumptie meer akkerbouwland dan er gemiddeld per wereldbewoner beschikbaar is. Inclusief im- en exportactiviteiten gebruikt Nederland in totaal 16–18 mln ha (de eigen 2 mln plus 14–16 mln. in het buitenland, waarvan in de Derde Wereld 4–4,5 mln ha). Per Nederlander is dit 1,12–1,26 ha. Het beschikbare oppervlak landbouwgrond per wereldbewoner is circa 0,3 ha.



Figuur 4.8 Stikstofbalans (in miljoen kg per jaar) voor de Nederlandse landbouw in 1997 [RIVM/CBS, 1999]. Niet opgenomen zijn: plantaardige voedingsmiddelen, voerexport en geëxporteerde mest.

De consumptie van vlees is sterk toegenomen de afgelopen jaren: in 1960 bedroeg de jaarlijkse hoeveelheid vlees die gemiddeld door een Nederlander werd geconsumeerd 45,3 kg. In 1980 was dit 73,5 kg en in 1995 89 kg. De efficiëntie van vlees voor het leveren van voedingsstoffen aan de consument is vele malen lager dan die van plantaardige producten. Slechts 10% van het door de koe gegeten gras wordt omgezet in voor de mens beschikbaar voedsel. Er is 16 kg graan en sojabonen nodig om 1 kg rundvlees te produceren.

De productie van 1 joule voedsel (de joule is de eenheid van energie) kost voor

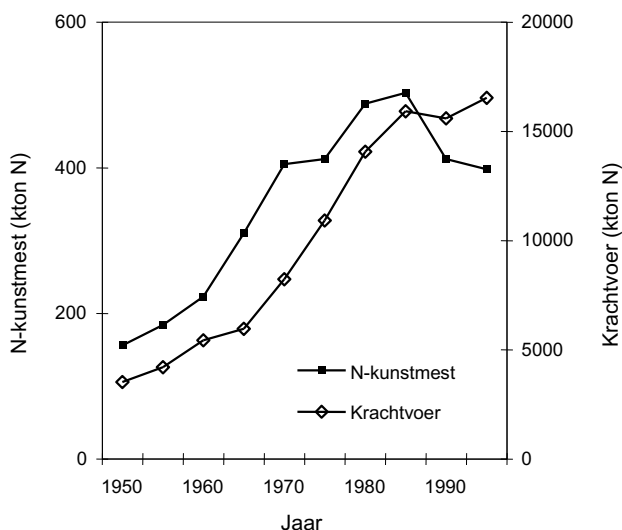
- traditioneel verbouwde rijst 0,1 joule
- traditioneel verbouwde mais 0,1 joule
- traditioneel verbouwde sojabonen 0,3 joule
- ei uit legbatterij 7 joule
- kippevlees 10 joule
- visstick 30 joule
- biefstuk 50 joule

Van het in Nederland verbouwde graan is 80% voor veevoer bestemd en slechts 20% voor het maken van brood. Per Nederlander gebruiken we 1800 m² landoppervlak voor de productie van dierlijk voedsel en 260 m² voor plantaardig voedsel. Hoewel Nederland juist erg vruchtbare grond heeft kan het gangbare Nederlandse voedselpakket (met vlees) niet door Nederlandse grond worden geleverd. Nederland is momenteel dus niet zelfvoorzienend. Nog enkele getallen: bij de productie van 1 kg vlees ontstaat 10 kg mest, een liter melk correspondeert met 7 liter drijfmest en voor één 1 boterham met kaas blijven we met 634 gram mest zitten.

De identificatie van het milieuprobleem

De veestapel is de laatste kwart eeuw sterk gegroeid. Daarnaast is er een sterke specialisatie per veehouderijtak opgetreden. De overheid heeft door het stimuleren van investeringen in bedrijfsvernieuwing en bedrijfsvergroting mede bijgedragen aan deze ontwikkeling. De samenleving, met name de consument, heeft vooral van deze ontwikkeling geprofiteerd doordat het voedselpakket verhoudingsgewijs steeds goedkoper werd. Bijvoorbeeld de prijs van een ei is sinds de Tweede Wereldoorlog gelijk gebleven. De boeren zelf hebben minder geprofiteerd van de sterke groei van de productie.

Dat NH₃ uit mest vervluchtigt is al lang bekend (zie vorig hoofdstuk). Zeer hoge, giftige concentraties van NH₃ (MAC-waarde 25 ppm) komen voor in ongeventileerde stallen. Deze concentratie is duizend maal hoger dan de gebruikelijke atmosferische waarde. Eenmaal in de lucht gebracht kan de base NH₃ zuren zoals salpeter-



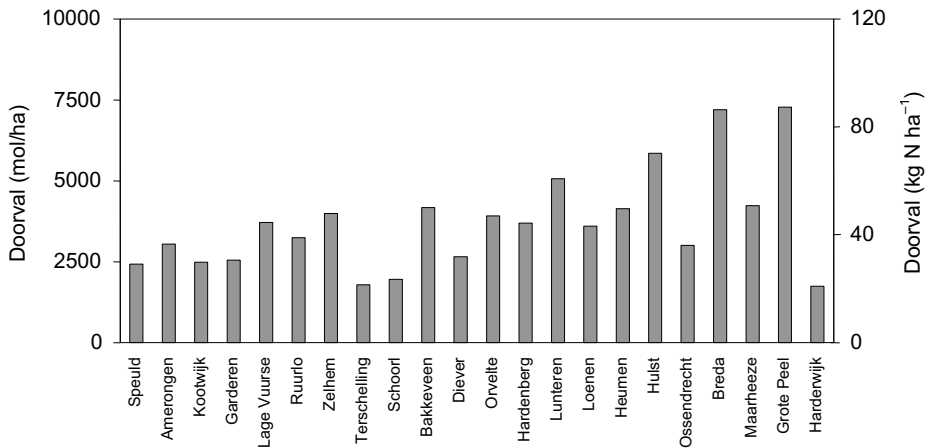
Figuur 4.9 Het kunstmest- en krachtvoerverbruik in Nederland, in kton N [CBS, 1998]

zuur, zoutzuur en zwavelzuur neutraliseren, waarbij ammoniumdeeltjes (aerosolen) worden gevormd. De emissie van NH_3 leidt tot stikstofverrijking (eutrofiëring) en verzuring van de natuurgebieden. De accumulatie in bodem en water leidt tot verhoging van de nitraatconcentratie door uitspoeling naar het grondwater en tot eutrofiëring van oppervlaktewateren. De effecten worden uitgebreid beschreven in hoofdstuk 5. Het is de accumulatie van stikstof in het milieu die tot verstoring van de stikstofcyclus leidt en daarmee milieuproblemen veroorzaakt.

De eerste signalen dat NH_3 een bedreiging voor het milieu vormt kwamen reeds in de vorige eeuw naar voren, toen schade aan vegetatie in de directe omgeving van stallen in Duitsland werd vastgesteld. In 1862 was reeds bekend dat NH_3 in de bodem wordt genitrificeerd en zo bijdraagt aan de bodemverzuring [Rautenberg en Kühn, 1864]. In de jaren 20 en 30 deden zich opvallende verschijnselen voor bij de toepassing van de eerste grootschalig geproduceerde kunstmeststof, zwavelzure ammoniak. Deze meststof, die nu niet meer wordt geproduceerd, maakte in 1930 ongeveer 70% van het totale stikstofverbruik in Nederland uit. Veel misoogsten, vooral op de arme gronden, zijn het gevolg geweest van de verzurende werking van deze meststof [van der Molen et al., 1978]. Dit zal zich later herhalen bij de natuurgebieden op arme zandgronden via de 'bemesting' uit de lucht met zwavelzure ammoniak! In de jaren zeventig kwam de oppervlaktewater-verontreiniging door fosfaten en stikstof in het nieuws, de eerste verontrustende signalen over de negatieve effecten van de grootschalige landbouw. De verrijking van het oppervlaktewater, de zgn. eutrofiëring, kan via algenontwikkeling en de microbiële afbraak van deze algen na hun afsterven leiden tot zuurstofgebrek en rottingsverschijnselen, waardoor het water ongeschikt kan raken voor zowel consumptieve als recreatieve doeleinden. Ook ontstond er zorg over de hoge nitraatgehalten in het oppervlaktewater, die tot nitrietvergiftiging bij baby's zou kunnen leiden. Het mestprobleem was hiermee op de agenda gezet.

De erkenning van het ammoniakprobleem als bedreiging voor de natuur kwam na de publicatie van van Breemen et al. in 1982. Zij vonden in de doorval – het water dat na regen onder het kronendak van een bosopstand wordt opgevangen – een zeer grote hoeveelheid NH_4^+ , dat in de bodem zuur kan vormen wanneer het door bacteriën in nitraat wordt omgezet (nitrificatie). Hierbij worden twee delen zuur gevormd: één afkomstig van NH_3 en één van het in de atmosfeer geneutraliseerde zuur. Op deze wijze draagt NH_3 niet alleen direct bij aan de eutrofiëring, maar ook aan de bodemverzuring. Deze processen waren al bekend in de landbouw: na aanwending van zwavelzure ammoniak als kunstmest trad sterke verzuring op. Sinds de publicatie van het onderzoek van van Breemen et al. werden op zeer veel locaties in Nederland jaargemiddelde doorval-deposities gevonden tot 7500 mol/ha (100 kg/ha) (figuur 4.10). Die waarden liggen ver boven de normale, natuurlijke behoefte van bossen: 300–750 mol/ha of 5–10 kg/ha.

Deze bevindingen hebben ertoe geleid dat in het in 1985 gestarte Nationaal Verzuuringsonderzoek een grotere nadruk op NH_3 kwam te liggen. Tot dan werd vooral aandacht besteed aan de effecten van zwavel- en stikstofoxide-verbindingen op bossen en heide [Schneider en Bresser, 1988], [Heij en Schneider, 1991]. Dit waren ten



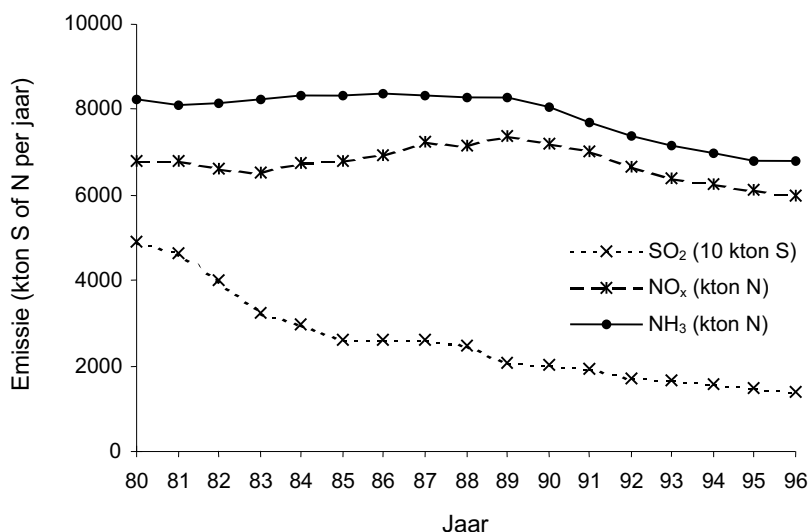
Figuur 4.10 Doorvalmetingen in verschillende bosopstanden in Nederland tussen 1986 en 1989

slotte de componenten die de verzuring van de meren in Scandinavië tot gevolg hadden, en de grootste veroorzakers van massale bossterfte in Midden-Europa. Er heeft echter de laatste decennia een verschuiving plaatsgevonden in de ernst van effecten waarbij zwavel een grote rol speelde (en nog speelt) naar de effecten die nu deel uitmaken van de stikstofproblematiek. Deze ontwikkeling verliep als volgt.

Gedurende de 19de eeuw werd duidelijk dat in bossen direct naast fabrieken gelegen zichtbare schade optrad. De schade was groter dichtbij de fabrieken en geringer naarmate de afstand tot de fabriek toenam. In eerste instantie werd de schade geweten aan de rook die uit de fabriek kwam. Later werd ontdekt dat de rook zuur was door hoge concentraties van zwavelzuur, maar ook werden er zware metalen als lood in aangetroffen. De relatie tussen blootstelling aan rook en de schade aan het bos was niet altijd eenduidig. Er werd daarom aangenomen dat de schade niet werd veroorzaakt door de blootstelling aan rook maar door een verandering (verzuring) van de bodem.

In deze tijd was nog geen melding gemaakt van schade aan bossen in gebieden verderweg gelegen van industrieën. Begin 1900 werd algemeen onderschreven dat de schade aan bossen nabij industrieën veroorzaakt werd door directe blootstelling aan zure gassen, maar ook door verandering van de bodem (verzuring) als gevolg van depositie van deze gassen (zie bijvoorbeeld [Stoklassa, 1923]). Sindsdien is de zuurgraad van regen als belangrijkste indicator voor luchtverontreiniging aangehouden. Na de Tweede Wereldoorlog werd dit weer aangezwengeld door berichten van bossterfte in gebieden ver weg van bronnen en verzuring van meren in Scandinavië, ver weg van industriegebieden [Oden, 1958]. Dit gaf aanleiding tot grootscheeps onderzoek naar regenwater, en dan met name naar de pH-graad en het gehalte aan sulfaat. De studies waren gericht op het aantonen van pH-verschillen tussen en binnen gebieden en op het bepalen van trends daarin. In Duitsland ontstond bezorgd-

heid over de bossen in het Zwarte Woud en *Der Spiegel* publiceerde een beroemd geworden artikel over het 'neue Waldsterben'. Het werd duidelijk dat noch de pH-grad noch het sulfaatgehalte in regenwater een één-op-één-relatie vertoonde met de schade in de verschillende gebieden. Daar kwam bij dat de emissies van zwavelcomponenten op dat moment in Europa over hun hoogtepunt heen waren (zie figuur 4.11). Men moest dus nieuwe verklaringen zoeken. Het toegenomen oxidantgehalte van de troposfeer waardoor bomen werden blootgesteld aan zeer hoge concentraties ozon werd onder de loep genomen. Een andere verklaring werd gevonden in de groei van de stikstofbelasting die vooral net na de oorlog plaats had. Er kwamen ook steeds meer meldingen van schade door hoge ammoniakbelasting in de buurt van intensieve veehouderijen. Begin jaren tachtig werd veelvuldig gerapporteerd over de rol van stikstof, vooral van ammoniak, in de gesignaleerde effecten in bos en natuur. De belangrijkste (rode lijst) planten in Europa waren te vinden in stikstofarme milieus [Ellenberg, 1985]. Door verhoging van de stikstofbeschikbaarheid, als gevolg van NO_x - of NH_3 -emissies naar de lucht en lange-afstand-transport van stikstofcomponenten, blijken de stikstofminnende soorten te gaan overheersen, ten koste van de stikstofarme soorten. Ook voor bossen werd deze hypothese aangehouden. Tevens werd de bijdrage van NH_3 aan de verzuring en uitspoeling van nutriënten (onbalans) aangetoond. Kortom, begin jaren negentig is er een kentering gekomen in de aanwijzing van oorzaken van de huidige achteruitgang in bosvitaliteit van zwavel naar stikstof (en oxidantia). Daarbij komt dat ammoniak het grootste aandeel heeft in de stikstofdepositie in Nederland, namelijk 70% van het totaal, en dat de ammoniakdepositie op haar beurt voornamelijk wordt bepaald door Nederlandse bronnen (voor meer dan 80%). De meeste aandacht in de stikstofproblematiek behoort dus naar ammoniak uit te gaan [Erisman en Bleeker, 1997].



Figuur 4.11 Emissie van SO_2 , NO_x en NH_3 in Europa

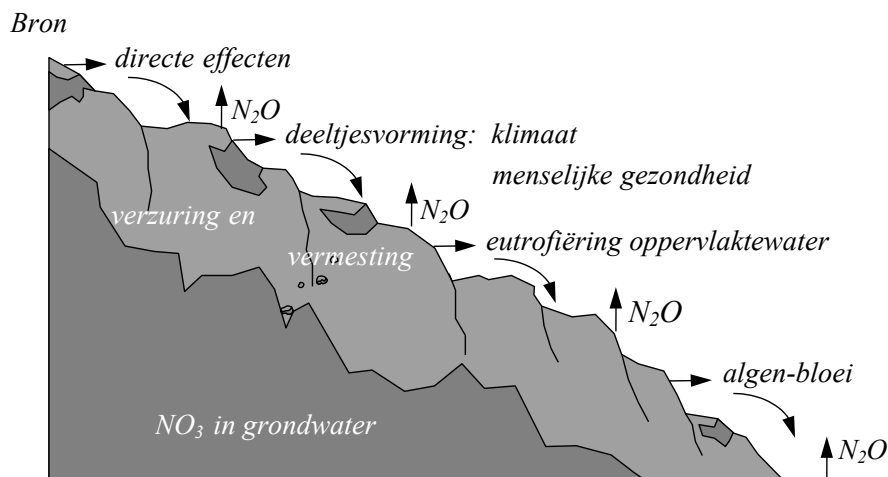
5

Effecten van ammoniak

Ammoniak is een zogenoemde reactief-stikstofverbinding. Ammoniak kan directe schade veroorzaken bij hoge concentraties, maar de belangrijkste effecten doen zich voor in situaties waarbij het (reactief) stikstofgehalte van een systeem een bepaalde (optimale) waarde overschrijdt. Reactief stikstof is alle (gebonden) N, behalve het vrije, gasvormige N₂. Er zijn steeds meer bewijzen dat de 'poel' van reactief stikstof in het milieu zulke vormen aanneemt dat er negatieve effecten optreden. Stikstof is van nature een belangrijke en nuttige component in het milieu. Veel van het leven kan niet optimaal bestaan zonder een bepaalde hoeveelheid stikstof in reactieve vorm. Ieder systeem kent echter een optimum in de stikstofbehoefte. Wanneer dit optimum wordt overschreden kunnen er negatieve effecten optreden, afhankelijk van de mate van overschrijding van het optimum en de duur ervan. De effecten ontstaan omdat in natuurlijke systemen stikstof vaak de limiterende factor is voor de ontwikkeling en het systeem dus alle stikstof die het krijgt aangeboden ook gaarne opneemt en benut. Bij een teveel aan stikstof kunnen toxische effecten optreden en kan de voedingsstoffenhuishouding verstoord raken.

De antropogene verstoring van de stikstofkringloop op verschillende schalen kan tot velerlei effecten leiden, zoals:

- aantasting menselijke gezondheid door de vorming van ozon, door andere fotochemische luchtverontreiniging en fijn stof, en door de contaminatie van het drinkwater met nitraat
- verzuring van bodem en water
- aantasting van monumenten en materialen
- vermesting van bodem en water
- achteruitgang biodiversiteit ecosystemen
- schade aan vegetatie door blootstelling aan reactief-stikstofverbindingen en ozon
- groeireductie en daarmee gepaard gaande verminderde efficiëntie van CO₂-opname
- toxische algenbloei en aantasting van zwemwaterkwaliteit
- stankproblemen
- klimaatverandering door N₂O (opwarming) en NH₄NO₃ (koeling)
- aantasting van de ozonlaag via NO_x-emissies van vliegtuigen op grote hoogte
- belemmering van het zicht door deeltjesvorming.

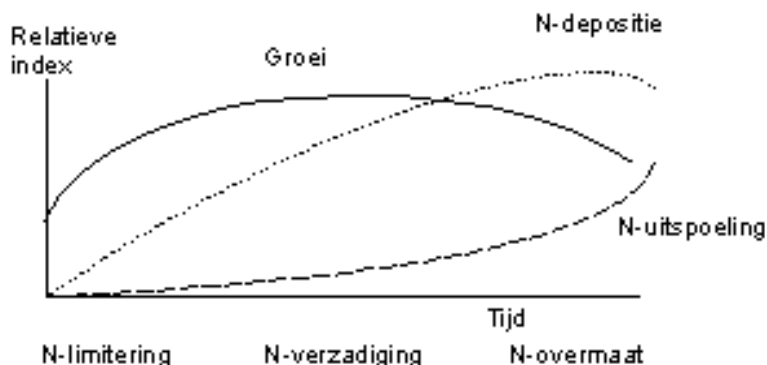


Figuur 5.1 Het cascade-effect van stikstofatomen

In tegenstelling tot andere verontreinigende stoffen kan door een stikstofatoom in reactieve vorm een opeenvolgende reeks van effecten optreden. Het zogenoemde ‘cascade-effect’ van stikstof is geïllustreerd in figuur 5.1. Zo kan de stikstof in eerste instantie leiden tot directe schade aan vegetatie dichtbij bronnen, of bijdragen tot de vorming van deeltjes en smog waardoor de menselijke gezondheid wordt aangetast. Na verspreiding in de atmosfeer en depositie in natuurgebieden kan stikstof vervolgens verzuring of vermesting in de hand werken, en in de vorm van nitraat uitspoelen naar het grondwater en daarmee opnieuw een risico vormen voor de menselijke gezondheid, ditmaal via het drinkwater. Via het grondwater wordt ook het oppervlaktewater bereikt wat leidt tot eutrofiëring. Eenmaal getransporteerd naar zee kan de stikstof daar algenbloei veroorzaken. Vanuit zee, en ook in verschillende tussenstappen, kan stikstofdioxide worden gevormd dat bijdraagt aan een versterkt broeikas-effect en klimaatverandering. Het is niet gezegd dat al deze effecten die in de cascade optreden, veroorzaakt worden door hetzelfde stikstofatoom. Maar overal in de keten vormt een stikstofatoom in reactieve vorm een potentieel risico.

Ammoniak veroorzaakt effecten bij de mens, in de natuur, aan materialen, op het grondwater en in de rivieren en zeeën. De verschillende vormen zijn het gevolg van i) blootstelling aan hoge, toxische concentraties (mens, directe effecten vegetatie, en dergelijke), ii) blootstelling aan lage concentraties (mens, natuur, materialen) en iii) accumulatie en uitspoeling (natuur, grondwater, oppervlaktewater). Toxische concentraties komen voor dichtbij bronnen, waar niet of slecht wordt geventileerd, of bij ongelukken, bijvoorbeeld tijdens het transport van ammoniak waarbij soms een grote hoeveelheid ammoniak ontsnapt. Maar na het ongeval zal de concentratie snel dalen. Alleen in de directe nabijheid van stallen bereiken concentraties gedurende langere tijd toxische niveaus met directe effecten op de vegetatie. Het gaat hierbij om de toxische werking van ammoniak in de cellen of de aantasting van de waslaag van bladeren. Een aparte categorie effecten van ammoniak vormt de aantasting van

cultuurgoederen, zoals gebouwen, beelden, materialen en dergelijke. Bij hoge concentraties werkt ammoniak corrosief. Bij afzet van lagere concentraties ammoniak en ammoniumzouten op gesteenten kan het door de daar aanwezige bacteriën worden genitrificeerd. Het gevormde salpeterzuur kan de kalk van standbeelden en gebouwen oplossen [Keuken et al., 1990].



Figuur 5.2 Hypothetische groeicurve van bossen

In het volgende worden de effecten van ammoniak meer gedetailleerd per categorie besproken. Eerst komen de effecten op mens en dier aan de orde, daarna die op de natuur, het grondwater, oppervlaktewateren en materialen.

Mensen en dieren

NH_3 is een giftig gas. Dat was eind vorige eeuw al bekend. 'Vleesvergiftiging' bij honden en katten was het gevolg van zeer hoge ammoniakconcentraties in het bloed. Vergelijkbare effecten werden bij de mens gevonden als gevolg van een verstoord ammoniakmetabolisme [NCR, 1976]. Later onderzoek toonde aan dat patiënten die ammoniumchloride hadden binnengekregen duizelig en verward werden en zelfs in coma raakten. Men ging er eerst vanuit dat de toxiciteit van verschillende ammoniakverbindingen onafhankelijk was van het ammoniakgehalte. Proeven met ratten toonden echter wel een sterke relatie aan.

Ammoniak tast de slijmvliezen en de ademhalingsorganen aan en irriteert zeer sterk de ogen, huid en membranen van het bovenste ademhalingskanaal en de longen. Wanneer het wordt ingenomen heeft het corrosieve effecten in mond, slokdarm en maag. Bij enkele leverziekten kan ammoniak, gevormd door proteïne metabolisme, tot toxische concentraties stijgen en het centrale zenuwstelsel aantasten [NRC, 1976].

De MAC-waarde (Maximum Acceptable Concentration) voor ammoniak is 25 ppm. Langdurige continue blootstelling aan concentraties lager dan gemiddeld 25 ppm NH_3 of aan 100 ppm NH_3 discontinu gedurende acht uur per dag, vijf dagen per week heeft geen schade aan de gezondheid van mens en dier tot gevolg. Voor-

waarde is wel dat tijdens de blootstelling de piekconcentratie niet boven de 150 ppm stijgt [ten Berge, 1987]. In de aanwezigheid van fijn stof met een aërodynamische diameter van minder dan 5 µm dienen deze waarden te worden gehalveerd. De effecten van beide componenten mogen additief beschouwd worden.

Waterige oplossingen van ammoniak zijn alkalisch en derhalve voor de slijmvliezen, huid en ogen sterk irriterend of etsend. De onbeschermdde huid kan slechts 2 minuten een 2%-waterige oplossing verdragen. De corrosiviteit van waterige ammoniakoplossingen is in feite de oorzaak van lokale toxische werking van ammoniak. Ammoniak in de ademlucht wordt geabsorbeerd door het slijm aan het oppervlak van de slijmvliezen. Het slijm wordt hierdoor alkalisch en veroorzaakt irritatie tot weefselsterfte. Vloeibare ammoniak in contact met de huid geeft bevriezingsverschijnselen. Bij verontreiniging van oppervlaktewater zijn concentraties groter dan 1,25–5 mg NH₃/liter in het algemeen dodelijk voor vissen.

De grootste problemen bij de mens in relatie tot ammoniak zijn te verwachten bij ongelukken in industriële productieprocessen, de verwerking, opslag of tijdens het transport. Jaarlijks komen veel mensen in het ziekenhuis terecht bij gebruik van ammoniak in en om het huis. In Amerika zijn dat 2000 gevallen per jaar, waarvan enkele met dodelijke afloop.

In het verleden zijn veel studies gedaan naar effecten op de mens van langdurige blootstelling aan lage concentraties ammoniak. De meeste onderzoeken gingen echter niet alleen over ammoniak, maar tevens over stikstofdioxide en/of zwaveldioxide. In [NRC, 1976] wordt een overzicht van deze onderzoeken gegeven. Het blijkt dat ze vrij onzorgvuldig zijn uitgevoerd, zonder controlegroep, of zonder concentratiemetingen of onderzoek naar andere factoren. De conclusie was dan ook dat het onmogelijk is het effect van langdurige blootstelling uit dit soort onderzoeken te destilleren. Daarbij komt dat NH₃ niet alleen in lage concentraties in de adem, maar ook in sigarettenrook voorkomt. Het effect van sigarettenrook op de veranderingen in longen en het ademhalingssysteem bij rokers is onbekend.

Stallen

In moderne stallen kunnen de ammoniakconcentraties oplopen tot 50 ppm, dus twee maal de MAC-waarde. In slecht geventileerde stallen komen zelfs concentraties voor van 75 ppm. Er zijn aparte NH₃-grenswaarden voor rund-, pluim- en varkensstallen afgeleid. Deze staan vermeld in tabel 5.1. Overschrijding van deze grenzen kan bij dieren o.a. aandoeningen van het hoornvlies en het slijmvlies veroorzaken, evenals bloedinkjes, oedeem, verminderde trilhaarfunctie en irritatie van de prikkelcellen, waardoor hoesten optreedt [Tesink, 1987]. Normaal zijn stallen voldoende geventileerd, zodat de NH₃-concentraties geen te hoge waarden kunnen bereiken. Wanneer echter de ventilatie door omstandigheden te kort schiet, stijgt niet alleen de ammoniakconcentratie maar ook het vochtgehalte in de stal en treedt er condensvorming op. Het ammoniak lost goed op in het vocht en nitrificerende bacteriën zetten het om in nitriet en nitraat, met daarbij een sterke verlaging van de pH. Wanneer varkens en kippen dit sterk verzuurde vocht tot zich nemen kunnen zij daaraan bezwijken [Tesink, 1987].

Tabel 5.1 Grenswaarden voor ammoniak [Tesink, 1987]

Diersoort	NH₃-grenswaarde (ppm)
Varkens	10
Slachtkuikens	20
Leghennen	50
Rundvee	10

Uit een recent gepubliceerd onderzoek in 329 verschillende staltypen in Engeland, Denemarken, Duitsland en Nederland blijkt dat veehouders astmatische klachten kunnen krijgen door het werken in pluimvee- en varkensstallen. De oorzaak hiervoor is het inademen van ammoniak, stof en bacteriën. Naast de effecten bij inademing van ammoniak vormt de inademing van de kleine stofdeeltjes een extra probleem. De grotere deeltjes zijn niet schadelijk omdat deze weer worden uitgehoest. De heel kleine deeltjes daarentegen gaan diep de longen in en blijven daar zitten. Op die deeltjes kunnen bacteriën aanwezig zijn die het afweermechanisme aantasten. Een boer die veel in de stal werkt kan hierdoor op latere leeftijd astma ontwikkelen. Uit het onderzoek is ook gebleken dat dieren, blootgesteld aan dezelfde cocktail, vatbaarder worden voor infectie en dat ze langzamer groeien. De ammoniak-grenswaarden voor mens en dier worden vaak overschreden.

Stank

Stankhinder is een subjectief begrip, de ene mens ervaart stank anders dan de andere. Ook hangt de beleving van stank af van de geur in kwestie. Een voorbeeld is de reuk van ozon. Vroeger bestonden er kuuroorden die men bezocht voor de helende ozonlucht. De beleving van ozongeur was toen positief. Ook de lucht na onweersbuien, ozonrijker dan normaal, werd als fris en gezond ervaren. Maar tegenwoordig stinkt ozon, sinds duidelijk is geworden dat de ozon die de laserprinter produceert een negatieve invloed op de gezondheid kan hebben. Een ander voorbeeld is de geur van de boerderij. Die werd vroeger als gezond ervaren. Inmiddels is ook de mening over plattelandsgreuren sterk gewijzigd.

Belangrijke variabelen die van invloed zijn op de geurhinder zijn de geureigenschappen, de tijdsduur en frequentie van waarneming van de geur, en de psychologische en sociaal-psychologische factoren waarvan hierboven reeds een voorbeeld werd gegeven. In tabel 5.2 zijn de stoffen opgesomd die uit de mest ontwijken en geroken worden. De stank uit de intensieve veehouderij is het gevolg van het ventileren van de stallen en het uitrijden van mest. In de praktijk blijkt de stankhinder van stallen het grootst, waarschijnlijk omdat dit een bijna continue hinder betreft. Bij het uitrijden van mest gaat het om geurpieken die gemakkelijker worden getolereerd [Hannessen, 1987].

Tabel 5.2 Concentraties van enkele componenten in de ventilatielucht van een varkensstal [Schaefer, 1973]

Stoffen	Concentratie (mg/m ³)	Geurdrempelwaarde (mg/m ³)
ammoniak	18	4
zwavelwaterstof	0,004	0,02
katool	0,003	0,0006
indool	0,003	0,0006
fenol	0,005	0,2
p-cresol	0,040	0,01
azijnzuur	6,7	0,5
propionzuur	1,1	0,5
n-boterzuur	0,70	0,02
n-valeriaanzuur	0,08	0,06
i-valeriaanzuur	0,21	0,01
n-capronzuur	0,01	0,3
oenathzuur	0,003	0,3
caprylzuur	0,005	0,5
pelargoonzuur	0,004	0,02

Natuur

De effecten van ammoniak op de natuur zijn in twee categorieën te verdelen: de directe effecten en de indirecte effecten. De directe effecten worden veroorzaakt door blootstelling van planten aan hoge concentraties die voor planten een toxisch niveau bereiken. De indirecte effecten zijn het gevolg van de verstoring van de stikstofkringloop in de natuur en verlopen via bovengrondse opname en via veranderingen in de bodem en de interactie met de planten. Deze effecten zijn het gevolg van eutrofiëring en bodemverzuring. Bij de introductie van de zogenoemde 'ver'-thema's (verzuring, vermesting, verstoring, verspreiding en dergelijke) door het ministerie VROM in de jaren 1980 is de ammoniakproblematiek onder het thema verzuring komen te vallen, omdat het onderzoek naar de effecten van ammoniak al deel uitmaakte van het verzuringsonderzoek. Onder het thema verzuring valt de causale keten tussen emissie van potentieel verzurende stoffen en de effecten ervan op ecosystemen en het zich daaronder bevindende grondwater. De vermestingsproblematiek omvat de overbesteding van landbouwgronden, de grondwatervervuiling en de eutrofiëring van oppervlaktewater. Deze indeling heeft nogal wat verwarring veroorzaakt. Tegenstanders van het mest- en ammoniakbeleid wijzen er keer op keer op dat ammoniak een base is en geen zuur. Maar ammoniak

kan zowel verzurend als eutrofiërend werken, zoals we elders in dit hoofdstuk zullen zien. Bij de ontkenning van de verzurende kwaliteiten van ammoniak wordt dikwijls vergeten dat de eutrofiërende of vermestende werking van ammoniak veel belangrijker is. Ammoniak had wellicht beter ook onder andere kopjes dan alleen 'verzuring' geplaatst kunnen worden, al was het maar om dit soort verwarring tegen te gaan. Bij lage concentratieniveaus van ammoniak treden over het algemeen geen negatieve effecten op. Ammoniakgas komt van nature in de atmosfeer voor en de natuur is dus ingesteld op een bepaalde blootstelling en belasting. Bij toenemende concentraties treden er echter veranderingen op, bij kleine toename ten goede komend aan de groei, bij grotere toename omklappend naar negatieve effecten op het ecosysteem: groeireductie en afname van de vitaliteit. Een en ander is geïllustreerd voor de groei van bossen in figuur 5.2. De toename van de stikstofbelasting heeft allereerst een toename van de groei tot gevolg. Accumulatie van stikstof, uitspoeling van nutriënten en verstoorde waterhuishouding van de plant leiden ertoe dat eerst een stabilisatiefase optreedt die na voortgaande depositie overgaat in verval. Daarbij is de verhouding tussen bovengrondse plantendelen en wortelmassa scheef komen te liggen, wat resulteert in een afname van de vitaliteit. Effecten zullen dan ook optreden na een bepaalde accumulatie van N in het systeem. Er bestaat dus een optimum-curve voor ecosystemen, die analoog is aan de bemestingscurve voor gewassen. Voor de productie en bemesting van grasland ligt het optimum bij 400 kg/ha. Bij die waarde is de grasproductievermeerdering 10% droge stof. Tot zo'n 500 kg/ha bemesting wordt de toename steeds kleiner. Boven die waarde gaat de grasopbrengst verminderen. Zo is er voor ieder systeem een optimum-curve. Voor ecosystemen ligt het optimum echter veel lager dan voor gras- of gewasproductie.

In deze paragraaf zullen allereerst de directe effecten worden besproken, gevolgd door de indirecte effecten, onderverdeeld in bodemverzuring en eutrofiëring, en de combinatie ervan.

Directe effecten

Ook in het verleden kwam het al voor dat een boom- of plantenkweker een procedure aanspande tegen de eigenaar van een nabijgelegen intensieve veehouderij vanwege ammoniakschade. Als alleen de kant van boompjes of planten die naar de stal was gericht geel en bruin werd (zie figuur 5.3) en de bruinkleuring bleek af te nemen met de afstand tot de stal, viel voor de desbetreffende veehouder niet aan de schadeclaim te ontkomen.

De schade door ammoniak wordt veroorzaakt door de hoge concentraties die het bladoppervlak aantasten of die voor ammonium-toxiciteit in het blad zorgen [van Eerden, 1992]. De aantasting van het bladoppervlak is een pH-effect dat alleen bij incidenteel zeer hoge concentraties voorkomt. De ammonium-toxiciteit komt voort uit ophoping van ammonium in het celvocht, dat door de lage assimilatie-capaciteit niet snel genoeg kan verminderen. Hierdoor treedt remming op van de fotosynthese en worden processen verstoord die via de membranen verlopen. Het gevolg hiervan is geel- of bruinkleuring en afsterven van bladeren. Bij zeer hoge concentraties of

lange blootstelling kunnen planten sterven. Uit een recente studie [de Visser en van der Eerden, 1997] is een update voortgekomen van het in 1982 door van der Eerden en anderen uitgebrachte rapport *Stallucht en planten*. In beide rapporten worden effectgrenswaarden voor NH_3 afgeleid uit inventarisaties aan planten in het veld, uitgevoerd rondom intensieve veehouderijen. Op die manier wordt een beeld verkregen van de afstand tot de bron waarbinnen nog schadelijke concentraties voorkomen. In de studie van de Visser en van der Eerden wordt een schatting gemaakt van het schade-risico voor planten in de directe omgeving van ammoniakbronnen. Zij hebben dit gedaan door in eerste instantie bij het vóórkomen van hoge concentraties te bepalen tot welke afstand van de bronnen deze nog relevant zijn en hoe lang deze concentraties blijven bestaan, met behulp van een analyse van bronnen en concentratiemetingen en modelberekeningen. Daarnaast zijn schadedrempels voor ammoniak bepaald voor verschillende plantensoorten uit de literatuur of uit eigen metingen en is het schaderisico geïnventariseerd. Er wordt geconcludeerd dat de kans op directe schade aan planten door ammoniak op meer dan 50 m van de bron klein is, behalve bij zeer hoge emissies.

Indirecte effecten

De indirecte effecten van ammoniak zijn veel belangrijker dan de directe effecten, aangezien het hier gaat om effecten die ook op veel grotere afstanden van bronnen nog relevant zijn en dus veel grotere gebieden bestrijken. Bij de indirecte effecten kunnen twee processen worden onderscheiden, die, wanneer zij beide optreden, elkaar versterken, namelijk bodemverzuring en eutrofiëring. In de volgende secties zullen deze effecten verder worden beschreven. Het is gebleken dat bodemverzuring en eutrofiëring elkaar versterken wanneer het gaat om effecten op de natuur. De combinatie van de twee processen zal in een aparte sectie worden beschreven. Aangezien de effecten op de natuur niet altijd direct aan een enkel proces zijn te relateren, wordt een totaal overzicht van de effecten op respectievelijk bossen en overige natuurterreinen beschreven.



Figuur 5.3 Schade aan boompjes van een boomkwekerij in de buurt van een

intensieve veehouderij

Bodemverzuring

De bodemverzuring is bekend uit de 'zure regen'-problematiek. Zuren die via mist of regen dan wel direct uit de atmosfeer op het aardoppervlak terechtkomen lossen de natuurlijke buffer op in de bodem, waardoor toxisch aluminium kan vrijkomen en waardoor voor het systeem waardevolle nutriënten uitspoelen. De zure-regen-problematiek werd in de jaren tachtig vooral toegeschreven aan de uitstoot van zwaveldioxide en stikstofoxiden. Deze gassen kunnen in de atmosfeer of bodem zuren vormen (zwavelzuur en salpeterzuur). Reeds lang was bekend dat ammoniak ook verzurend kan werken in de bodem. Echter pas in de jaren zeventig ontstond het vermoeden dat ammoniak via de lucht op de bodem gedeponiseerd kan bijdragen aan de verzuring van de bodem [Reuss, 1976]. De mate van verzuring van de bodem is afhankelijk van de hoeveelheid potentieel zuur dat op de bodem terechtkomt, de buffercapaciteit van de bodem en de bodem-plant-interacties. De bodemverzuring door ammoniak wordt veroorzaakt door de nitrificatie van ammoniak of ammoniumverbindingen in de bodem [Reuss, 1976], [van Breemen et al., 1982].

De primair geëmitteerde gassen SO_2 , NO_x en NH_3 kunnen in de atmosfeer worden omgezet of met elkaar reageren. Dit leidt tot de vorming van salpeterzuur (HNO_3) en zwavelzuur (H_2SO_4), en tot de vorming van de verzurende aerosolen ammoniumnitraat (NH_4NO_3) en ammoniumsulfaat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), zie figuur 5.4. Hierbij speelt ammoniak als base in eerste instantie een neutraliserende rol volgens:



hetgeen leidt tot neutralisatie van HNO_3 en H_2SO_4 . In de bodem kan NH_4^+ echter worden omgezet in NO_3^- waarbij alsnog zuur wordt geproduceerd via bacteriële omzetting (nitrificatie):

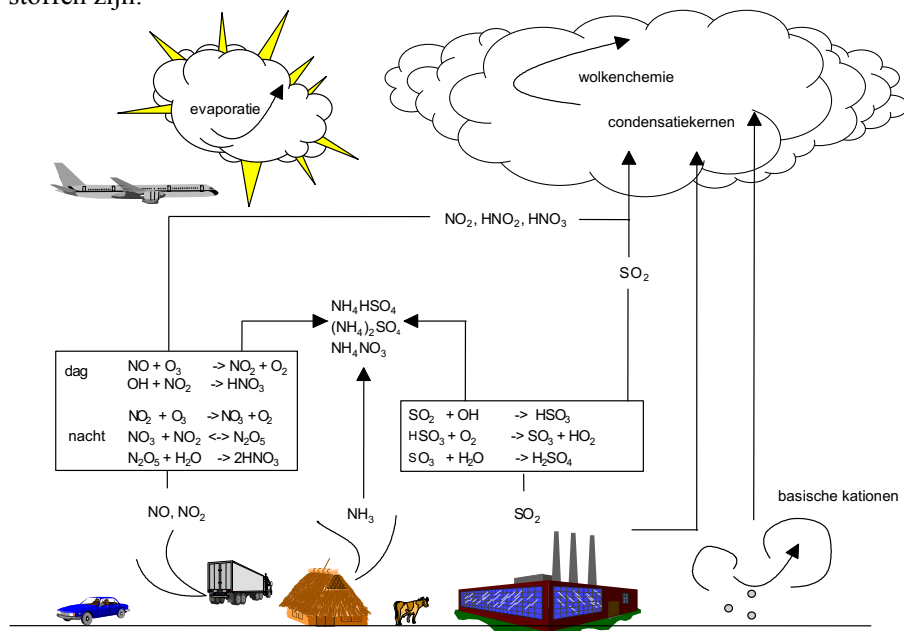


Per saldo van deze twee reacties werkt NH_3 dus maximaal voor 1 mol H^+ verzurend, waarbij het andere H^+ -ion afkomstig is van het geneutraliseerde zuur. Aangezien het bij verzurende depositie om verschillende stoffen gaat, is het, om de totale belasting te kunnen aangeven, nodig om deze stoffen onder één noemer te brengen. De totale belasting wordt hiertoe uitgedrukt in *potentieel zuur*, berekend volgens:

$$\text{potentieel zuur} = 2\text{SO}_x + \text{NO}_y + \text{NH}_x \text{ (mol H}^+ \text{ per ha per jaar).} \quad [5.3]$$

Hierin staat SO_x voor het totaal aan geoxideerde zwavelverbindingen, NO_y voor geoxideerde stikstofverbindingen en NH_x voor gereduceerde stikstofverbindingen. Het begrip *potentieel zuur* wordt gebruikt omdat NH_3 als potentiële zure stof wordt aangemerkt en omdat de neutraliserende werking van basische kationen hierin niet is meegeteld. Naast de menselijke bijdrage aan de bodemverzuring is bodemverzuring

ook een natuurlijk proces. De belangrijkste natuurlijke bronnen van verzurende stoffen zijn:



Figuur 5.4 Atmosferische chemie voor stoffen relevant voor de zure regen
OH-radicalen worden in de atmosfeer gevormd door reactie van water met geëxciteerd atomair zuurstof, dat wordt gevormd door fotolyse van ozon onder invloed van zonlicht.

- dissociatie van koolzuur (CO_2)
- het regenwater dat in natuurlijke omstandigheden een pH heeft van 5,6
- dissociatie van organische zuren
- surplus opname van kationen door planten
- natuurlijke emissies van potentieel verzurende stoffen.

Deze bronnen vormen een natuurlijk evenwicht met de successie van de ecosystemen en de interactie met de bodem. De bodemverzuring door natuurlijke bronnen is vele malen minder dan wat de mens veroorzaakt.

De buffercapaciteit van de bodem is een belangrijke factor. Wanneer de buffercapaciteit door de zuurtoevoer teniet wordt gedaan treden effecten op. In de bodem kunnen verschillende bufferreacties ontstaan: carbonaat-, silicaat- en aluminiumoxideverwerking en kationenomwisseling [van Grinsven et al., 1992]. De verschillende reacties hebben een verschillende buffercapaciteit en buffersnelheid, en werken, al naar gelang de aanwezigheid, verschillend in verschillende bodemtypen. Eerst zullen de buffers met een hoge buffersnelheid opraken, zoals de carbonaat- en aluminiumverwerking en de kationenomwisseling, daarna zullen de

gemakkelijk oplosbare silicaatmineralen oplossen. Als de zuurtoevoer groter is dan de verbruiksnelheid door de buffers zal de pH dalen en treedt verzuring op. De gevoeligheid van bodems is afhankelijk van de samenstelling ervan. In kalkrijke gronden, waar de pH meestal boven de 7,5 ligt, speelt verwerking van kalk een grote rol. In kalkloze, neutrale gronden vormen silicaatverwerking en kationenuitwisseling de belangrijkste buffer, terwijl in kalkloze, zure gronden, waar de pH beneden de 4,5 ligt, de aluminium-verwerking dat is. De buffercapaciteit is hierin vrijwel verdwenen.

Tijdens de buffering van het zuur in de bodem komen de zogenaamde basische kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} en Na^{+}), naast het voor de planten toxische aluminium (Al^{3+}) in oplossing. Deze stoffen worden met het water afgevoerd naar het grondwater, evenals de met het zuur meegevoerde sulfaten en nitraten. Nitraten kunnen ook worden gevormd wanneer ammoniumverbindingen worden geneutraliseerd (zie vgl. 5.1). Op deze wijze kan grondwatervervuiling optreden (zie paragraaf 5.3). De uitspoeling van de basische kationen betekent dat deze niet meer voor de planten beschikbaar zijn, terwijl zij wel noodzakelijk zijn voor de groei. Hierdoor kan bij de planten een gebrek aan K en Mg ontstaan, hetgeen zich uit in een verminderde vitaliteit. Het vrijgekomen Al kan toxisch werken en de plantenwortels aantasten waardoor water- en voedingsstoffenopname wordt bemoeilijkt.

Ammoniak kan, zoals gezegd, verzurend werken wanneer het ammonium door micro-organismen wordt genitrificeerd in de bodem (reactie [5.2]). Planten houden bij opname van voedingsstoffen hun lading neutraal. De opname van NH_4^{+} gaat daarom gepaard met uitscheiding van H^{+} . Wanneer het bij de reactie [5.2] gevormde nitraat wordt opgenomen door planten, wordt om de reden van neutralisatie ook een H^{+} -ion opgenomen. Als al het in de bodem gevormde nitraat door de planten zou kunnen worden opgenomen, wordt de bodem dus niet zuurder. Bij een overmaat nitraat is de opname echter onvoldoende, er treedt verzuring op en er spoelt nitraat uit naar het grondwater. Bodemverzuring door ammoniak ontstaat dus pas wanneer het uit ammonium gevormde nitraat niet door de planten wordt opgenomen, maar uitspoelt naar het grondwater. De feitelijke verzuring als gevolg van ammoniak hangt dus af van de hoeveelheid nitraat die naar het grondwater uitspoelt. Als al het gevormde nitraat uitspoelt is de actuele verzuring gelijk aan de potentiële.

In de bosgebieden in Nederland wordt de grootste bijdrage (65%) aan de actuele bodemverzuring geleverd door depositie van zwavelverbindingen [Heij en Schneider, 1996]. Stikstof draagt voor ongeveer 35% bij aan de bodemverzuring. Uitgaande van een verhouding in depositie van 30% stikstofoxiden (NO_x) t.o.v. 70% NH_x , zou NH_x voor ongeveer 25% bijdragen aan de verzuring van de bodem onder bossen. Belangrijker zijn dan ook de bijdrage van ammoniak aan de eutrofiëring van bosgebieden en de accumulatie van ammonium, die tezamen met de bodemverzuring een onbalans in nutriëntenvoorziening veroorzaken [Heij en Schneider, 1996] [Heij en Erisman, 1997].

Eutrofiëring

Wanneer meer stikstof wordt toegeleverd in een systeem, verstoort dat de stikstofkringloop, wat kan leiden tot eutrofiëring of vermesting van het systeem.

Extra stikstoftoevoer kan via de bodem verlopen of via bovengrondse opname door de planten en leidt tot een grotere circulatie van stikstof. Van nature is stikstof de beperkende factor in de meeste ecosystemen. Extra toevoer van N leidt tot een groeiversnelling, waar de stikstofminnende soorten het meest van profiteren en gaan overheersen, met als gevolg dat de soorten die in stikstofarme milieus voorkomen verdwijnen. Extra toevoer van N leidt bij bomen ook in eerste instantie tot een groeitoename van vooral de bovengrondse plantendelen. De groei van de wortels wordt er in eerste instantie niet door beïnvloed zodat de verhouding tussen boven- en benedengrondse massa groter wordt. Gevolg is dat een klein wortelstelsel in verhouding veel water en nutriënten moet opnemen voor een grote hoeveelheid biomassa.

Eutrofiëring is veruit het belangrijkste effect van stikstof. Een beschrijving hiervan komt in het vervolg van dit hoofdstuk uitgebreid aan de orde, bij Bossen, bij Overige natuurterreinen en bij Grond- en oppervlaktewateren.

Effecten van verzuring en eutrofiëring

Zowel de bodemverzuring als de eutrofiëring brengen een zodanige verandering in de bodem teweeg dat het voedingsstoffen aanbod voor de planten verandert. Door verzadiging van de bodem met stikstofverbindingen, in samenspel met bodemverzuring, ontstaan relatieve en absolute tekorten aan voedingsstoffen zoals calcium, magnesium en kalium. De bodemverzuring veroorzaakt onder meer uitspoeling van calcium, magnesium en kalium en het vrijkomen van aluminium, terwijl de verrijking van de bodem met stikstofverbindingen zorgt voor een overmaat aan stikstof. Dit leidt tot minder vitaliteit of te wel een verhoogd risico op schade als gevolg van ziekten, plagen, stormen, vorst en droogte. Naar schatting was in 1990 15% van de bosbodems verzadigd met stikstofverbindingen. Daarnaast komt in een groot deel van de Nederlandse zandgronden onder bos bij zure depositie aluminium vrij dat in deze gronden als belangrijkste buffer fungeert. Dit aluminium kan schade aan de wortels veroorzaken. Ook levert aluminium- (en nitraat-) uitspoeling een risico op voor de kwaliteit van het grondwater. Bijvoorbeeld het aluminiumgehalte in het ondiepe grondwater overschrijdt in 90% van de onderzochte boslocaties de drinkwaternorm. Voor nitraat is dit 30%. Wanneer bij hoge zuurbelasting uiteindelijk de hele buffer aluminiumvoorraad in de bodem zal zijn uitgeput, zal de pH sterk dalen. Dit is een vrijwel onomkeerbaar proces.

Combinatiestress

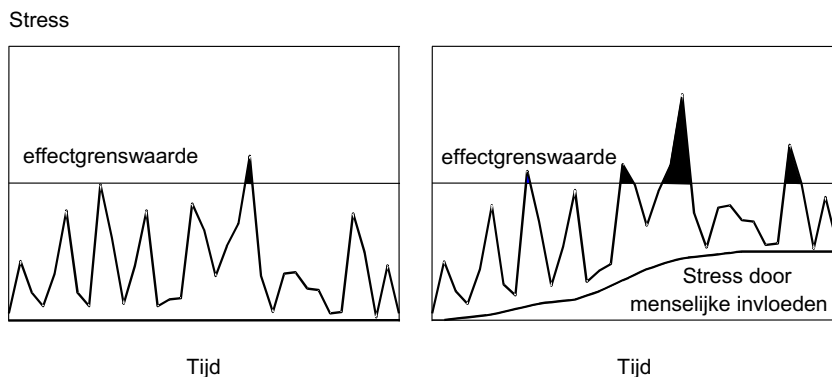
In de verschillende studies over de effecten van de ammoniakdepositie op de natuur is duidelijk geworden dat veel processen een rol spelen, maar ook dat ammoniak niet alléén verantwoordelijk is voor de effecten. Ammoniak is een van de vele antropogene bronnen die de stress op de ecosystemen vergroten: er is sprake van combinatiestress. De stressverhoging en de grotere kans op effecten bij overschrijding van de kritische waarden wordt door figuur 5.5 in beeld gebracht. De figuur geeft aan dat in de situatie waarin geen sprake is van combinaties van stress door menselijke invloeden, de effectgrenswaarde soms wordt overschreden tijdens extreme droogte, zeer zware stormen of zeer koude, langdurige winters. Wanneer nu

extra stress door menselijke effecten wordt geïntroduceerd, wordt de 'basis stresslijn' als het ware verhoogd, zodat ook bij wat minder extreme omstandigheden de effectgrenswaarde reeds wordt overschreden en de kans op effecten dus groter wordt.

Bossen

NH_x draagt bij aan de bodemverzuring en de eutrofiëring van bosgebieden. De toename van de stikstofbelasting heeft allereerst een toename van de groei van bomen tot gevolg (figuur 5.2). Accumulatie van stikstof en uitspoeling van nutriënten (door de bodemverzuring) leiden tot verstoorde water- en nutriëntenhuishouding van de plant. Er treedt een stabilisatiefase op, die bij voortgaande depositie overgaat in verval, waarbij de verhouding tussen bovengrondse massa en wortelmassa scheef komt te liggen en tenslotte resulteert in een afname van de vitaliteit. Effecten zullen dan ook optreden na een bepaalde accumulatie van N in het systeem.

De verhoudingen tussen de nutriënten in bladeren zijn de afgelopen jaren duidelijk verschoven naar een groter gehalte aan stikstof ten opzichte van bijvoorbeeld kalium en magnesium. Van den Burg en Kiewit (1988) hebben naaldconcentratieverhoudingen tussen K, Mg en N van verschillende boomsoorten, gemeten in 1956, vergeleken met die van 1988 (zie tabel 5.3). Uit hun onderzoek blijkt een toename van de hoeveelheid stikstof en een afname van de K/N- en Mg/N-verhoudingen. Vergeleken met optimale verhoudingen in gezonde bomen, blijkt er een verschuiving te hebben plaatsgevonden van een tekort aan stikstof in 1956 naar een overmaat in 1988. De veranderingen zijn het grootst voor de Douglas-spar. Deze boom laat ook een sterke afname in vitaliteit zien tussen 1984 en 1995 [Hilgen, 1995]. Door van Dijk et al. (1992) is een positief verband aangetoond tussen een verhoogd stikstofgehalte in bladeren of naalden van bomen en het vóórkomen van ziekte en plagen, zoals bijvoorbeeld de aantasting van de naalden door de schimmel *Sphearopsis sapinea*. Sinds 1946 registreert het IBN-DLO het vóórkomen van insectenplagen op bomen en struiken in Nederland. Uit de inventarisaties blijkt dat het de laatste jaren relatief vaak voorkomt dat insecten zich tot plagen ontpoppen [Moraal, 1996]. Het lijkt erop dat sommige plaaginsecten profiteren van de toenemende stikstofbeschikbaarheid, zoals bijvoorbeeld de eikenbladrollers in eikenbossen. Ook door de vergrassing, met name door de opmars van de bochtige smele, kon de roodzwarte den-nencicade zich in Nederland vestigen en bandnecrose veroorzaken in dennenbossen.

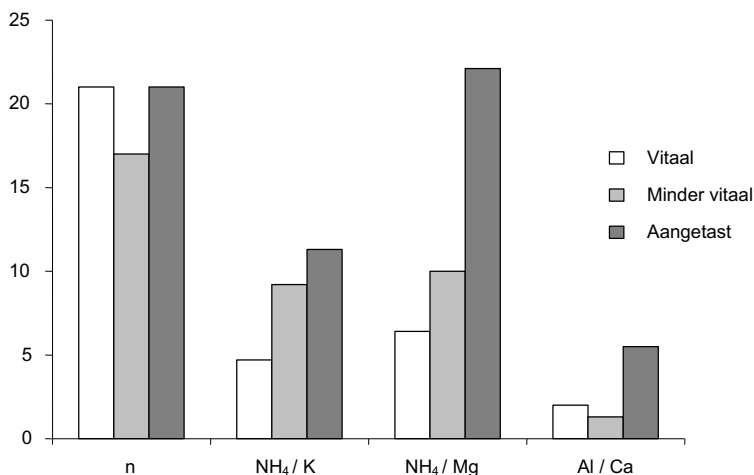


Figuur 5.5 De invloed van antropogene stress op het vóórkomen van overschrijdingen van de effectgrenswaarden

Een duidelijke relatie is ook aangetoond tussen de vitaliteit van de Corsicaanse den en nutriëntenverhoudingen in de bodem (figuur 5.6) [Roelofs et al., 1985]. De vitaliteit van de onderzochte Corsicaanse den bleek sterk af te nemen bij hoge verhoudingen tussen enerzijds NH_4^+ en anderzijds Mg^{2+} en K^+ als gevolg van een stikstof-overmaat. Bij Douglas blijkt de N-depositie een negatieve invloed op de P-voorziening te hebben [van den Burg, persoonlijke mededeling]. Voor Douglas blijkt de P-voorziening op arme zandgronden veel kritischer te zijn dan de K^+ - en Mg^{2+} -voorziening.

Tabel 5.3 Gemiddeld N-gehalte en verhoudingen tussen K-, Mg- en N-concentraties in naalden van een half jaar oud, voor de jaren 1956 en 1988 [van den Burg en Kiewit, 1988]

Boomsoort	N-gehalte		Nutriëntenratio (100 g g ⁻¹)			
	(% droge stof)		K/N		Mg/N	
	1956	1988	1956	1988	1956	1988
Grove den	1,5	2,3	34	27	3,0	2,7
Corsicaanse den	1,2	1,7	58	35	4,0	3,8
Douglas-spar	1,4	2,2	68	24	6,1	5,0



Figuur 5.6 Relatie van de vitaliteit van de Corsicaanse den met nutriëntenverhoudingen in de bodem [Roelofs et al., 1985]
De waarden zijn de gemiddelden over ongeveer 20 bomen

Overige natuurterreinen

Een belangrijk effect van ammoniakdepositie op natuurterreinen is een verarming van de kenmerkende soortenrijkdom en een verschuiving naar stikstofminnende soorten. Bekende voorbeelden hiervan zijn de toename van de bramen, brandnetels en grassen in de ondergroei van bossen en vergassing van heide door bochtige smeie (*Deschampsia flexuosa*) en pijpestrootje (*Molinia caerulea*).

Heidevelden hebben gedurende lange tijd deel uitgemaakt van het West-Europese landschap. Naast de dominante dwergstruiken komen nog verspreid enkele gras- en kruidensoorten voor, veelal met een rijke groei aan mossen en korstmossen, zie onder meer [Aerts en Heil, 1993]. De uitgestrekte heiden van het Europese laagland zijn ontstaan door menselijke invloed. Alleen in een nauwe zone aan de kust komt natuurlijke heide voor. Laaglandheiden worden op droge plaatsen gedomineerd door struikheide (*Calluna vulgaris*), op vochtige en natte plaatsen komt gewone dopheide (*Erica tetralix*) het meest voor. De natuurlijke ontwikkeling naar bos wordt in deze half-natuurlijke vegetaties voorkómen door het maaien, branden, begrazen met schapen, en het steken van plaggen. In de laatste 10–20 jaar is in de Nederlandse heidevelden een drastische toename waargenomen van een aantal grassoorten (met name bochtige smeie en pijpestrootje) ten koste van de oorspronkelijke heidevegetatie. Over de oorzaken van deze vergassing van zowel droge als natte heidevegetaties is in de jaren tachtig en begin jaren negentig uitgebreid onderzoek gedaan door verschillende universiteiten en instituten, zie onder meer [Heil en Diemont, 1983], [Aerts en Berendse, 1988], [Berendse, 1990], [van der Eerden et al., 1991].

Voor een recent overzicht van de ecologie van heiden, met speciale aandacht voor effecten van stikstof, wordt verwezen naar Aerts en Heil (1993) en van Dobben (1991). Zij concluderen dat veel heidevelden vergassen door een combinatie van

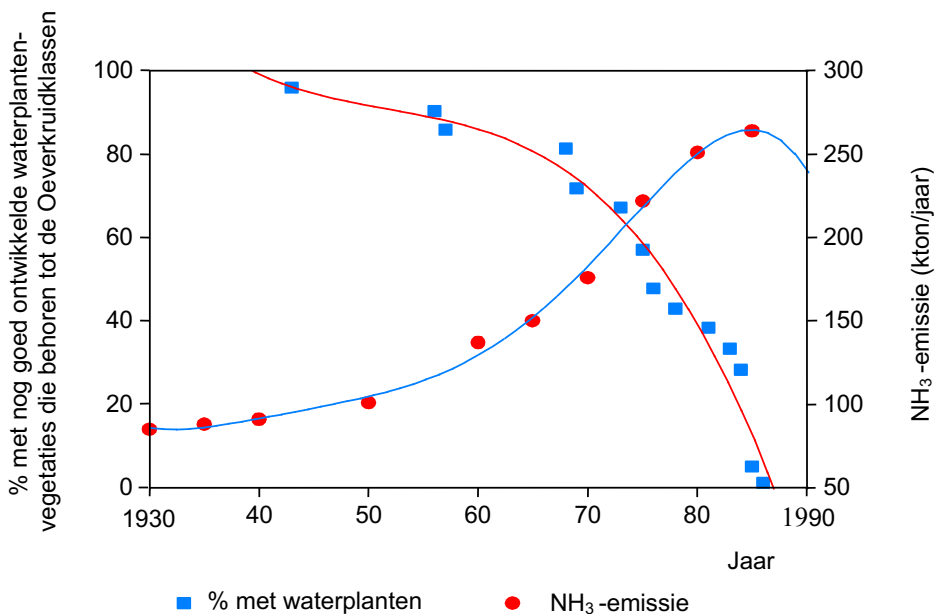
verschillende processen die alle worden beïnvloed door ammoniakdepositie. De concurrentiepositie van de grassen ten opzichte van heideplanten neemt toe bij hoge N-niveaus en ook de accumulatiesnelheid van organisch materiaal en stikstof in het systeem neemt toe waardoor de beschikbaarheid van N door mineralisatie groter wordt. Bij hoge ammoniakdepositie leidt dit in natte heiden tot vergrassing met pijpestrootje en het verdwijnen van de overige soorten. In droge heide nemen de grassen (vooral bochtige smeile) pas massaal toe als de hoge dwergstruiklaag door secundaire stressfactoren wordt geopend. Vooral de steeds frequenter voorkomende plagen van het heidehaantje (*Lochmaea suturalis*) en in mindere mate vorst- en droogteschade spelen hierbij een doorslaggevende rol.

In het Nederlandse heidelandschap kwamen tot voor kort op veel plaatsen zogenoemde heischrale graslanden voor. Deze werden op droge plaatsen gekenmerkt door karakteristieke plantensoorten als valkruid (*Arnica montana*), rozenkransje (*Antennaria dioica*) en liggende vleugeltjesbloem (*Polygala serpyllifolia*), terwijl op natte plaatsen veel planten als blauwe knoop (*Succisa pratensis*), parnassia (*Parnassia palustris*), heidekartelblad (*Pedicularis sylvatica*), en orchideeën aanwezig waren. De bodem van deze heischrale vegetatie was, net zoals de heidebodem, arm aan nutriënten, maar wel licht gebufferd (pH 4,5–6,0). De achteruitgang van deze vegetaties in Nederland is dramatisch: er komen vrijwel alleen nog grassen en wat heide voor. De eerder genoemde kenmerkende soorten zijn vrijwel alle verdwenen. Deze achteruitgang is vooral veroorzaakt door bodemverzuring ten gevolge van de depositie van NH_x en SO_x , zie onder meer [van Dam et al., 1986] en [Bobbink en Roelofs, 1995a]. Hierdoor neemt de Al-concentratie in de bodem sterk toe wat de groei van deze soorten remt. Tevens accumuleert ammonium in de bodem, deels door verhoogde depositie en deels door de geremde nitrificatie, waardoor de $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ -verhouding wordt verlaagd. Uit onderzoek is gebleken dat veel van de juist genoemde soorten hiervoor zeer gevoelig zijn [Houdijk et al., 1993] [De Graaf et al., 1994]. De achteruitgang wordt tenslotte nog versterkt door de overwoekering met N-minnende grassen (bijvoorbeeld pijpestrootje, bochtige smeile of gewoon struisgras, *Agrostis capillaris*).

In West-Europa zijn zwakgebufferde en voedselarme oppervlaktewateren op kalkarme minerale zandgronden zeer gevoelig voor de schadelijke effecten van atmosferische depositie. Het merendeel van deze wateren ligt in het midden, zuiden en oosten van ons land, en in de duinen ten noorden van Bergen. Deze zwak tot zeer zwak gebufferde wateren zijn veelal ondiep en worden merendeels gevoed door regenwater. Kenmerkend voor deze wateren, waaronder veel vennen, zijn waterplanten die alleen voorkomen in voedselarme omstandigheden, zoals oeverkruid (*Littorella uniflora*), waterlobelia (*Lobelia dortmanna*) en biesvaren-soorten (*Isoetes echinospora* en *lacustris*). Meer dan 70% van deze kenmerkende soorten staat op de rode lijst van bedreigde plantensoorten.

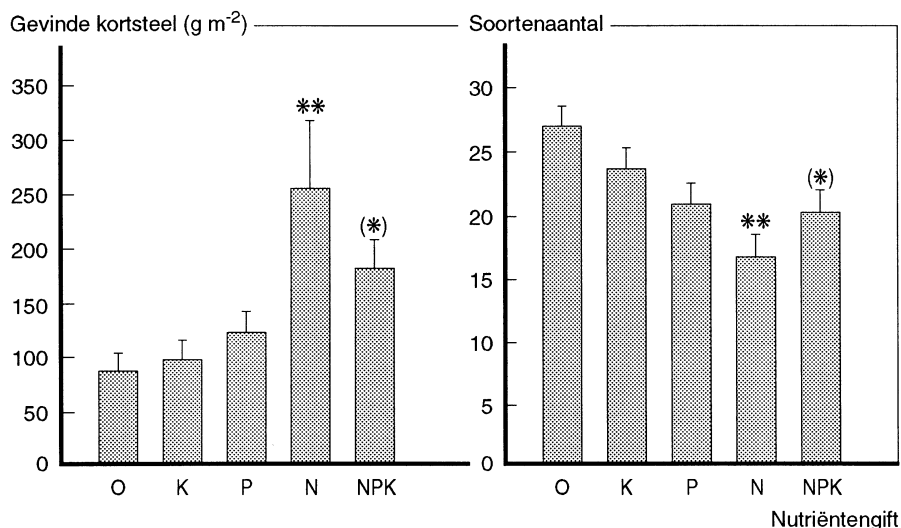
Onderzoek van de Katholieke Universiteit Nijmegen in zwakgebufferde wateren liet een sterk verband zien tussen de afname van goed ontwikkelde waterplantvegetaties, kenmerkend voor zwak gebufferde wateren, en de toename van de NH_3 -emissie in Nederland sinds de jaren vijftig (figuur 5.7) [Roelofs, 1983], [Arts, 1987].

Dit empirisch verband werd bevestigd door onderzoek in mini-ecosystemen, waar de waterkwaliteit en de groei van de soorten werd onderzocht bij beregening met zwavelzuur of ammoniumsulfaat. De afname van de buffercapaciteit in het water en de afname van de soorten bleek veel sterker wanneer ammonium werd toegevoegd dan in alle andere gevallen [Schuurkes et al., 1987]. De achteruitgang van deze waterplanten kan worden verklaard door de verlaagde buffercapaciteit (in deze wateren bicarbonaat) door de nitrificatie van NH_4^+ in de waterlaag. De pH van het water daalt tenslotte tot onder 4,5 (4,4–3,8). Deze verzuring van zwak gebufferde wateren leidt tot sterke veranderingen van de ionenbalans van het water. Hierdoor wordt vooral de anorganische koolstof-, stikstof- en aluminiumhuishouding in hoge mate beïnvloed [Roelofs, 1986], [Bobbink en Roelofs, 1995b]. Ten gevolge van deze fysisch-chemische veranderingen van het oppervlaktewater verandert de vegetatie volledig. Vrijwel alle karakteristieke ondergedoken waterplanten worden vervangen door meer algemene soorten als knolrus (*Juncus bulbosus*) en veenmossen (*Sphagnum* spec). Ook de ammoniumconcentraties in de waterlaag nemen sterk toe en de eerder genoemde soorten profiteren van deze voedingsstof en gaan sterk woekeren. Tot slot, door de ophoping van NH_4^+ in het systeem, ontstaan voor gevoelige plantensoorten toxische NH_4^+ -concentraties en te hoge $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ -ratio's in het water [Roelofs et al., 1984] [Schuurkes et al., 1986]. Deze effecten van ammoniakdepositie veroorzaken ook een sterke afname van de diversiteit van andere organismen; vooral bij microflora, microfauna en macrofauna, waaronder amfibieën en vissen, gaan enkele zuur- en ammoniumtolerante groepen sterk domineren, zie onder meer [Leuven, 1988].



Figuur 5.7 Afname van goed ontwikkelde waterplantvegetaties van zwakgebufferde wateren

Het meeste onderzoek naar de effecten van verzurende en eutrofiërende depositie is uitgevoerd in ecosystemen (bossen, heiden, oppervlaktewateren) in voedselarme en zwak- tot niet gebufferde milieus. Echter, ook ecosystemen in goed gebufferde situaties kunnen aangetast worden door de depositie van ammoniak. Deze ecosystemen zijn met name gevoelig voor de eutrofiërende effecten van ammoniak. Een goed gedocumenteerd voorbeeld hiervan zijn de kalkgraslanden. Kalkgraslanden zijn verspreid aanwezig in de heuvels en middelgebergten van West- en Centraal-Europa. In Nederland worden zij op de hellingen in Zuid-Limburg aangetroffen, omdat alleen daar kalkgesteente voorkomt. De bodem van kalkgraslanden is dan zeer sterk gebufferd met een kalkgehalte van ca. 10% en een pH van 7–8. De vegetatie van deze, onbemeste graslanden was tot voor kort zeer soortenrijk, met zowel veel nationaal als internationaal bedreigde planten- en diersoorten [Willems, 1987], [Schaminée et al., 1996]. Vooral de rijkdom aan orchideeën en vlinders is vermaard. Heden ten dage worden kalkgraslandvegetaties vrijwel alleen nog aangetroffen in natuurgebieden. Uit onderzoek in het laboratorium en in verschillende Zuid-Limburgse kalkgraslanden is gebleken dat bijna alle stikstof (ammonium en nitraat) die extra in deze natuurterreinen terecht komt, in het ecosysteem blijft en vrijwel niet uitspoelt als nitraat [van Dam, 1990]. Door de zeer sterke buffering is gevonden dat de bodem-pH niet veranderde. Verder is aangetoond dat bij experimenteel verhoogde toevoer van stikstof (ammonium of nitraat) één grassoort (gevinde kortsteel, *Brachypodium pinnatum*) toch sterk ging overheersen (figuur 5.8) [Bobbink et al., 1988], [Bobbink, 1991]. De kalkgraslanden ‘vergrasten’, vergelijkbaar met de heidevegetaties op zure bodems. Door de woekering van dit gras werden veel van de karakteristieke plantensoorten overgroeid, waardoor ze veel minder licht tot hun beschikking kregen. Tenslotte daalde de soortenrijkdom hierdoor sterk. Vooral veel bedreigde plantensoorten uit kalkgraslanden gingen sterk achteruit (figuur 5.8) [Bobbink, 1991]. Er is ook in internationaal verband geconcludeerd dat de hoge deposities van ammoniak, ondanks de goede buffering, de biodiversiteit in deze kalkgraslanden toch sterk bedreigt [Bobbink et al. 1992].



Figuur 5.8 Bovengrondse biomassa van gevinde kortsteel en soortenaantal per 50×50 cm² na toevoegingen van extra nutriënten gedurende 3 jaar

Grond- en oppervlaktewateren

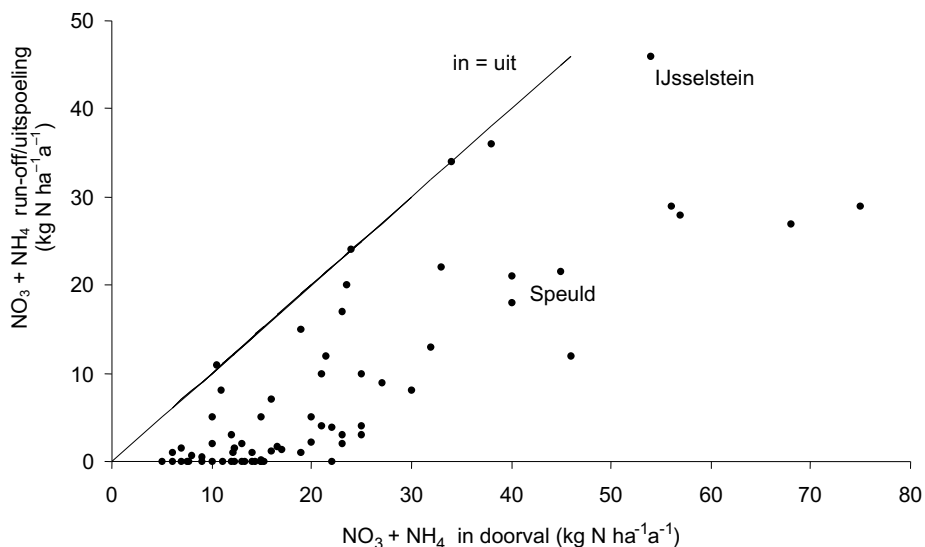
Grondwater

Grondwater is het reservoir voor onze drinkwatervoorziening. Het kan verontreinigd raken door uitspoeling van aluminium en nitraat als gevolg van bodemverzuring en/of te hoge stikstofdepositie [Heij en Schneider, 1991], [de Vries, 1994]. Door de hoge stikstofgiften en door het onderwerken van mest vindt onder landbouwgronden uitspoeling van nitraat naar het grondwater plaats [RIVM, 1996]. Ook in natuurgebieden treedt door te hoge stikstofdepositie uitspoeling van nitraat op. Uit metingen van het bovenste grondwater onder 150 bosopstanden blijkt dat in het bijzonder onder de grove-den-opstanden in meer dan 35% van de gevallen de nitraatconcentratie de EG-richtlijn voor drinkwater overschrijdt. Voor eik-opstanden is dit in ongeveer 20% van de gevallen vastgesteld [de Vries et al., 1994]. Nitraatuitspoeling treedt op wanneer de input van NH_4^+ en NO_3^- groter is dan de opnamecapaciteit van het systeem. Dise en Wright (1995) hebben alle beschikbare metingen van de nitraatflux naar het bovenste grondwater uitgezet tegen de (doorval)depositie (zie figuur 5.9). De rechte lijn in deze figuur geeft aan bij welke waarden de input gelijk is aan de output, dus wanneer het systeem is verzadigd. Als de punten ver beneden deze lijn liggen, wat zich voordoet bij lage stikstofbelastingen, neemt het systeem nog stikstof op en circuleert die stikstof in de kringloop. Als de punten dichtbij de lijn liggen, wordt de input gelijk aan de nitraatuitspoeling naar het grondwater. Uit de figuur blijkt dat bij systemen belast

met ongeveer 0–9 kg N per ha geen uitspoeling plaatsvindt, tussen de 9–25 kg soms wel en dat boven de 25 kg zeer hoge N-verliezen optreden.

Oppervlaktewater

Door de directe toevoeging via de lucht van ammoniak aan oppervlaktewateren, rivieren en/of zeeën, de afwatering van nitraat via afspoeling en/of uitspoeling wordt de stikstofconcentratie verhoogd. De verhoging van deze voedingsstof heeft evenals



Figuur 5.9 Stikstofuitspoeling uitgezet tegen de input voor verschillende opstanden in Europa, ontleend aan [Dise en Wright, 1995]

bij terrestrische systemen een sterk verhoogde groei van stikstofminnende soorten tot gevolg. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om eendekroost in sloten of bepaalde algensoorten in meren en op zee. De sterk verhoogde groei kan ten koste gaan van andere, meer zeldzame soorten. Doordat er één soort gaat overheersen en in grotere hoeveelheden aanwezig is dan van nature, kan dit bovendien leiden tot rotting en stank, zuurstofloosheid en verspreiding van gifstoffen. Mede als gevolg hiervan worden ook vissen en kleine dieren slachtoffer van stikstofverrijking.

Stikstof is nodig voor de groei. Het natuurlijk systeem is ingesteld op een bepaalde toevoer van stikstof. De problemen doen zich evenals bij terrestrische systemen pas voor wanneer teveel stikstof aanwezig is. Niet alle organismen profiteren evenveel van de toegenomen hoeveelheid stikstof. De meest zeldzame soorten zijn het best aangepast aan de voedselarme situatie en profiteren het minst van de voedselrijke situatie. Hierdoor verliezen ze de concurrentieslag met stikstofminnende soorten. De voedselarme soorten worden verdrongen door de stikstofminnende soorten, zoals de gele plomp, eendekroos of bepaalde algensoorten. Er treedt verarming op van de aquatische milieus. Door de sterke toename van bepaalde soorten ontstaat een ket-

tingreactie. De toename van het eendekroos aan het oppervlak van de sloot is er de oorzaak van dat planten op de bodem te weinig licht krijgen en afsterven. Door de sterke groei van de algen vormt zich een groene waas in het water. Ook hierdoor dringt er minder licht door het water. Dit heeft nadelige gevolgen voor bijvoorbeeld de snoek, een roofvis die zijn prooi via zicht opspoort. De snoek kan minder makkelijk aan zijn prooi komen. Door de lichtvermindering neemt ook het aantal waterplanten en daarmee de schuilplaatsen voor jonge snoeken af. Jonge snoeken zijn daardoor kwetsbaarder. Een en ander heeft ertoe geleid dat het aantal snoeken is afgenomen en de prooien van de snoek, zoals de brasem en de blankvoorn, zijn toegenomen. De brasem op zijn beurt houdt de troebelheid in stand door de waterplantloze bodem te omwoelen op zoek naar kleine bodemdierpjes. Door het omwoelen komen er weer meer voedingsstoffen in het water. Verder vreet de brasem alle watervlooien uit het water. Watervlooien eten algen. Door het verdwijnen van de watervlooien nemen de algen nog sterker toe en is de kring rond [van den Nieuwenhof, 1995]. Dit heet verbraseming.

Wanneer het warm en licht is en er voldoende voedingsstoffen aanwezig zijn kunnen algen zich zeer snel vermenigvuldigen (algenbloei). Hierdoor kunnen sloten, plassen en meren op een mooie zomerdag gevuld raken met een groene algensoep. Als de algen massaal afsterven bedekken ze de waterbodem en gaan daar rotten. Dit levert niet alleen veel stank op, maar reduceert ook de zuurstof in het water, zodat andere organismen het moeilijk krijgen en kunnen stikken. Ook op zee treedt algenbloei op door de toevoer van voedingsstoffen via de lucht en rivieren. Zo ontstaan soms kilometers lange drijfvlakken van algen. Hieronder bevinden zich ook algensoorten die giftige stoffen afscheiden welke worden opgenomen door schelpdieren, zoals mosselen en oesters, wat weer tot ziekte bij mensen kan leiden. De gifstoffen hebben invloed op vissen, vogels en andere organismen. Vaak zijn langs de kust grote hoeveelheden schuimvlokken zichtbaar die bestaat uit dode algen. Blauwalgen of blauwwieren zijn algen die gifstoffen kunnen uitscheiden. Deze stoffen hebben effect op watervlooien, vissen en andere organismen. Ook mensen kunnen er ziek van worden of last van ondervinden: jeuk, irritatie van de slijmvliezen en maag- en darmklachten.

Effecten op materialen

Ammoniak corrodeert een aantal metalen of legeringen. De mate van corrosie wordt vergroot door de aanwezigheid van water [NRC, 1976]. Koper, tin, zink en legeringen van deze metalen corroderen snel in aanwezigheid van ammoniak. Wanneer kwik in contact wordt gebracht met ammoniak kunnen reactieproducten ontstaan die zeer explosief zijn. Aan de andere kant wordt ammoniak ook wel gebruikt om corrosie van metalen door zure gassen tegen te gaan. Het ammoniak neutraliseert de zure gassen en voorkomt zodoende corrosie. Een voorbeeld hiervan is de toevoeging van ammoniakgas aan brandvloeistof voor het tegengaan van corrosie in tanks voor branders.

Ammoniak heeft ook effect op niet-metalen. Het kan houtverzachting veroorzaken, door interactie met de cellulosevezels, een reactie die wel wordt toegepast in de houtindustrie. Ammoniak veroorzaakt uitzetten van natuurlijk rubber en kan beton aantasten wanneer een hoge concentratie koolstofdioxide aanwezig is. Bijna alle soorten plastic zijn ongevoelig voor blootstelling aan ammoniak. Het effect van NH_3 op kalksteen via verzuring is al eerder beschreven.

Overige effecten

Ammoniak kan ook het klimaat beïnvloeden. Het absorbeert sterk in de band rond de 10 μm en gedraagt zich als broeikasgas. De levensduur van ammoniak is echter zo kort vergeleken met die van de andere broeikasgassen, dat we mogen aannemen dat het geen rol van betekenis speelt in de opwarming van de aarde [Kasting, 1982]. Het speelt echter wel een rol in de koeling van (delen van) de aarde. Door de reactie van NH_3 met de zuren in de atmosfeer ontstaan ammoniumhoudende aerosolen (zoals $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en NH_4NO_3), die voornamelijk voorkomen in de deeltjesgrootteklasse 0,1–2 μm . Deze deeltjes kunnen een directe en een indirecte koelende werking uitoefenen. Het directe effect betreft het terugkaatsen van zonlicht, dat dus leidt tot minder opwarming. Het indirecte effect verloopt via de vorming van wolken. De aerosoldeeltjes vormen condensatiekernen waarop bij oververzadiging waterdamp condenseert en wolken ontstaan. De vorming van het aantal wolkendruppeltjes is afhankelijk van de aerosolsamenstelling en het aantal deeltjes. Door een toename in NH_3 -emissies neemt het aantal deeltjes toe en dus ook het aantal wolkendruppeltjes. Deze zorgen ervoor dat het zonlicht effectief wordt gereflecteerd. Aangezien de transportafstand van deeltjes in de orde van 500–1000 km ligt, is het koelende effect regionaal het belangrijkste. Het zou een verklaring kunnen zijn voor de relatief kleine stijging, of zelfs daling, van de temperatuur in en nabij de industriële gebieden van de wereld. Er moet hier worden gesproken van een maskering van de toename van het broeikaseffect. Wanneer er geen aerosolen waren, was de opwarming van de aarde veel groter geweest. Maatregelen voor vermindering van aerosolen (verzuringsbeleid, NH_3 -emissiereductie enzovoort) in de atmosfeer leidt waarschijnlijk tot een verhoging van de aardtemperatuur. Wat het regionale effect uiteindelijk voor consequenties zal hebben is niet bekend.

Kritische waarden en overschrijdingen

De gewenste milieukwaliteit voor natuurlijke ecosystemen ten aanzien van ammoniakdepositie kan in beeld worden gebracht aan de hand van de zogenoemde kritische depositiewaarden. De hoeveelheid depositie die een ecosysteem nog kan verdragen zonder schade te ondervinden wordt de kritische depositiewaarde of kritische belasting ('critical load') genoemd. Een kritische waarde is gedefinieerd als een waarde waarbeneden geen veranderingen in de soortensamenstelling optreden of

(soms) bepaalde processen optreden (zoals uitspoeling van stikstof of ophoping van stikstof).

Hoe lager de kritische waarde des te gevoeliger is het ecosysteem. Ten aanzien van de ammoniakdepositie kan pas worden gesproken over een goede milieukwaliteit als de kritische depositiewaarden niet meer worden overschreden. Er zijn kritische waarden afgeleid voor totaal zuur en voor totaal stikstof en deze zijn beschreven als 'range'. De range van kritische depositiewaarden is een weerspiegeling van de variatie binnen het desbetreffende vegetatietype, de variatie in onderzoeksresultaten van een groot aantal onderzoeken in West-Europa en de variatie in monitoring-gegevens.

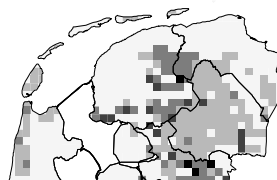
In het *Additioneel Programma Verzuringsonderzoek*, en in internationaal verband (UN-ECE en WHO) zijn kritische depositiewaarden vastgesteld voor verschillende componenten, zie onder meer [Heij en Schneider, 1991], [Bobbink et al., 1995], [Bobbink et al., 1996]. Deze kritische waarden zijn afgeleid voor verschillende ecosystemen of bodemtypen, gerelateerd aan bepaalde effecten, zoals grondwatervervuiling, vegetatieverandering, bosvitaliteit enzovoort. Op dit moment worden de kritische waarden geëvalueerd in het project Herevaluatie Verzuringdoelstellingen aan welk project veel Nederlandse instituten deelnemen.

Een kaart met de verdeling van de huidige natuur vormt de basis voor de bepaling van de ruimtelijke verdeling van de kritische waarden in Nederland [Klein et al., 1996]. De kritische waarden voor de overige gebieden uit de *ecologische hoofdstructuur* (EHS) zijn afgeleid van de bodemkaart van het Staringcentrum-DLO. Voor de ruimtelijke verdeling zijn de kritische stikstofdepositiewaarden uit tabel 5.4 aangehouden. Er is steeds uitgegaan van de laagste waarden uit de range. Deze zijn gecorrigeerd voor de bijdrage van de stikstofoxidendepositie aan de totale stikstofdepositie en voor de buitenlandse bijdrage aan de ammoniakdepositie per $5 \times 5 \text{ km}^2$ gridcel. Dit is gedaan om alleen dat deel van de kritische waarden te beschouwen dat door de Nederlandse ammoniakbronnen mag worden opgevuld. Dit is geen garantie dat de totale stikstofdepositie ten gevolge van alle binnen- en buitenlandse bronnen uiteindelijk beneden de kritische waarde zal liggen, omdat dit afhankelijk is van de (evenredige) reductie in het buitenland en van de aannames omtrent de NO_y -depositie. De aldus verkregen kaart is gegeven in figuur 5.10. De kritische waarden variëren van $350 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ voor vennen in Brabant tot $2000 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ voor kalkgraslanden.

Inmiddels zijn kritische depositieniveaus uitgebreid bestudeerd. In het kader van het Stikstofonderzoekprogramma (STOP) werd onderzoek gedaan naar de gebieds-differentiatie van kritische belastingsniveaus [Erisman en van der Eerden, 1999] met de volgende uitkomsten. De kritische waarden voor ecosystemen kunnen in drie categorieën worden ingedeeld:

- i) natuurwaarde (biodiversiteit): $5\text{--}10 \text{ kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$
- ii) houtproductie (bos): $20\text{--}30 \text{ kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$, en
- iii) uitspoeling nitraat onder natuurgebieden tot een concentratie van 25 mg/l :
 $20\text{--}40 \text{ kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ ($14 \text{ kg ha}^{-1}\text{a}^{-1} = 1000 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$).

Voor enkele vegetaties is het onder een aantal voorwaarden mogelijk door effectgerichte maatregelen (zoals maaien, afplaggen) de kritische waarde te verhogen met 15-30 kg N ha⁻¹a⁻¹ (zie volgende sectie). Dergelijke maatregelen moeten worden gezien als tijdelijk, ter overbrugging naar een situatie waarin de depositie van stikstof wel fors is afgenomen. Omdat de kritische waarden in Nederland in sterke mate en op grote schaal worden overschreden heeft in STOP-verband validatie van deze waarden plaatsgevonden. De uitkomsten leiden over het algemeen tot de conclusie dat de gebruikte kritische waarden niet onnodig stringent zijn. Dat geldt met name voor bescherming van natuurwaarden.



Figuur 5.10 Kritische ammoniakdepositiewaarden (Nederlands aandeel) voor de huidige natuur en de EHS, uitgaande van de laagste waarde uit de range (A) en bij inzet van beheermaatregelen (B)

Tabel 5.4 Kritische depositiewaarden voor stikstof voor vegetatietypen, naar Klein et al. (1996) en voor regio's met dominante bodemtypen, naar de Vries (1996)

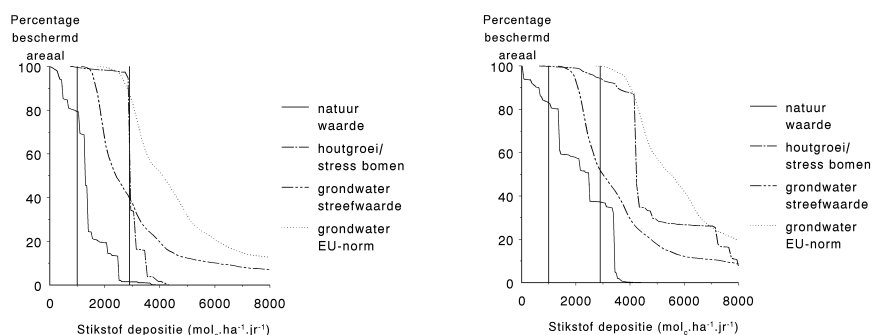
Vegetatietype	Kritische depositie-waarde (mol ha ⁻¹ a ⁻¹)	Regio's (bodemtype)	Kritische depositie-waarde (mol ha ⁻¹ a ⁻¹)
heide	1100–1600	heuvellandschap (löss)	900
kalkgrasland	1100–1800	hoge zandgronden (zand)	700
duinvegetatie, kalkrijk	1100–1400	rivierlandschap (zand/klei)	850
duinvegetatie, kalkarm	700–1100	laagveen (veen)	1300
zeer arme naaldbossen	500–700	kleilandschap (klei)	1000
overige naaldbossen en loofbossen	700–1400	duinlandschap (zand)	700
hoogveen	350–700	afgesloten zeelandschap (klei)	1000
vennen	350–700	getijdeland (klei)	1000
trilvenen	1400–2500		
kalkrijke duinplassen	700–1400		
droog schraalland, zilverhaver-verbond	1400–2200		
droog schraalland, buntgras-associatie	1100–1400		
heischraalland	700–1100		

Door een gebied nader te specificeren (grondwaterstand, bodemsoort, bodemsamenstelling en dergelijke) zijn binnen de ranges nauwkeuriger waarden te geven. In sommige specifieke situaties kunnen ook hogere waarden worden gehanteerd. De strengste kritische waarden zijn die voor behoud van biodiversiteit. Bij een stikstofdepositie van 14 kg N ha⁻¹a⁻¹ (1000 mol ha⁻¹a⁻¹), de generieke beleidsdoelstelling voor 2010, wordt nog steeds 20% van het areaal natuur onvoldoende beschermd (zie figuur 5.11). Dit betreft vooral gevoelige, floristisch waardevolle, systemen zoals hoogvenen, schraalgraslanden en duinvegetaties. Bij de huidige depositieniveaus (landelijk gemiddelde 42 kg (3000 mol ha⁻¹a⁻¹), met grote regionale verschillen) staat de biodiversiteit, en in mindere mate ook de houtproductie en de grondwaterkwaliteit, onder druk.

Uit berekeningen blijkt dat het hanteren van minder strenge beschermingscriteria een aanzienlijk groter 'beschermd' areaal oplevert. Dit is beleidsmatig relevant omdat het een hulp kan zijn bij de beoordeling van de kosteneffectiviteit van maatregelen. Ook is het mogelijk om op lokaal niveau aan te geven wat bepaalde keuzes voor de hoogte van de maximaal toelaatbare depositiewaarde betekenen voor de te nemen maatregelen, bron- dan wel effectgericht.

Wanneer de stikstofbelasting wordt verlaagd is een snelle respons van het bossysteem te verwachten en is herstel van het systeem mogelijk, zoals uit experimenten in het bos te IJsselstein is gebleken. De stress-tolerantie en groei van bomen kunnen al na enkele jaren meetbaar verbeterd zijn. Herstel van biodiversiteit duurt vaak (veel) langer en is bovendien veelal alleen maar mogelijk indien tevens effectgerichte maatregelen worden getroffen, zoals maaien of plaggen. Uiteraard is een voorwaarde dat de zaadvoorraad nog aanwezig is en dat de andere condities zoals vochtvoorziening en zure depositie niet limiterend zijn.

Binnen STOP werd aandacht besteed aan verschillen in effectrisico's van NO_y en NH_x . Ammonium wordt vrijwel onmiddellijk opgenomen in de microbiële of planten-biomassa, of geadsorbeerd aan organische stof. Nitraat passeert de wortelzone veel makkelijker, zeker in de Nederlandse bossen die allemaal gedeeltelijk of volledig stikstofverzadigd zijn en heeft daardoor voor de vegetatie minder nadelige effecten (wel natuurlijk voor het grondwater). Ook zijn verschillen gevonden in de effecten van NH_x en NO_y op planten. Het concentratieniveau waarbij groeiremming optreedt is veel lager voor NO en NO_2 dan voor NH_3 . NO wordt weliswaar minder snel opgenomen door planten, maar is wel vier tot twintig maal toxischer dan NO_2 . Voor Nederlandse situaties betekent dit waarschijnlijk dat zich nabij wegen toxische effecten van NO kunnen voordoen. Voor hoge bronnen, zoals raffinaderijen en industrieën geldt dit in veel mindere mate omdat NO snel omgezet wordt in NO_2 . Ook zijn er duidelijke aanwijzingen dat in het bodemvocht ammonium, NH_4 , in tegenstelling tot nitraat, NO_3 , tot toxische effecten leidt.



Figuur 5.11 Percentage beschermd areaal voor de verschillende functies bij verschillende stikstofdepositieniveaus. De verticale lijnen geven de beleidsdoelstelling voor 2010 ($1000 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1} = 14 \text{ kg N ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) en het huidige depositieniveau ($3000 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1} = 42 \text{ kg N ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) aan. Linker figuur: uitgaande van meest optimale kritische waarden. Rechter figuur: uitgaande van minder stringente beschermingscriteria, namelijk 70 i.p.v. 80% bescherming van soorten, boven- i.p.v. ondergrens van kritische waarden voor stressgevoeligheid van bomen, 50 i.p.v. 25 mg/l nitraat in grondwater, grondwaterkwaliteit uitgaande van een bufferend vermogen van 60 i.p.v. 0 jaar.

Ook binnen het project *Herijking Verzuuringsdoelstellingen* zijn de kritische waarden geëvalueerd (RIVM, 1999). De resultaten van het *Additioneel Programma Verzuuringonderzoek* werden bevestigd. Nieuw t.o.v. APV-3 is dat het beter mogelijk is om de gevolgen van depositie van zuur en totaal stikstof op de soortensamenstelling in ecosystemen vast te stellen. Daarbij is gebruikgemaakt van modelberekeningen en empirisch vastgestelde depositieniveaus. Dit geeft de mogelijkheid om de kritische waarden specifiek voor de verschillende ecosystemen en omstandigheden te berekenen, gebruikmakend van ecosysteemtype, waterbeschikbaarheid, zuurgraad en stikstofbeschikbaarheid. De waarden uit tabel 5.4 kunnen dan ruimtelijk ook variëren.

Kritische NH₃-depositiewaarden voor natuur bij toepassing van effectgerichte maatregelen (EGM)

De waarden in tabel 5.4 geven een range van stikstofdeposities die nog voldoende bescherming bieden om de systemen volledig te laten voortbestaan. De meeste van de gewenste vegetatietypen worden daarbij normaliter beheerd door middel van zogenoemde reguliere beheermaatregelen. Bij heischraalland gaat het om een extensief begrazings- en maaibeheer, maar bij hoogveen dienen beheermaatregelen achterwege te blijven. Naast regulier beheer kunnen zogenoemde 'effectgerichte maatregelen' worden toegepast. Dit zijn herstelmaatregelen voor ecosystemen die zijn aangetast door eutrofiëring en verzuring. Indien effectgerichte maatregelen blijvend zouden worden toegepast is een hogere depositie toelaatbaar. Via *expert judgement* zijn zogenoemde kritische depositiewaarden met EGM (effectgerichte maatregelen) afgeleid. Onder 'kritische depositiewaarden met EGM' wordt hier verstaan de depositie waarboven nadelige effecten optreden indien naast het eventuele regulier beheer ook effectgerichte beheermaatregelen worden toegepast. Deze waarden zijn in tabel 5.5 opgenomen. De ruimtelijke verdeling ervan is gegeven in figuur 5.10 (B).

Toekomstverkenningen

In de rapportage *De effecten van de Integrale Notitie Mest- en Ammoniakbeleid op de ammoniak-problematiek in relatie tot natuur en bos in de ecologische hoofdstructuur*, [Klein et al., 1996], is aangegeven dat bij uitvoering van de maatregelen uit de *Integrale Notitie mest- en ammoniakbeleid* (IN) een ammoniakemissievermindering van 43–60% haalbaar is in 2010 ten opzichte van 1980 (emissie 1980: 234 kton). De beoogde landelijke doelstelling van 70% vermindering wordt daarmee niet bereikt. Er resteert een groot 'gat' tussen de met het generieke beleid te realiseren milieukwaliteit en de voor het natuurbeleid gewenste milieukwaliteit. De ammoniakdepositie blijft te hoog in 75–85% van het areaal van natuur en bos dat gevoelig is voor ammoniak.

In de rapportage van het project *Natuurgericht ammoniakbeleid* uitgevoerd onder leiding van de Directie Natuurbeheer van het Ministerie van LNV wordt geconcludeerd dat extra aanvullend beleid noodzakelijk is om de doelstellingen uit het *Natuurbeleidsplan* (NBP), [Min. LNV, 1990], te realiseren. Ook uit de *Vierde Milieuverkenning* (MV4) en de *Natuurverkenning 97*, die in 1997 zijn uitgegeven, blijkt

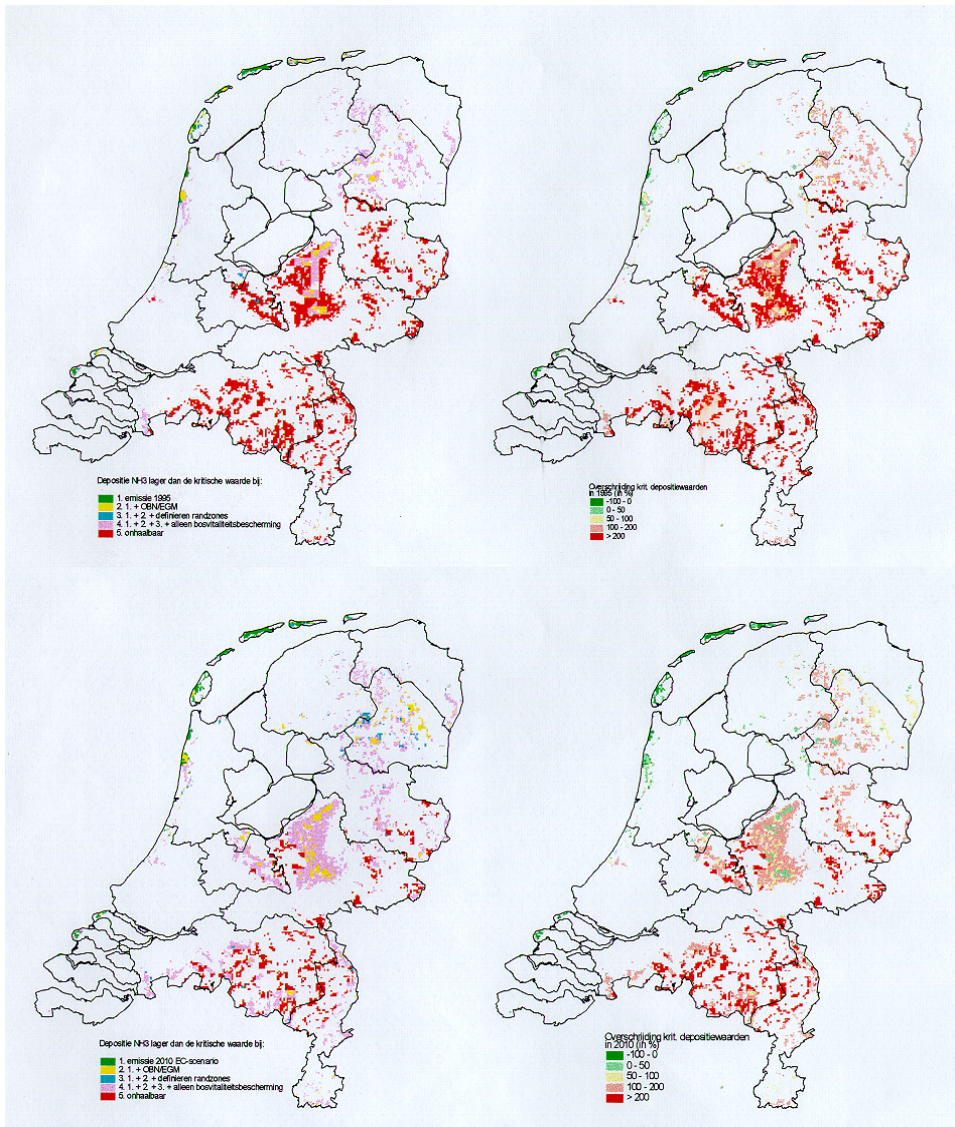
Tabel 5.5 Kritische depositiewaarden voor stikstof voor natuurdoeltypen met inzet van effectgerichte maatregelen (EGM)

Vegetatietype	Kritische depositiewaarde met EGM (mol ha⁻¹a⁻¹)	Opmerking
heide	2200	
kalkgrasland	2500	
duinvegetatie, kalkrijk	1800	
duinvegetatie, kalkarm	1400	
bosecosystemen	700–1400	geen EGM mogelijk
hoogveen	700	
trilvenen	1400–2500	geen EGM mogelijk
zwak gebufferde vennen	1400	
zure vennen	350–700	geen EGM mogelijk
kalkrijke duinplassen	1800	
droog schraalland, zilverhaververbond	1400–2200	
droog schraalland, buntgras-associatie	1100–1400	
heischraalland	1400	

dat er een groot spanningsveld is en blijft bestaan tussen de natuur en de landbouw voor wat betreft de ammoniakproblematiek.

Elders in dit boek worden schattingen gegeven voor de ontwikkeling van de emissies in de komende jaren. Deze schattingen zijn door het RIVM met behulp van het OPS-model vertaald in deposities op 5×5 km² in Nederland voor de jaren 2010 en 2020, en voor 2020* (= 2020 met extra maatregelen). Vergelijking tussen de berekende depositiewaarden en de kritische waarden levert inzicht in de mate van overschrijding en daarmee in het risico op effecten de komende jaren. Figuur 5.12 brengt de overschrijding in beeld van kritische waarden in 1995 en in 2010. In figuur 5.13 is het landelijk areaal getekend van de verschillende overschrijdingen voor de verschillende jaren. In 1995 zijn de meeste gebieden zonder perspectief (65%), slechts 2% is groen, wat wil zeggen dat de depositie van ammoniak onder de laagste kritische waarde ligt. Vier procent van het areaal kan met EGM worden beschermd. Voor 28% van het gebied geldt dat de depositie de bosvitaliteit niet zal aantasten.

De situatie in 2010 laat een verbetering zien ten opzichte van die in 1995. Het gebied zonder perspectief is afgenomen tot 25% van het areaal ten gunste van het gebied waar bosvitaliteitsbescherming mogelijk is (58%). Tussen 2010 en 2020 verbetert de situatie niet veel, dat blijkt reeds uit de emissieschattingen voor die jaren, die slechts 10% verschillen. In 2020* is de situatie wel sterk verbeterd. De kosten die gemaakt moeten worden om dit te bereiken zijn echter hoog. In 2010 (en 2020) heeft



Figuur 5.12 Overschrijding van verschillende kritische waarden voor NH_3 -gevoelige natuur in de EHS in 1995(A) en in 2010 (B)
Uit: MV-4 [RIVM, 1997]

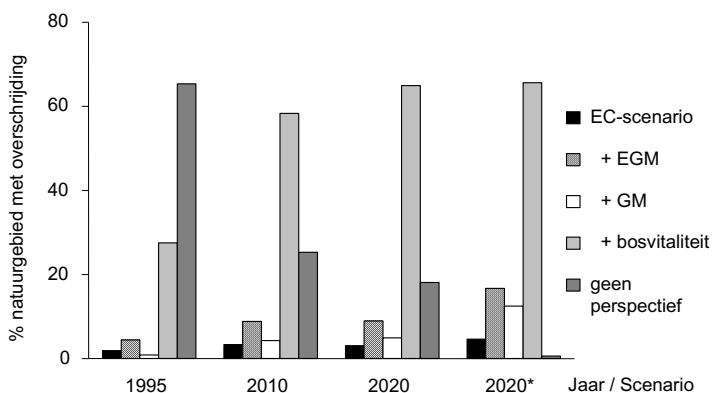
ongeveer een kwart van de natuurgebieden een aanzienlijke overschrijding, waardoor deze gebieden hier als niet perspectiefvol zijn aangemerkt. Deze gebieden zijn voornamelijk te vinden in Midden- en Oost-Brabant, Noord-Limburg, de Gelderse Vallei en Overijssel. De overschrijding valt buiten de wetenschappelijke onzekerheid in depositieschattingen en in de kritische waarden.

Alleen de natuurgebieden op de Waddeneilanden en het noordwestelijk kustgebied kunnen bij uitvoering van het huidig beleid worden beschermd. Daar bovenop kan dan nog ongeveer 10% van het natuurareaal in Nederland worden gevrijwaard van te hoge ammoniakbelasting, wanneer EGM/OBN en gebiedsgerichte maatregelen worden getroffen. Het grootste deel van de natuurgebieden valt in de klasse waarbij de bosvitaliteit nog beschermd kan worden ($< 2000 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$). Dit is wel inclusief 10% depositiereductie door gebiedsgerichte maatregelen.

In 2020* is de situatie rooskleuriger. Er komen nog maar zeer weinig gebieden zonder perspectief voor (0,6%). Het gebied met slechts bosvitaliteitsbescherming is afgenomen ten gunste van het gebied dat te beschermen is door inzet van EGM/OBN (17%) en gebiedsgerichte maatregelen (12%). Opvallend is echter dat het gebied dat met het stringente beleid in 2020* reeds is beschermd, amper is uitgebreid (5%, zie figuur 5.13). Wanneer een overlay zou worden gemaakt van de hot spot in Nederland, blijkt dat er in relatieve zin geen verbetering optreedt.

Ook bij compensatie of verplaatsing van natuur en bos in zwaarbelaste gebieden naar gebieden waar de milieucondities gunstiger zijn vindt zelfs in 2020* overschrijding plaats van kritische waarden. De situatie in het schoonste gebied (Noord-Nederland) is nog steeds zodanig dat EGM/OBN nodig is om voldoende bescherming te bieden. Wanneer gebieden zouden worden gecompenseerd in het noorden moet toch dit soort maatregelen genomen worden om deze gebieden te beschermen. Duidelijk is dat, wanneer wordt uitgegaan van de huidige ruimtelijke verdeling van emissiegebied (landbouwactiviteit) en natuur, het knelpunt tussen landbouw en natuur, ondanks forse emissiereducties, onoplosbaar is.

Ongeveer tegelijk met het verschijnen van dit boek zal RIVM voor de vijfde keer zijn Milieuverkenningen het licht doen zien. De in dit boek gepresenteerde cijfers zijn dan meteen een jaar minder actueel. Toch zal het algehele beeld door de nieuwe RIVM-cijfers weinig veranderen: er is en blijft voorlopig een zeer groot gat tussen de natuurdoelstellingen en de stikstofbelasting.



Figuur 5.13 Percentage van het areaal natuurgebieden waar bij de verschillende maatregelen overschrijding van kritische waarden plaatsvindt (zal plaatsvinden), voor 1995, 2010, 2020 en 2020*. Uit: MV-4 [RIVM, 1997]

6

Bronnen van ammoniak

NH₃ is een natuurlijk bestanddeel van de atmosfeer. De oceanen, de mest van wilde dieren en ouder wordende en rottende planten vormen de belangrijkste bronnen van het natuurlijke ammoniak in de lucht. De hoogste concentraties werden vroeger gemeten in de steden, waarschijnlijk als gevolg van de aanwezigheid van de vele paarden en andere dieren en door de verbranding van kolen waarbij ook NH₃ vrijkomt. Tegenwoordig is dierlijke mest de grootste bron van NH₃.

Verdamping van ammoniak uit natuurlijke en antropogene bronnen is afhankelijk van chemische evenwichten en meteorologische factoren. Met uitzondering van verbrandingsbronnen kunnen de ammoniakbronnen worden beschouwd als oplossingen van NH₃ en NH₄⁺, afkomstig van biologische mineralisatie van organisch materiaal, hydrolyse van ureum, anorganische antropogene mest, of reacties in de cellen van levende planten. Deze stoffen zijn in evenwicht volgens:



waarbij:

$$K_b = [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] \quad [6.2]$$

De verhouding NH₃ / NH₄⁺ is sterk afhankelijk van de pH: bij pH < 6 is deze 0 en nadert 1 bij pH > 10. Het evenwicht hangt ook af van de temperatuur van de oplossing; bij toenemende temperatuur verschuift het evenwicht naar links (NH₃) en vice versa. De dampdruk van NH₃ boven de oplossing kan worden bepaald met de wet van Henry:

$$p_s = R T [\text{NH}_3] / H \quad [6.3]$$

Hierin is p_s de dampdruk van NH₃, H is de Henry-constante en [NH₃] de molaire concentratie van NH₃ in oplossing. De vergelijkingen 6.2 en 6.3 geven aan dat de ammoniakdampdruk (en dus ook de emissie) toeneemt met toenemende concentratie van NH₄⁺ in oplossing, pH en temperatuur.

De uitwisseling tussen de bron en de atmosfeer kan worden beschreven aan de hand van een eenvoudige vorm van de eerste wet van Fick:

$$F = k (p_s - p_a) \quad [6.4]$$

waarin p_a de atmosferische partiële druk van ammoniak is en k de uitwisselingscoëfficiënt die wordt bepaald door de diffusiesnelheid en door de meteorologische omstandigheden. Er zal dus emissie plaatsvinden indien er een positief dampdrukverschil bestaat tussen de lucht boven de oplossing en de atmosfeer ($p_s > p_a$) en er zal opname of depositie plaatshebben indien de atmosferische partiële druk van ammoniak groter is dan de evenwichtsdampdruk. De atmosferische partiële druk kan hoger zijn dan de dampdruk van ammoniak boven een aantal natuurlijke bronnen. Zelfs bij zeer sterke natuurlijke bronnen kan het effect variëren tussen emissie en depositie, afhankelijk van bijvoorbeeld de dagelijkse gang in temperatuur. Ondanks dat grote emissie van natuurlijke bronnen kan plaatshebben kan de netto emissie door het tegelijkertijd optreden van depositie veel kleiner zijn. Daarnaast geldt dat in gebieden met veel antropogene emissies de natuurlijke emissies van minder belang zijn. Door de sterk verhoogde atmosferische ammoniakconcentratie als gevolg van de antropogene emissie volgens de wet van Fick (vergelijking 6.4) is geen emissie mogelijk maar treedt depositie op.

In dit hoofdstuk zal een kort overzicht worden gegeven van de belangrijkste bronnen van ammoniak, de bijdrage aan de totale emissie in Nederland en de ruimtelijke verdeling ervan. Het hoofdstuk wordt besloten met een overzicht van de mogelijkheden om de emissie van NH_3 te reduceren en van de effecten van die reductie op de Nederlandse emissie.

Broncategorieën van ammoniak

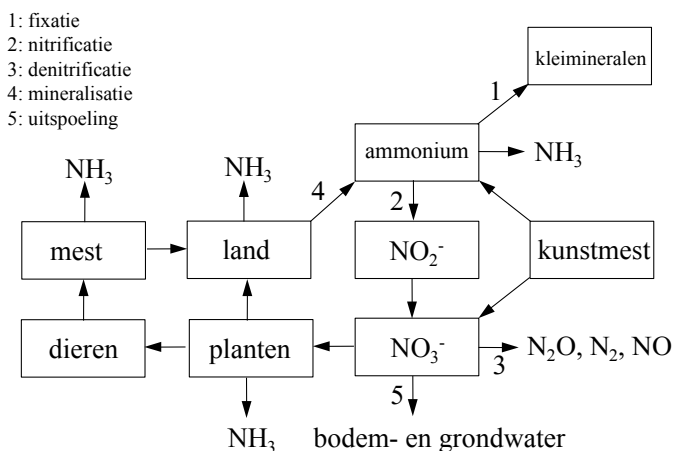
Ammoniak kan vrijkomen uit een groot aantal verschillende bronnen: aanwending van stikstofhoudende kunstmest, verbranding van steenkool, uitlaatgassen van auto's die zijn uitgerust met een katalysator, natuurlijke processen in bodem en vegetatie, huishoudens, industrie en ontleding van dierlijke mest, zie bijvoorbeeld [Buijsman et al., 1984; 1987].

Dierlijke mest

Verreweg de belangrijkste bron in Nederland is de emissie uit dierlijke mest. De hoogte van de emissie is afhankelijk van de samenstelling van de mest en van de meteorologische omstandigheden. Mest bestaat uit urine en feces. De urine is een afscheidingsproduct van de nieren en bevat afvalstoffen van biologische lichaamsfuncties. De stikstof is voornamelijk aanwezig in de vorm van ureum en urinezuur, en in mindere mate van hippuurzuur. Bij vogels komt meer urinezuur voor dan bij de zoogdieren. Ureum wordt door bacteriën omgezet in ammoniumcarbonaat (urease), dat een niet-stabiele verbinding is van koolzuur en ammoniak [Kolenbrander en de la Lande Cremer, 1967], onder gunstige omstandigheden valt het gemakkelijk uiteen in CO_2 , H_2O en NH_3 . Door het ontsnappen van het koolzuur zal de pH van de vloeistof stijgen, waardoor ammoniak vervluchtigt. Hippuurzuur, dat vrij veel voorkomt in urine van paarden en schapen,

wordt omgezet in benzoëzuur en glycoll, waaruit bij bewaring ammoniak kan vervluchtigen. De omzetting van ureum gebeurt zeer snel; het begint direct na het urineren en wordt in de mestopslag voltooid. De vervluchtiging van ammoniak uit de mest wordt geremd door de concentratie van het gas boven de mest: wanneer er een evenwicht is ontstaan tussen de ammoniumconcentratie in de mest en de ammoniakconcentratie in de lucht erboven stopt de vervluchtiging (zie vergelijking 6.4). De feces bevatten de stikstof in de eiwitafbraakproducten die tijdens de spijsvertering onvoldoende zijn afgebroken. Deze producten worden niet zo snel in NH_3 omgezet. Tijdens de opslag van de mest en bij de aanwending ontwijkt het ammoniak.

De stikstofkringloop in mest is weergegeven in figuur 6.1. In hoofdstuk 4 werd reeds nader ingegaan op de stikstofkringloop. Voor nu volstaan we met aan te geven op welke plaatsen in de kringloop ammoniakemissie kan plaatsvinden. Van de 100 g N die een melkkoe per dag opneemt wordt er globaal slechts 20 teruggevonden in de melk; de rest wordt afgescheiden via de mest. Bij varkens blijft van iedere 100 g N uit het voer 30 g achter in het varken zelf, de resterende 70% komt in de mest terecht. Dit vormt het startpunt van de stikstofkringloop. Uit de mest heeft emissie plaats, in de stal, tijdens de opslag of in de weide en tijdens en na het aanwenden van de mest op het land. In de bodem wordt het ammonium vastgelegd in kleimineralen, of genitrificeerd. Dit laatste proces is het belangrijkste. De nitrificatiestap verloopt via nitriet. Nitraat en/of ammonium kan worden opgenomen door de planten. De overmaat nitraat kan uitspoelen naar het grondwater, een deel wordt gedenitrificeerd en vervluchtigt als NO , N_2O of N_2 . Een andere bron van stikstof in de vorm van ammonium of nitraat vormt kunstmest. Kunstmest volgt dezelfde route als dierlijke mest. De planten kunnen door overmatige stikstofopname via de atmosfeer of via de bodem weer een deel afscheiden via de huidmondjes. Wanneer de planten afsterven kan een deel van het ammonium uit de plant vervluchtigen. Als de planten door de dieren worden gegeten is de keten rond. Extra stikstof kan aan de keten worden toegevoegd door invoer van krachtvoer en door toepassing van kunstmest.



Figuur 6.1 De stikstofkringloop in mest



Figuur 6.2 Emissiemetingen na mesttoediening te Schagerbrug

De emissie uit dierlijke mest is afhankelijk van een grote hoeveelheid factoren. Zo is de voersamenstelling van belang, het soort en de leeftijd van het dier, de omgeving waarin de mest wordt geproduceerd en opgeslagen, de behandeling van de mest binnen en buiten en tot slot de manier van aanwenden. Deze factoren kunnen weer worden beïnvloed door de meteorologische omstandigheden.

De emissie uit de verschillende landbouwbronnen kan theoretisch en via metingen worden bepaald, zie bijvoorbeeld [de Winkel, 1988], [Heij et al., 1991], [van de Hoek, 1994]. De hoeveelheid stikstof in de mest berekent men op theoretische gronden en via vervluchtigingsratio's of emissiefactoren wordt vervolgens de NH_3 -emissie geschat. De emissiefactoren worden getoetst aan of afgeleid uit metingen van de ammoniakemissie voor de betreffende broncategorie. De laatste jaren zijn veel metingen uitgevoerd om vervluchtigingsratio's voor de verschillende broncategorieën te bepalen. Zo zijn metingen uitgevoerd in verschillende staltypen [Monteny, 1992], boven proefvelden met verschillende soorten mest of mestaanwendings-technieken [Mulder en Huijsmans, 1994] en tijdens beweiding [Heij et al., 1991]. Voorbeelden van veldmetingen zijn gegeven in figuur 6.2. Er zal hier niet gedetailleerd op experimenten worden ingegaan; de kennis afgeleid uit de grote hoeveelheid metingen zal slechts in algemene zin worden aangegeven.

De mest- en ammoniakstromen zijn schematisch weergegeven in figuur 6.3. Hieruit en ook uit figuur 6.1 blijkt duidelijk dat de verschillende vervluchtigingspunten elkaar beïnvloeden: wanneer er uit de stallen al zeer veel NH_3 vervluchtigt, zal er minder in de mest beschikbaar zijn om bij de opslag of de aanwending te vervluchtigen. Dit inzicht is van belang om de maatregelen op de juiste bron te richten. In de volgende secties komen de vier broncategorieën apart aan de orde.

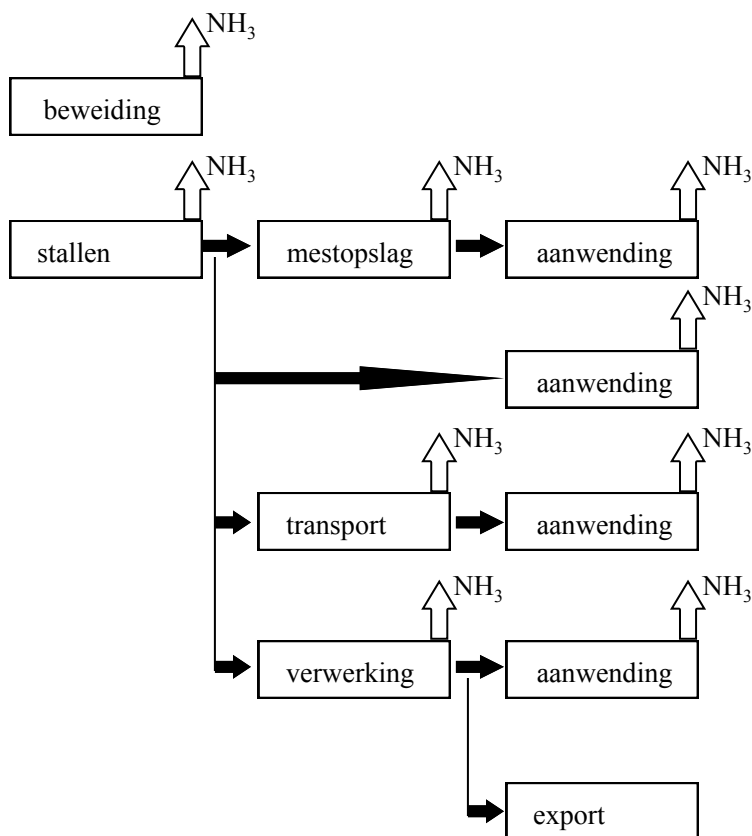
Stallen

De emissie uit stallen is afhankelijk van de voersamenstelling die de hoeveelheid stikstof in de mest mede bepaalt, het soort, aantal, en het gewicht van de dieren, het stalsysteem, de behandeling van de mest en urine in de stal, en de ventilatie (natuurlijk of geforceerd) in combinatie met de weersomstandigheden (stabiliteit, windsnelheid, temperatuur).

Er bestaan verschillende staltypen voor *rundvee* [Monteny en Erisman, 1998]: de ligboxenstal waarin verreweg het meeste rundvee wordt gehuisvest, en de grupstal. Binnen deze twee groepen kan nog weer onderscheid worden gemaakt aan de hand van het type vloer en de mestopslag. Er bestaan roostervloeren of dichte vloeren, met of zonder hellend vlak. De mest wordt buiten in een put of silo bewaard. Rundveestallen zijn overwegend op natuurlijke wijze geventileerd en onverwarmd. Het rundvee staat het gehele winterseizoen op stal. In de zomer loopt het in de wei, maar niet overal onbeperkt. Vanwege organisatorische en rantsoenmatige redenen wordt het rundvee 's nachts opgestald. Voor het melken worden de dieren meestal naar de stal gehaald. Ruwweg 65% van de mest wordt in de stal geproduceerd en 35% erbuiten. Bij de bepaling van de emissie gaan we uit van drie typen dieren: melkkoeien,

vleesvee en vleeskalveren. De excretie in kg N per dier verschilt sterk. Bijlage A geeft een overzicht van ammoniakemissiefactoren per diercategorie. De tabel is overgenomen uit de *Uitvoeringsregeling Interimwet Ammoniak en Veehouderij*, een uitgave van de ministeries VROM en LNV. De excretie is het hoogst voor melkkoeien en het laagst voor vleeskalveren, die ook het kleinste gewicht hebben. De emissie van melkkoeien is het hoogst en bedraagt 8,8 kg NH₃ per dierplaats. De voersamenstelling bepaalt de hoeveelheid NH₃ die in de stal wordt gevormd, via de hoeveelheid ureum in de urine [Monteny en Smits, 1997]. De hoeveelheid NH₃ die daadwerkelijk wordt uitgestoten is van andere factoren afhankelijk. Deze staan vermeld in tabel 6.1. Figuur 6.4 geeft de doorsnede van enkele verschillende staltypen.

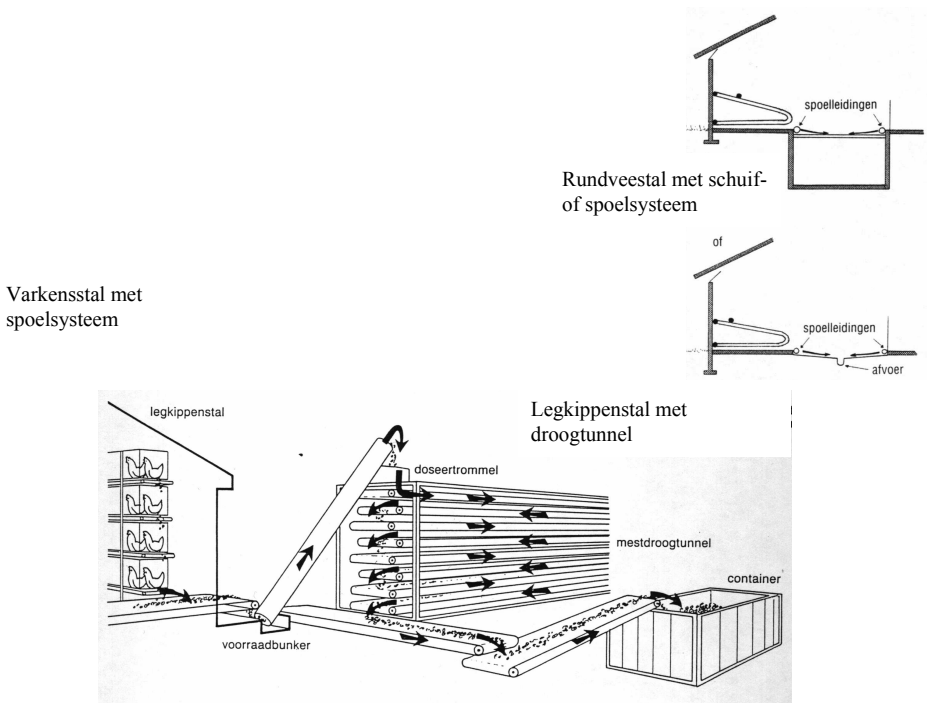
In de *varkenshouderij* worden natuurlijk en geforceerd geventileerde stallen onderscheiden. Daarnaast is de vloerconstructie van belang (hellend, volledig of gedeeltelijk roostervloer) alsook de mestafvoer en eventuele aanzuring. Het verschil tussen de verschillende staltypen en diercategorieën in de ammoniakemissie komt goeddeels naar boven bij vergelijking van de emissiefactoren uit Bijlage A. De emissie wordt bepaald door dezelfde factoren die bij rundvee van belang zijn. De emissie is naast deze factoren sterk afhankelijk van de grootte van het dier.



Figuur 6.3 Schematische weergave van de verschillende ammoniakbronnen in de landbouw

Bij het fokken van *pluimvee* worden alternatieve stalsystemen gebruikt. Er zijn twee staltypen met dunne mest: i) de batterij met open mestopslag onder de batterij, en ii) de mestbandbatterij met dagontmesting, waarbij de mest twee maal per week wordt afgevoerd naar een gesloten put. Voor de droge mest bestaan vier staltypen: i) de diepstal, ii) de mestbandbatterij waarbij de mest op de band geforceerd wordt gedroogd en eenmaal per week afgevoerd naar elders, iii) hetzelfde systeem maar dan met opslag van de mest op het eigen bedrijf, en iv) de stal met grondhuisvesting. Net als bij de varkensmesterij is ook deze productietak niet grondgebonden en moet er dus afzet van mest worden gevonden.

Om de emissie te kunnen bepalen is het nodig de concentraties in de uitstromende lucht te kennen en het debiet van de luchtstroom zelf. Voor natuurlijk geventileerde stallen zijn deze grootheden moeilijk vast te stellen. Bij de mechanisch geventileerde stallen is dat wat makkelijker omdat er maar een paar uitgangen zijn en het ventilatie-debiet eenvoudiger is te bepalen, bijvoorbeeld door gebruik te maken van tracer-gassen. Emissies worden bepaald door de concentratie in de stal continu te meten en het ventilatiedebiet te bepalen, door benedenwinds aan de lezijde van de stal op verschillende plekken de concentratie te meten of door in de dwarsdoorsnede van de pluim de concentratie te meten al dan niet tegelijkertijd met in de stal losgelaten tracer-gassen.



Figuur 6.4 Doorsnede van enkele staltypen, ontleend aan [de Vries, 1990]

Tabel 6.1 Parameters van belang voor de emissie van NH_3 in de stal
[Monteny en Erisman, 1999]

Proces	Parameter
urine- en fecesproductie	ureumconcentratie in de urine
	dikte van de urineplekken
	oppervlak van de urineplekken
	frequentie van urineren
	vloeroppervlak
enzymatische ureumomzetting	ureumconcentratie in de urine
	urease-activiteit
dissociatie	temperatuur
	pH
vervluchtiging van NH_3	temperatuur
	luchtsnelheid
	vloeroppervlak

Tabel 6.2 Opslagcapaciteit voor dierlijke mest in Nederland
overgenomen uit [van der Hoek, 1994]

Type opslag	Diercategorie	Capaciteit (in miljoen m³)
mestkelder	rundvee	17,4
	varkens	6,2
	pluimvee	0,4
mestsilo	rundvee	5,2
	varkens	1,8
mestzak		0,4
foliebassin		1,3
Totale opslagcapaciteit		32,7
		Gemiddelde opslagduur (in maanden)
	rundvee	5,2
	waarvan buiten de stal	1,4
	varkens	6,8
	waarvan buiten de stal	1,8

Opslag

De emissie uit mestopslagen is afhankelijk van de mest Samenstelling, het emitterend oppervlak en het type afdekking. Tegenwoordig is afdekken van de mestopslag verplicht. Er is veel discussie over het gebruik van strooisel als afdeklaag. Onderzoek heeft uitgewezen dat aanbrengen van strooisel een natuurlijke 'deksel' vormt op de mest. De mestopslagen in kelders al of niet onder de stal zijn afgesloten en de mest kan zonder veel ammoniakemissie worden leeggepompt. De opslagcapaciteit van de mest is ongeveer 4 tot 6 maanden mestproductie voor melkkoeien, 6 tot 8 maanden voor vleesvarkens en leghennen. Er bestaan diverse typen opslagen. Tabel 6.2 geeft er een overzicht van. Hierin is tevens opgenomen wat de capaciteit was in 1992. Sinds het uitrijverbod is ingegaan en aangescherpt neemt de opslagcapaciteit toe. De emissie uit de opslag is laag ten opzichte van de emissies uit de overige broncategorieën.

Beweiding

De emissie tijdens beweiding is afhankelijk van de mest Samenstelling, de hoeveelheid dieren, de tijd dat de dieren in de wei staan, landgebruik, bodemtype, bodemvochtgehalte en meteorologische omstandigheden. Het stikstofgehalte van het gras bepaalt hoeveel het vee aan stikstof binnen krijgt en bepaalt dus mede de ammoniakemissie uit de achtergelaten mest. Dit betekent dat de eerder op het grasland aangebrachte hoeveelheid (kunst)mest weer verantwoordelijk is voor de emissie via het weidevee. Ook de atmosferische depositie draagt voor een deel bij aan de emissie uit de weide, via verrijking van het gras. De emissies uit urineplekken en uit feces verschillen.

Aanwending

De 'aanwending' van de mest op het land bevindt zich aan het einde van de mestketen. De emissie tijdens en na aanwending is afhankelijk van de mest Samenstelling, de aanwendingstechniek, het landgebruik, bodemtype, bodemvochtgehalte en van de meteorologische omstandigheden. Hoe hoger de concentratie ammonium-stikstof in de mest des te hoger is de emissie. De emissie is ook hoger bij hogere windsnelheden en temperaturen. Regen, of toevoeging van vocht in het algemeen verlaagt de emissie, tenzij dit in beperkte mate gebeurt want een weinig vocht kan de emissie juist bevorderen.

Tot een paar jaar terug maakte aanwending het grootste deel uit van de totale emissie (zie ook verder in dit hoofdstuk). Door invoering van de onderwerkverplichting is deze bijdrage verkleind. De conventionele technieken bestonden uit het spuiten van de dunne mest over het land (figuur 6.5) en het verspreiden van droge mest vanaf de mestkar. De tegenwoordige technieken zijn bijvoorbeeld voor grasland: i) mestinjectie, de mest wordt op een diepte van 12 tot 18 cm ingebracht, de injectietanden hebben een onderlinge afstand van 50 cm, ii) zode-injectie, hierbij wordt de mest op een diepte van 6 tot 9 cm ingebracht, de onderlinge afstand van de sleuven is 25 tot 30 cm, en iii) zodebemesting, de mest wordt hier op een diepte van 5 à 7 cm ingebracht, de onderlinge afstand tussen de sleuven bedraagt 20 tot 28 cm.

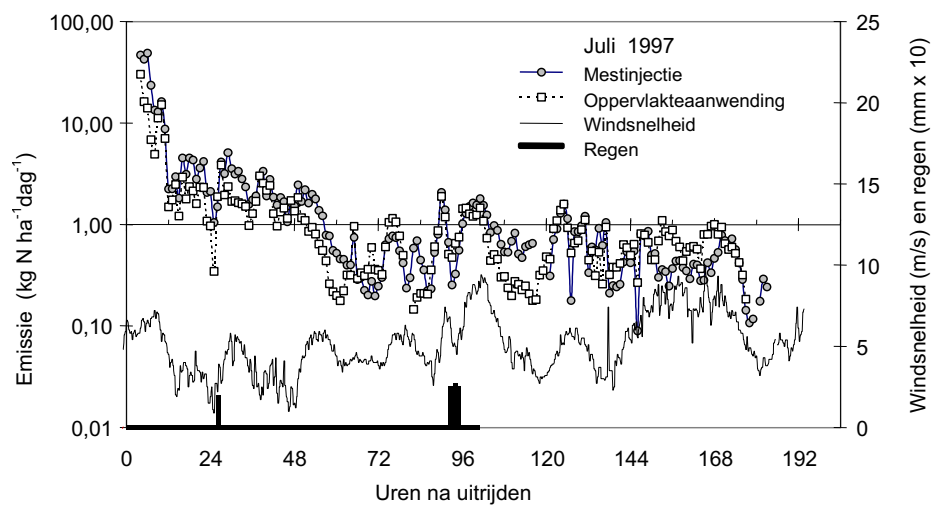
Figuur 6.5 Conventionele bovengrondse aanwending van mest

Voor emissie-arme aanwending op bouwland moet de mest worden geïnjecteerd of na ‘oppervlakkige’ aanwending direct worden ondergewerkt.

Er bestaan verschillende technieken voor het meten van de emissie na uitrijden van de mest. De meest gebruikte methode is de micro-meteorologische massabalansmethode. Men bemest, met een bepaalde techniek, een veldje van 50 m diameter midden in een groot perceel. Midden op het veldje en bovenwinds (achtergrondmeting) wordt een mast geplaatst waarin op verschillende hoogten ammoniaksamplers zijn opgehangen. De NH_3 -concentratie wordt eerst gedurende zeer korte tijdsperiodes continu gemeten, daarna mogen de tijdsperiodes steeds langer worden aangezien de concentratie sterk afneemt met de tijd. Uit deze metingen en enkele meteorologische bepalingen, waaronder het windprofiel, kan de ammoniakemissie worden afgeleid. Andere metingen zijn de pluimmeting en de tracermeting. Ook de micro-meteorologische meting benedenwinds van een bemest veld behoort tot het arsenaal. Tot slot zij nog de methode genoemd waarbij boxen worden gebruikt die op het bemeste land worden geplaatst, waardoorheen een bepaalde al dan niet geforceerde luchtstroom stroomt. Door het debiet van de luchtstroom en de ammoniakconcentratie in de luchtstroom te meten kan de emissie worden bepaald. Figuur 6.6 is een foto van een grootschalig experiment te Schagerbrug waarbij verschillende methoden werden ingezet voor de bepaling van de emissie. Figuur 6.7 laat het verloop van de ammoniakemissie in de tijd zien nadat mest is opgebracht met een conventionele methode. De metingen maken duidelijk dat verreweg de grootste emissie plaats heeft binnen een paar uur na het aanwenden van de mest. De ‘hobbels’ verderop in de grafiek geven de invloed weer van het dagelijks patroon in de meteorologische omstandigheden.



Figuur 6.6 Meetopstellingen voor het meten van ammoniakemissie na het aanwenden van mest op grasland



Figuur 6.7 Ammoniakemissie-verloop in de tijd na het opbrengen van mest op grasland te Schagerbrug

Kunstmest

Kunstmest wordt gebruikt voor de gewasproductie en bevat stikstof in verschillende vormen, zoals nitraat, ammoniak, ammonium of ureum, en in verschillende concentraties. Al deze stoffen hebben specifieke eigenschappen die bepalen waar, wanneer en hoeveel ervan moet worden aangewend. Er zijn verschillende typen, zoals ammoniumnitraat (eventueel gemengd met kalk), ammoniumsulfaat, calciumnitraat, di-ammoniumfosfaat, ammoniakoplossingen enzovoort. Na aanwenden van de kunstmest kan een bepaalde hoeveelheid ammoniak vervluchtigen. De grootte van de emissie is, evenals bij aanwending van dierlijke mest, afhankelijk van het beschikbare ammonium, het landgebruik, bodemtype, bodemvochtgehalte en van de meteorologische omstandigheden. Door deze factoren varieert de hoeveelheid ammoniak die vervluchtigt sterk. Tot nu toe rekent men met een gemiddeld vervluchtigingspercentage van 2% van de toegediende ammonium. Laboratorium-experimenten laten zien dat onder zeer gunstige omstandigheden voor de emissie, zoals hoge temperatuur, veel wind en laag vochtgehalte, er veel meer uit de kunstmest kan vervluchtigen. Onder Nederlandse omstandigheden komt dit echter bijna niet voor.

Vanaf midden jaren 1980 tot 1995 is het totale kunstmestgebruik gedaald met 25%. Op dit moment wordt ongeveer 398 kton per jaar op het land gebracht, naast 512 kton dierlijke mest (beide waarden zijn gecorrigeerd voor NH_3 -vervluchtiging [RIVM, 1997]). Of te wel 44% van de opgebrachte mest is kunstmest.

Verbranding van fossiele brandstoffen en biomassavergassing

De hoge concentraties die vroeger in steden zijn gevonden werden onder meer veroorzaakt door het stoken van kolen (o.a. [Russell en Richard, 1919]). Freyer deed ammoniummetingen en stikstof-isotoopmetingen gedurende twee jaren te Jülich in Duitsland en vond dat de kenmerken van deze isotopen in kolen en in regenwater overeenkwamen. Hij concludeerde dat kolen of de verbranding ervan een bron van ammoniak in de atmosfeer moet zijn. Later zijn ook bij verschillende kolengestookte centrales emissies van ammoniak gevonden [Freyer, 1978], [Bauer en Andren, 1985].

Emissiefactoren van ammoniak uit kolen variëren van 8,6 g $\text{NH}_3\text{-N}$ per ton bruinkool tot 11,8 g $\text{NH}_3\text{-N}$ per ton harde kolen [Freyer, 1978]. Meer recent onderzoek, waarvan een overzicht is te vinden in [Cass et al., 1982], geeft emissiefactoren van 1,06 kg NH_3 per ton steenkool, 0,11 kg NH_3 per ton olie en $6,4 \cdot 10^{-6}$ kg NH_3 per m^3 gas. Het verbruik van deze fossiele brandstoffen in Nederland bedroeg in 1995 $1,4 \cdot 10^{10}$ kg kolen, $2,4 \cdot 10^{10}$ kg olie en $4,5 \cdot 10^{10}$ m^3 gas (bron: CBS). Met de emissiefactoren uit [Cass et al., 1982] zou dit neerkomen op 14,8, 2,6 en 0,29 kton NH_3 uit kolen, olie en gas, en een totale ammoniakemissie van 17,8 kton. Dit is hoogst waarschijnlijk een bovenschatting. De emissiefactoren zijn betrokken op oude installaties. Verder zijn in de loop der jaren maatregelen genomen die direct of indirect tot emissiepreventie van ammoniak leiden.

Biomassa bevat ongeveer 2% stikstof. Bij vergassing of verbranding kan een deel hiervan vrijkomen als ammoniak. Wanneer geen maatregelen zijn getroffen bij de afgasstroom van de vergassers, bijvoorbeeld door gaswassing, komt dit ammoniak in

de atmosfeer. Er is niet bekend om hoeveel het gaat. Het gebruik van biomassa is nu nog verwaarloosbaar, maar wel sterk in opkomst. In de toekomst kan biomassa daarom een belangrijke bron van ammoniak worden.

Uitlaatgassen van auto's uitgerust met katalysator

Al in 1967 werd ammoniakgas uit de uitlaat van een Oldsmobile V-8 motor gemeten, in een laboratorium van Chevron [Harkins en Nicksic, 1967]. De concentraties bleken afhankelijk van de (gesimuleerde) rijsnelheid en varieerden van 1 ppm bij een stationaire motor tot 4 ppm bij 40 MPH en 6,5 ppm bij 50 MPH. De soort benzine had weinig invloed. Grotere hoeveelheden ammoniak worden gevormd bij auto's uitgerust met een driewegkatalysator [Lies et al., 1986]. Lies et al. hebben emissies van ammoniak gemeten bij auto's met en zonder katalysator en bij diesels. Auto's uitgerust met een katalysator produceerden 60 mg NH_3 per afgelegde mijl, voor diesels was dat slechts 1 tot 5 mg. Recentelijk zijn in het kader van CORINAIR emissiefactoren van auto's vastgesteld. Deze staan vermeld in tabel 6.3. De emissies zijn het hoogst bij de auto's uitgerust met katalysator. Wanneer de CBS-cijfers voor het aantal gereden kilometers in Nederland per type auto gebruikt worden, kan de totale emissie van NH_3 uit het wegverkeer worden berekend. Deze bedroeg in 1995 6,4 kton.

Tabel 6.3 Emissiefactoren van ammoniak voor verschillende typen auto op verschillende wegen (in mg $\text{NH}_3 \text{ km}^{-1}$)

Type auto	Type motor	Type weg		
		Stedelijk	Provinciaal	Snelweg
Personenauto	Conventioneel	2	2	2
	Katalysator	70	100	100
	diesel < 2 liter	1	1	1
	diesel > 2 liter	1	1	1
	LPG	0	0	0
	2-weg	2	2	2
Lichte vrachtwagen	Benzine	2	2	2
	Diesel	1	1	1
Vrachtwagen	benzine, > 3,5 ton	2	2	2
	diesel, 3,5–16 ton	3	3	3
	diesel, > 16 ton	3	3	3
Motor	< 50 cc	1	1	1
	> 50 cc 2-takt	2	2	2
	> 50 cc 4-takt	2	2	2

Huishoudens

In huishoudens wordt ammoniak gebruikt als schoonmaakmiddel. Het gaat hier om oplossingen met 25% ammoniak. Wanneer er vanuit wordt gegaan dat in ieder huishouden in Nederland jaarlijks één literfles ammoniak wordt verbruikt en dat al het ammoniak daarbij vervluchtigt, dan bedraagt de totale ammoniakemissie uit huishoudens ongeveer 1 kton per jaar.

Industrie

De ammoniakemissie uit de industrie is voornamelijk afkomstig van de bedrijven die kunstmest produceren. De totale emissie van de industrie werd voor 1997 door TNO in zijn 'emissieregistratie' geschat op 3,6 kton.

Waterzuivering

Zuiveringsslib dat als reststof achterblijft bij de waterzuivering bevat veel stikstofcomponenten. Gedurende de zuivering zal ammonium voornamelijk in oplossing blijven. Na aanwending van het slib kan ammoniak vervluchtigen. Op basis van cijfers in [King, 1973] kan de totale jaarlijkse emissie worden geschat op 45 ton NH_3 .

Natuurlijke bronnen

Processen in bodem en vegetatie

Het simpele ammoniakemissiemodel beschreven aan het begin van dit hoofdstuk geeft aan dat er emissie plaatsvindt zodra een concentratie in oplossing hoger wordt dan de atmosferische evenwichtsconcentratie, rekeninghoudend met grensweerstand. Dit geldt ook voor oplossingen in de bodem en in plantencellen. In niet verstoorte bodems komt ammonium voor dat onder bepaalde omstandigheden geëmitteerd zou kunnen worden. In een natuurlijke omgeving is de beschikbaarheid van stikstof en dus ook die van ammonium vaak limiterend voor de groei van planten. De vegetatie kan het ammonium opnemen. Daarnaast vindt in de bodems omzetting van ammonium plaats door nitrificatie en vastlegging door mineralisatie.

Planten nemen stikstof uit de bodem en de lucht op. Accumulatie van stikstof in de vorm van ammonium en afname van de ammoniakconcentratie in de lucht kan leiden tot emissie. Ook hierbij geldt dat de NH_3 -concentratie over het algemeen zo hoog is dat natuurlijke emissie uit planten op dit moment geen significante bijdrage kan hebben aan de totale ammoniakemissie in Nederland.

Het is dan ook zeer onwaarschijnlijk dat natuurlijke gronden en vegetatie ammoniak emitteren. Het verhaal is anders voor gronden waarop veel ammoniak vanuit de atmosfeer wordt gedeutoneerd. De accumulatie is dan zeer groot en het model geeft dan aan dat emissie kan plaats hebben. Het betreft hier echter geen natuurlijke bron, omdat de grote depositie van ammoniak bijna geheel toegeschreven kan worden aan antropogene bronnen. We spreken dan van re-emissie van antropogene ammoniak. Dit soort emissie komt voor in de Nederlandse natuurterreinen. Meting van de

fluxen boven de heide van het Elspeetsche Veld en boven het Speulder bos geven een netto emissie aan uit de planten, de bodem of de waterlagen op de vegetatie [Erisman en Wyers, 1993], [Erisman et al., 1994], [Wyers en Erisman, 1998]. Deze emissie is het gevolg van de tevoren geaccumuleerde ammoniak. Locht en van Aalst (1988) geven een totale emissie van natuurlijke gronden/vegetatie van ongeveer 10 kton. In het licht van de bovenstaande beschouwing lijkt dit rijkelijk veel.

Emissies van wilde dieren

Locht en van Aalst (1988) schatten de emissie van wilde dieren in Nederland op ongeveer $0,2 \text{ kg N ha}^{-1}\text{a}^{-1}$, wat neer zou komen op een totale emissie van 6 kton. Dit getal is echter zeer onzeker [Erisman, 1989].

Emissies uit zeeën en oceanen

Zeeewater bevat opgelost ammoniak en ammonium afkomstig van het organisch materiaal in het water. Concentraties variëren tussen de 0,1 en 1,0 mmol/l. Wanneer er relatief veel decompositie van organisch materiaal plaatsheeft neemt de concentratie in het water toe en dat kan leiden tot emissie van ammoniak. Ook het afwateren van stikstof via de rivieren in zee heeft tot gevolg dat de ammoniumconcentraties toenemen en er emissie plaatsvindt. In een min of meer natuurlijke situatie is sprake van evenwicht: geen netto emissie of depositie van ammoniak. Quinn et al. (1988) hebben metingen uitgevoerd midden op de Stille Oceaan. Zij vonden dat er ammoniak vrijkwam uit de oceaan, maar dat dit snel werd opgenomen in de wolken en het regenwater, en bij uitregenen weer werd teruggevoerd aan de oceaan. Het is onwaarschijnlijk dat op dit moment de Noordzee een belangrijke bron is voor ammoniak in Nederland. De hoeveelheid stikstof die via de rivieren aan de Noordzee wordt toegevoerd is groot, maar de concentratie ammoniak boven de zee is zodanig dat er geen emissie, maar depositie zal plaatshebben (volgens vergelijkingen 6.1–6.4). Wanneer de terrestrische bronnen sterk worden gereduceerd in Nederland en omringende landen kan de netto depositie langzaam veranderen in netto emissie. Van deze situatie zijn we nog erg ver verwijderd.

Overige bronnen

Er resteren nog enkele bronnen die moeilijk zijn te kwantificeren of waar we weinig van weten. Zo zijn de mensen zelf een bron van ammoniak: in adem en in zweet komen hoeveelheden ammoniak voor. De concentratie in adem kan oplopen tot zo'n $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Larson et al., 1977]. Buijsman et al. (1984) schatten dat de NH_3 -emissie door ademhaling 4,3 kton NH_3 per jaar bedraagt. Door Cass et al. (1982) worden emissiefactoren voor zweet en uitademing gegeven, respectievelijk 0,68 g NH_3 en $4,4 \cdot 10^{-6}$ kg NH_3 per persoon per dag. Met 15 miljoen inwoners levert dit een emissie van 3,6 kton ammoniak op jaarbasis. Deze waarde is redelijk in overeenstemming met die gegeven in [Buijsman et al., 1984]. Ook dieren leveren een bijdrage aan de totale ammoniakemissie via adem en zweet. Hier zijn geen cijfers over bekend.

Onder de categorie overige bronnen valt ook de emissie van ammoniak uit uitwerpselen van huisdieren. In Nederland worden veel huisdieren gehouden. In tabel

4.1 zijn aantallen gegeven. Emissiefactoren voor de mest geproduceerd door deze dieren zijn niet bekend. Cass et al. (1982) geven alleen emissiefactoren voor honden (met een gewicht van 12 kg), katten (2,5 kg) en konijnen (2 kg). Deze bedragen respectievelijk 6,9, 2,2 en 0,46 g NH₃ per dag per dier. De totale emissie in 1995 voor deze drie diertypen zou uitkomen op ongeveer 5 kton. De overige dieren zullen, gezien hun gewicht en/of aantal niet veel meer bijdragen.

Emissie van ammoniak in Nederland

In tabel 6.4 zijn schattingen gegeven van de bronnen in Nederland, gebaseerd op de informatie uit de vorige paragraaf. De voornaamste bronnen van NH₃ in Nederland zijn de emissies uit dierlijke mest van rundvee, varkens en kippen. De rundveehouderij levert hierbij de grootste bijdrage aan de totale emissie (tabel 6.4). De totale emissie is hoger dan die door het RIVM gerapporteerd in de Milieubalans, omdat het RIVM niet alle broncategorieën in zijn beschouwingen heeft betrokken.

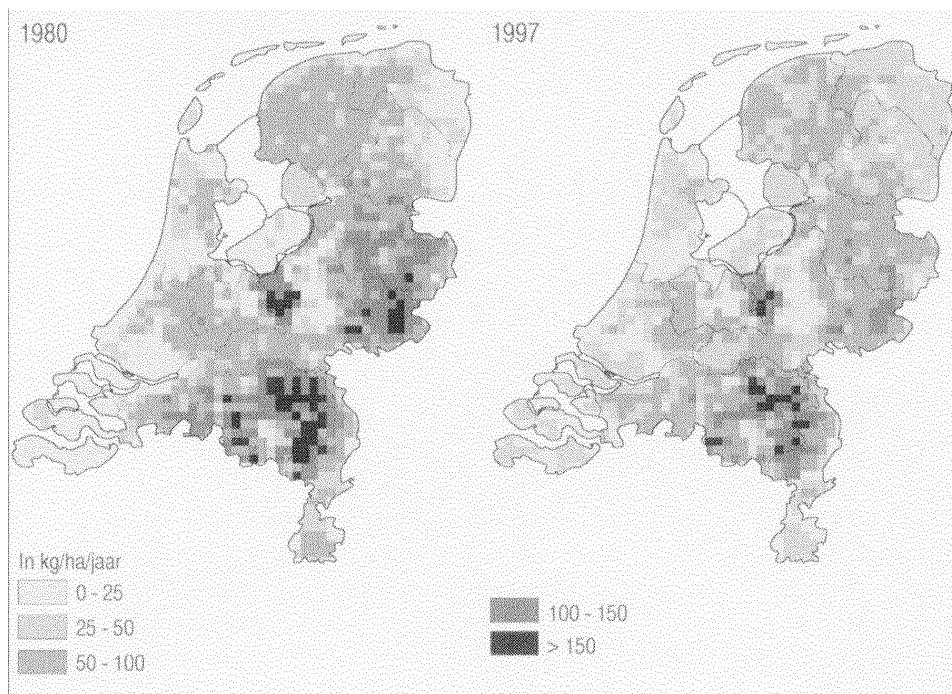
Tabel 6.4 Belangrijkste bronnen van NH₃ (kton NH₃) en hun bijdrage aan de totale emissie in 1997, volgens [Erisman, 1989], [RIVM, 1998] en de in de tekst vermelde referenties

Bronnen	Totaal	Rundvee	Varkens	Kippen
Dierlijke mest	131	73	43	15
waarvan: uit stallen	91	43	35	13
beweiding	14	14	-	-
mestaanwending	25	15	7	3
Kunstmest	9			
Industrie	4			
Verkeer	6			
Huishoudens	2			
<i>Overige bronnen</i>				
Fossiele brandstoffen	18			
Menselijk zweet en adem	4			
Huisdieren	5			
Zuiveringsslib	1			
Natuurlijke emissies ¹	16			
Totale emissie 1997	195			

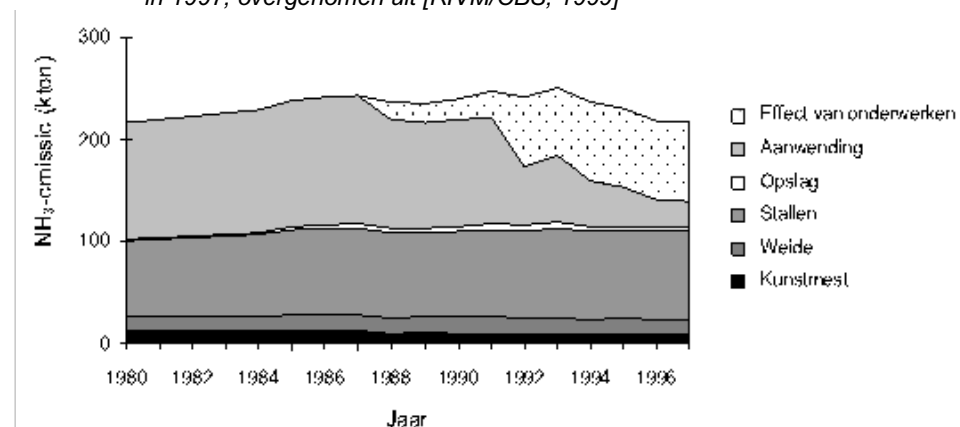
¹ uit Locht en van Aalst (1988)

Door het grote aantal bronnen en de variabiliteit in type en aard ervan, varieert de emissie sterk in ruimte en tijd. Het is onmogelijk om alle bronnen continu te meten en de variaties vast te leggen, wat noodzakelijk is om de verspreiding, concentratie en depositie van ammoniak in kaart te kunnen brengen (zie hoofdstuk 7). Daarom worden hiervoor emissiefactoren en statistische gegevens genomen. Het Landbouw Economisch Instituut (LEI-DLO) gebruikt gegevens per bedrijf uit de metingen, zoals o.a. het aantal dierplaatsen, type dieren, staltype, hoeveelheid geproduceerde mest enzovoort, samen met een model dat de emissies per gebied of per gemeente kan berekenen, rekening houdend met de mesttransporten en mestverwerking, en de verschillende emissiefactoren en maatregelen voor reductie van emissies [Luesink, 1996]. De gebruikte emissiefactoren zijn vastgesteld door de interdepartementale Werkgroep Emissiefactoren [van der Hoek, 1994]. Deze Werkgroep stelt de emissiefactoren voor de verschillende diercategorieën regelmatig bij aan de hand van metingen of andere schattingen van emissies. Het model berekent emissies per gemeente per broncategorie, die aan het RIVM worden geleverd. Dat instituut vertaalt de emissies naar $5 \times 5 \text{ km}^2$ -waarden door het landgebruik in rekening te brengen. De zo verkregen emissiekaart dient als input voor de verspreidingsmodellen. Het ruimtelijk beeld van de totale NH_3 -emissie in 1997 uit de landbouw is gegeven in figuur 6.8. Duidelijk te herkennen zijn de gebieden met veel intensieve veehouderij, zoals de Peelregio, de Gelderse Vallei en de Achterhoek.

De totale emissie van ammoniak is op deze wijze berekend voor de jaren 1980 tot en met 1997 (figuur 6.9). Voor 1997 zijn nog voorlopige cijfers genomen, omdat over de voersamenstelling voor dat jaar nog geen definitieve cijfers beschikbaar zijn. De totale emissie is toegenomen tot zo'n 260 kton (57 kg/ha gemiddeld in Nederland) in



Figuur 6.8 Ruimtelijk patroon van de ammoniakemissie uit de landbouw in 1980 en in 1997, overgenomen uit [RIVM/CBS, 1999]



Figuur 6.9 Verloop van de emissie per broncategorie tussen 1980 en 1997 [RIVM, 1998]

1987 en daarna gedaald tot 131 kton in 1997. De afname na 1987 is te verklaren door het afdichten van mestopslagen en het invoeren van de superheffing op melk en de daarmee gepaard gaande afname van de hoeveelheid rundvee. Na 1991 is de onderwerkverplichting van mest ingevoerd, waardoor de emissie verder is gedaald.

Door de invoering van de onderwerkplicht is een verschuiving opgetreden van ‘aanwending’ naar ‘stallen’ als voornaamste emissiebron. De berekende emissiereductie van 37% tussen 1980 en 1996 wordt bijna geheel toegeschreven aan het onderwerken van de mest. Figuur 6.9 geeft het verloop in de berekende emissie per brontype weer en het effect van het onderwerken van mest ten opzichte van bovengrondse aanwending.

Tabel 6.5 *Emissiereductie van verschillende onderwerktechnieken*
[Leneman et al., 1998]

Techniek	Landgebruik	Emissie als % van N-gehalte van mest	Emissie-reductie (%)	Penetratiegraad (%)
Oppervlakte-aanwending	grasland	50	-	
Injectie	grasland	5	90	31
Zodebemester	grasland	8	85	69
Sleepvoeten	grasland	10	80	
Onderwerken binnen 24 uur na aanwenden	bouwland	36	28	21
Direct onderwerken in eerste gang	bouwland	5	90	21
Direct onderwerken in twee gangen	bouwland	15	70	58

Hieruit blijkt dat vanaf 1990 het effect van emissie-arme mesttoediening op de landelijke ammoniakemissie steeds groter wordt. Tot aan 1987 was de bijdrage van de emissie als gevolg van mesttoediening nog 50%; in 1996 was dit nog maar 25%. Tabel 6.5 geeft aan welke technieken worden gebruikt, wat de penetratiegraad is en het effect in termen van emissiereductie. De geschatte reducties liggen in de orde van 70–90%.

Bij de berekening van de emissies is ervan uitgegaan dat het voorgeschreven onderwerken van mest ook daadwerkelijk is uitgevoerd, en dat de effectiviteit van het onderwerken ook conform de veldproeven was (80–90% emissiereductie ten opzichte van traditionele bovengrondse aanwending, zie tabel 6.5). Deze aanname is gedaan omdat er (nog) geen gegevens beschikbaar zijn over wanneer, waar en hoe wordt uitgereden en of alle regels wel worden nageleefd. Daarnaast is het onduidelijk wat de effectiviteit van het onderwerken van mest in de praktijk is. De tot nu toe ingezette maatregelen voor reductie van de ammoniakemissie zijn technisch van aard: reductie van alle NH_3 -verliesstromen (zie figuur 6.3) door inzet van technische middelen, zoals het invoeren van emissiearme (Groen Label) stallen, waarbij het contact tussen mest en lucht zoveel mogelijk wordt vermeden door bijvoorbeeld de mest zo snel mogelijk in de opslag te werken. Andere voorbeelden zijn de afdichting van mestopslag en het direct onderwerken van de mest tijdens de aanwending op het land. Al deze maatregelen zijn erop gericht de stikstof zo lang mogelijk in de mest te

houden, en dan direct in de bodem te brengen zodat emissie van NH_3 wordt voorkomen. Een bijkomend probleem is dat het stikstofprobleem verschoven wordt van de lucht naar de bodem en het grondwater wanneer er meer N wordt aangeleverd dan het gewas kan opnemen en er dus meer nitraatvervuiling optreedt. Daarnaast is het zo dat als de eindstap (het onderwerken) niet effectief is, er alsnog een grote hoeveelheid NH_3 vrijkomt omdat deze als stikstof tijdens alle voorgaande stappen in de mest is vastgehouden. In het volgende hoofdstuk zullen de emissiecijfers worden geëvalueerd aan de hand van metingen in lucht en regenwater.

De landelijke emissieschattingen leunen zwaar op de (jaargemiddelde) emissiefactoren per broncategorie. Deze emissiefactoren kunnen sterk in ruimte en tijd variëren. Hier wordt geen rekening mee gehouden bij de berekeningen van de emissies. Daarnaast zijn de emissiefactoren afgeleid uit een zeer beperkt aantal metingen en/of beperkte theoretische beschouwingen, waardoor ze onzeker zijn [Heij et al., 1991]. Tot nu toe is die onzekerheid niet gekwantificeerd. Er is wel berekend welke invloed een bepaalde spreiding in de factoren heeft op de uiteindelijk berekende emissies [Leneman et al., 1998]. Bepalend voor het resultaat hiervan is de initiële onzekerheid in de emissiefactoren zelf.

Bestrijding van ammoniakemissies

Aan het begin van dit hoofdstuk is een eenvoudig model gegeven dat de emissie van ammoniak beschrijft voor bronnen anders dan die waar ammoniak vrijkomt bij verbranding of bij industriële processen. Voor het ontwikkelen van technische manieren om de ammoniakemissie te verminderen is veelal gezocht naar de beïnvloeding van de belangrijkste factoren uit het model. Het uitgangspunt hierbij is steeds geweest de emissie uit de belangrijkste bronnen, de opslag, de aanwending en de stallen te verminderen. Dit soort maatregelen die hieronder worden besproken zijn te verdelen in maatregelen in stallen, bij de opslag en tijdens de aanwending. Andere maatregelen zijn de 'end of pipe' maatregelen. Onder deze categorie vallen bijvoorbeeld de mestverwerking en het verwijderen van NH_3 uit de stalluchtafvoer. Aan deze maatregelen is in dit hoofdstuk een aparte paragraaf gewijd.

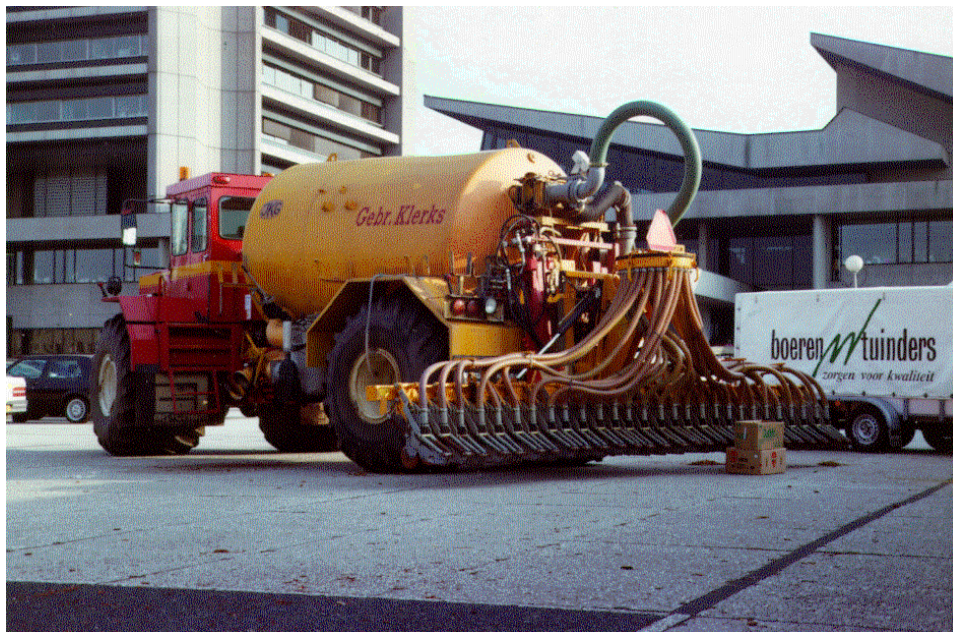
Technische maatregelen

De technische maatregelen voor het verminderen van ammoniak zijn erop gericht om stikstof in de mest te houden of, in het algemeen, om vervluchtiging uit individuele bronnen tegen te gaan. Dit type maatregelen is al zo oud als het inzicht dat mest belangrijke mineralen bevat die de gewasproductie bevorderen of de bodemverarming tegengaan. Reeds aan het einde van de vorige eeuw werden technieken gebruikt om de mest in de bodem te brengen door onderwerken vanwege de optimale stikstofbenutting (verhoging van de bemestingswaarde).

Aanwending van mest

Aangezien de aanwending van de mest de grootste bijdrage bleek te leveren aan de ammoniakemissie, werden de onderzoeken naar technieken om de emissie te

reduceren in eerste instantie op deze bron gericht. Er werd onderzoek verricht op veldjes



Figuur 6.10 Een mestinjecteur

van ongeveer een kwart hectare groot, waarbij naast de conventionele bovengrondse techniek ook alternatieve technieken op hun effectiviteit werden getest, zie bijvoorbeeld [Monteny, 1996] en [Mulder en Huismans, 1994]. De emissie werd afgeleid uit gradiëntmetingen van de ammoniakconcentratie midden op de veldjes en bovenwinds van de plots, met gradiëntmetingen van de windsnelheid. De effectiviteit van de verschillende technieken werd bepaald door de emissie hiervan relatief ten opzichte van de referentieplot te berekenen.

Er zijn in de loop der jaren verschillende technieken ontwikkeld en getest. Figuur 6.10 laat een foto zien van een mestinjecteur. Tabel 6.6 toont resultaten van het onderzoek dat in de loop der jaren is uitgevoerd op het gebied van de effectiviteit van verschillende technieken, soorten mest en typen landbouwgrond. De tabel is overgenomen uit [Mulder en Huijsmans, 1994]. Niet alle technieken mogen worden toegepast, alleen die die 80% of meer emissiereductie bewerkstelligen. De tabel laat zien dat de reducties die worden bereikt zeer variabel zijn. De sleufkoutermachine en de zodebemester halen verreweg de beste resultaten. Inmiddels zijn er twijfels gerezen over de effectiviteit van het onderwerken in termen van emissiereductie (zie ook hoofdstuk 7). Het lijkt erop dat onder praktijkomstandigheden de effectiviteit niet ongeveer 80% is, zoals uit de veldproeven moest blijken, maar eerder in de buurt komt van 60%.

Stal- en opslagmaatregelen

Onderzoek naar de reductie van ammoniakemissie uit de opslagen van mest werd uitgevoerd met de Lindvall-doos en mini-silo's (zie [Monteny, 1996]). In de regelgeving worden alleen afdekkingen van opslagen toegestaan die 75% of meer emissiereductie opleveren. Verder moet de afdekking zichtbaar zijn. In de praktijk past men alleen afdekkingen van beton, hout en tentmateriaal toe. In het algemeen is de afdekking van opslagen zeer effectief en is de emissie uit deze bron ook sterk teruggedrongen.

De emissie uit stallen wordt bepaald door het ventilatiedebiet te meten alsmede de ammoniakconcentratie daarin. Het product van die twee is de emissie. Bestrijding van de emissie is mogelijk door verschillende aanpassingen in de stallen. Staltypen die een bepaalde emissiereductie bewerkstelligen kunnen na bemeting worden aangemerkt als een Groen Label stal.

Rundveestallen

Verreweg het grootste gedeelte van de melkkoeien in Nederland is gehuisvest in ligboxstallen met een roostervloer en onderkeldering. In zo'n stal is 60% van de emissie afkomstig van het rooster en 40% komt uit de mestkelder. Er zijn alternatieve huisvestingssystemen onderzocht die minder ammoniak emitteren. Hieronder vallen de potstal, de grupstal en de voerligboxenstal [Loonen, 1994]. Ook kan het vloersysteem van de ligboxstal worden aangepast. Het is gebleken dat een mestschuif, waarmee de mest uit de stal wordt geschoven, niet leidt tot significante emissiereducties. Een hellend vloeroppervlak met een giergoot wel, die constructie levert 50%

Tabel 6.6 Reductiepercentages bij onderwerken van mest, volgens [Mulder en Huijsmans, 1994]

Aard van mest, bodem en techniek	Emissiereductiepercentage
Grasland	
<i>onderwerken van dunne rundermest</i>	
sleepslangenmachine	25–58%
sleepvoetenmachine	50–80%
sleufkoutermachine en zodebemester	>80%
<i>onderwerken van grupstalmest, potstalmest en gier</i>	reductie lager of gelijk aan dunne rundermest
Bouwland	
<i>onderwerken van dunne rundermest op kale grond</i>	
injectie en onderwerken in dezelfde werkgang	70–100%
injectie en onderwerken in volgende werkgang	37–96%
sleepslangenmachine	19–35%
sleepvoetenmachine	33–72%
sleufkoutermachine en zodebemester	84–98%
<i>onderwerken van mest in tarwe</i>	
sleepslangenmachine, sleepvoetenmachine	0–63%
zodebemester	53–70%
<i>onderwerken van mest in mais</i>	
onkruiddeg	30%
schoffel en rijenfrees	69–78%

emissiereductie op (zie tabel 6.7). Verder lijkt spoelen een effectieve manier om de ammoniakemissie te verminderen. Wanneer formaline wordt gebruikt in plaats van water wordt een grotere vermindering bereikt. Een nadeel van het spoelen is dat de mest verder wordt verdund en het volume dus toeneemt. Formaline kan nadelige gevolgen hebben voor mens en dier. Aanzuren van de mest levert niet alleen vermindering op van de emissie in de stal, maar ook in de opslag en bij het aanwenden.

Een maatregel die niet direct met de stal te maken heeft is het opstallen van rundvee in de weideperiode. Op die manier wordt er minder mest in de weide geproduceerd maar meer in de stal, wat, zeker in combinatie met stalmaatregelen, zou kunnen leiden tot verlaging van de emissies.

Tabel 6.7 Emissiereductie door vloer- en spoelsystemen in koeienstallen
[Monteny en Erisman, 1998]

Techniek	Maximale reductie (%)
<u>Ligboxstal, roostervloer</u>	
Spoelsysteem met:	
water	25
formaline	50
<u>Ligboxstal, hellende betonnen vloer</u>	
Spoelsysteem met:	
water	65
formaline	80
aanzuren van de mest	37
aanvullend spoelen met zure mest	60

Varkensstallen

Ammoniak uit de varkensstal ontstaat in de mestkelder en op de met urine en mest bevuilde roostervloeren of dichte vloeropervlakken. De grootste bijdrage leveren de kelders. De emissie is te beperken door de temperatuur te verlagen en de luchtstroom te verkleinen. Bij dat laatste moet overigens natuurlijk wel voldoende stalluchtverversing overblijven om in de stal schadelijke gezondheidseffecten voor mens en dier te voorkomen. Ook de beperking van het mestoppervlak heeft effect. Spoelsystemen kunnen worden ingezet om de ammoniakconcentratie te verdunnen en de emissie te beperken. Verder kunnen ook mestschuiven worden toegepast, maar deze leveren alleen resultaat op bij kraamzeugen en gespeende biggen. Het effect van de verschillende technieken is af te leiden uit de verschillende emissiefactoren gegeven in bijlage A.

De emissie vanaf de (rooster)vloer kan worden gereduceerd door de hokbevuiling te verminderen (door een goede inrichting van het hok), een betere klimaatbeheersing en door toepassing van beter doorlatende roosters. Vermindering van het mestoppervlak en beperking van de luchtstroming, daar gaat het om.

Pluimvee

Bij de huisvesting van pluimvee wordt onderscheid gemaakt tussen batterijen en grondhuisvesting. De laatste kan weer worden opgedeeld in huisvesting op volledig strooisel en op volledig of gedeeltelijk rooster. Dit onderscheid is van belang omdat bij batterijhuisvesting en huisvesting op een rooster de mest gescheiden van de dieren wordt opgevangen. Wanneer de mest zo wordt opgevangen zijn er in de stal meer mogelijkheden voor mestbehandeling dan bij huisvesting op volledig strooisel [Loonen, 1994].

De ammoniakemissie uit de stallen wordt voornamelijk bepaald door de verblijftijd van de mest in de stal, het droge-stofgehalte en de temperatuur van mest en strooisel. De momenteel beschikbare en effectieve mestbehandelingstechnieken zijn [Loonen, 1994]:

- dagelijks verwijderen van natte mest uit de stal naar een gesloten opslag
- drogen van mest op banden onder de batterijen of roosters (in de stal of in een tunnel) tot ca. 60% droge stof en wekelijkse afvoer
- drogen van strooisel op bijvoorbeeld een luchtdoorlatend doek en gedeeltelijke afvoer van strooisel.

Hoewel een grote emissievermindering met deze maatregelen mogelijk is, zullen deze systemen vanwege de hoge investerings- en/of energiekosten toch niet overal worden ingevoerd. Bovendien kunnen welzijnsaspecten en praktische problemen bij het aanbrengen van de systemen belemmerend werken.

Mineralenboekhouding

Aan het einde van de jaren 1980 werd in het *Nationaal Milieubeleids Plan* (NMP) een zinsnede opgenomen over de mogelijke introductie, op termijn, van een mineralenboekhouding. Deze zou als hulpmiddel in de bedrijfsvoering kunnen dienen en daarnaast zou onderzocht gaan worden of een mineralenboekhouding zou kunnen dienen als basis voor regelgeving. Toen in 1991 de overheid ingrijpende maatregelen aankondigde om de landelijke mestoverschotten terug te dringen, kwam het landbouwbedrijfsleven met tegenvoorstellen in de vorm van het *Plan Mineraal Centraal* waarin de mineralenboekhouding als reguleringsinstrument een belangrijke plaats kreeg. Een centraal uitgangspunt in dit plan was dat alleen ‘acceptabele verliezen’ en ‘verantwoorde afzet’ werden aanvaard, dit in tegenstelling tot het hanteren van duurzaamheid als algemeen uitgangspunt.

Bij verschillende instellingen ontstond het besef dat het mestoverschot eigenlijk een mineralen-overschot is. Door de mineralenhuishouding per bedrijf in kaart te brengen en de overschotten te berekenen zou de boer inzicht kunnen krijgen in zijn mineralenstroom en daarmee in zijn bedrijfsvoering. De mineralenhuishouding kan het managementinstrument zijn om het teveel aan geproduceerde mineralen te reduceren via efficiëntere productieprocessen en een optimale afstemming op de behoefte aan mineralen, en zodoende de milieudoelstellingen te halen. De mineralenboekhouding omvat niets anders dan het op bedrijfsniveau bijhouden van de invoer- en afvoerposten van mineralen (waaronder stikstof en fosfor).

Het bedrijfsoverschot aan stikstof en fosfor wordt bepaald door beginvoorraad plus ingevoerde mineralen te verminderen met afvoer en eindvoorraad van het boekjaar. Dat saldo minus de toelaatbare norm vormt het overschot waarover een heffing wordt berekend. De acceptabele verliezen worden bepaald door de hoeveelheid mineralen die buiten de afvoer van gewassen en dierlijke producten via de grond (verliesnorm per hectare) en via de lucht (ammoniak, per dier) verloren gaan. De mineralenboekhouding (MINAS) zorgt ervoor, door het inzicht in de verliesposten of door het introduceren van heffingen, dat de ondernemers aan een vermindering van de verliezen werken. Deze maatregelen kunnen aan de voerkant liggen, maar ook

bijvoorbeeld bij de aanpassing van de bedrijfsvoering voor wat betreft lagere stikstofgift, het aanhouden van minder jongvee, kleinere veestapel door hogere melkgift, minder kunstmestgebruik enzovoort.

‘End of pipe’ maatregelen

De belangrijkste ‘end of pipe’ maatregel is wel de mestverwerking geweest. Andere maatregelen zijn de introductie van gaswassers en biowassers. Deze technieken zijn nooit op grote schaal geïmplementeerd. Mestverwerking heeft het proefstadium bereikt, maar lijkt door de beperkte afzetmarkt en de relatief hoge kosten voor de boer maar moeizaam van de grond te komen. Er zijn zeer veel verschillende technieken onderzocht en toegepast. In het algemeen worden de volgende deelprocessen onderscheiden:

- fysische (scheidings)processen
- microbiologische (omzettings)processen
- chemische (omzettings)processen.

Tabel 6.8 geeft een overzicht van de deelprocessen die onderscheiden worden in de mestverwerking [de Raad, 1997]. Diverse systemen kunnen daaruit worden samengesteld. Twee van dergelijke mestverwerkingssystemen, opgezet voor varkensmest, zijn in gebruik als proeffabriek (PROMEST) en als pilot-plant (MENON).

Andere mogelijkheden voor de reductie van ammoniakemissies zouden gericht moeten zijn op het omzetten van NH_4 in de mest in de stal (verwerking) en/of het afgassen van NH_3 en CH_4 om te verwerken of te gebruiken voor energieproductie. Zulke opties hebben toekomst wanneer ze zijn toegesneden op individuele eisen en mogelijkheden en zijn afgestemd op de markt. Het scheiden van feces en urine bij melkkoeien is een voorbeeld waarbij de fosfaatrijke feces kunnen worden gebruikt voor de bemesting van bouwland en de stikstof(NH_4)rijke urine voor bemesting van grasland. Ook varkensmest is gescheiden in urine en vaste fase op te vangen. De urine kan dan in de industrie worden gebruikt, de feces kunnen voor energieproductie dienen. Verschillende van deze opties worden thans onderzocht.

Door de aankondiging van het *Mestplan* door minister Brinkhorst van LNV is de aandacht voor mestverwerking weer toegenomen. Verschillende methoden staan nu op het punt om toegepast te worden, ook op bedrijfsniveau.

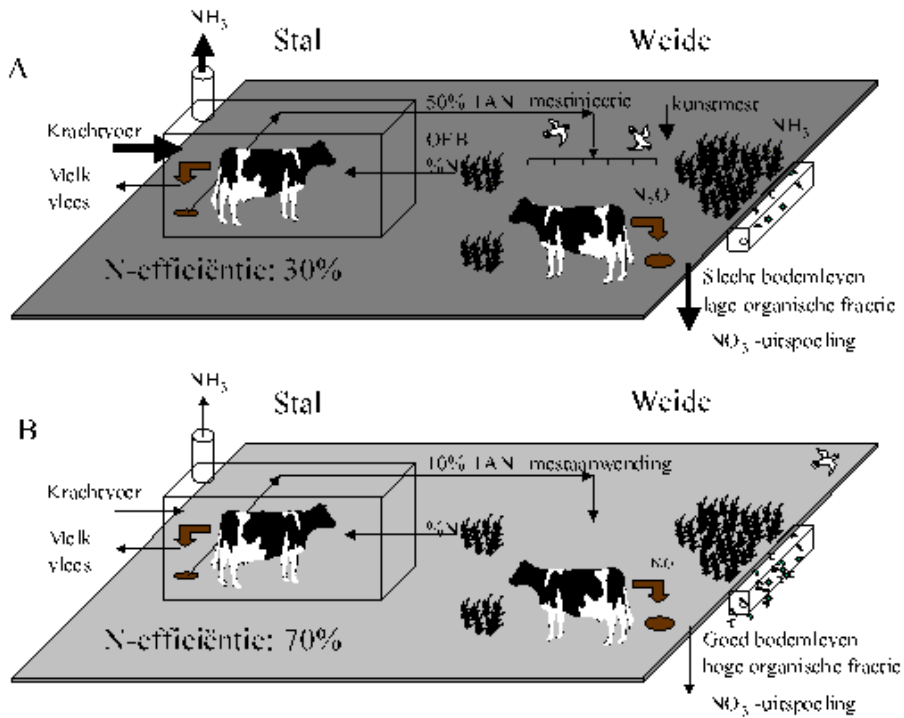
Verbetering van de stikstofefficiëntie in de grondgebonden veehouderij

De emissie van NH_3 uit de rundveesector is verreweg de grootste bron in Nederland (ongeveer 60% van de emissie uit dierlijke mest) en zeer moeilijk te bestrijden. Een significante verbetering van de stikstofefficiëntie in de rundveehouderij is te bereiken door het mineralenmanagement te optimaliseren (‘Koeien en Kansen’). Recente inzichten geven aan dat mineralenmanagement alleen niet voldoende is. Nog aanzienlijk betere resultaten kunnen worden geboekt wanneer meer aandacht wordt besteed aan de verbetering van de stikstofkringloop op het bedrijf (van Bruchem, persoonlijke mededeling).

Tabel 6.8 Deelprocessen in de mestverwerking

Deelproces	Techniek			Deel-product
	fysisch	microbiologisch	chemisch	
Concentratie van colloïdale en gesuspendeerde deeltjes	Filtreren Centrifugeren			Dikke mestfractie Dunne mestfractie
Verwijdering, concentratie of omzetting van organische componenten	Mechanische scheiding	Anaerobe vergisting / behandeling Aerobe behandeling	Natte oxidatie ¹	Koek, vloeistof, biogas
Verwijdering, omzetting of immobilisatie van N-componenten	Strippen en absorptie		Nitrificatie ³ (immobilisatie stikstof) Denitrificatie ³ Aanzuring	Nitraat Stikstof
Verwijdering van fosfaatcomponenten	Filtratie/verwijdering van colloïdale en gesuspendeerde deeltjes Precipitatie van oplosbare componenten			
Verwijdering of behandeling van mineralen	Verdamping Omgekeerde osmose			Concentraat Condensaat Concentraat, permeaat
Behandeling van mestkoek en concentraat	Droging ⁴		Verbranding	Droge koek, gasfase met water en vluchtige componenten
Behandeling van afgassen uit het droogproces	Stofverwijdering Condensatie	Bioscrubbing Biofiltratie	Verbranding	
Innovatieve behandelingsstappen	Productie van algen Productie van aminozuren Vriesdrogen		Katalytische verbranding	

1. Natte oxidatie bestaat uit de oxidatie van organische componenten in een waterige fase bij hoge temperatuur en druk.
2. Ammoniakverwijdering door strippen en absorptie resulteert in een geconcentreerde ammoniazoutoplossing die verder moet worden behandeld of waarvoor een afzetmarkt moet worden gevonden.
3. Nitrificatie van ammonia immobiliseert stikstof in de vorm van nitraat. In combinatie met een denitrificatieproces kan de ammonia worden omgezet in gasvormige stikstof.
4. Verwijdering van onkruidzaad en doden van ziektekiemen in het eindproduct vereist een goede warmtebehandeling. Die kan in de droogstap worden uitgevoerd.



Figuur 6.11 Illustratie van de belangrijkste processen om de stikstofkringloop in de grondgebonden veehouderij te verbeteren
A: huidige situatie, B: geoptimaliseerde situatie

Het verbeteren van de efficiency op bedrijfsniveau wordt gestimuleerd door het gebruik van MINAS: door inzicht in de nutriëntenstromen wordt duidelijk waar onnodige verliezen worden gemaakt om ze vervolgens terug te kunnen dringen. Er wordt meer voer en kunstmest gebruikt dan volgens de officiële adviezen optimaal zou zijn. Benutting van organische mest door bodemverbetering lijkt een goede optie voor verdere optimalisatie van stikstofgebruik, zeker omdat dit goed aansluit bij de natuurlijke benutting van N wanneer de hoeveelheden ook aangepast worden. Uit resultaten bij proefboerderij de Minderhoudhoeve en bij een aantal boeren blijkt dat optimalisatie van de stikstofketen tot vergaande reductie in N-emissies kan leiden. Het blijkt dat de jarenlange focus op technische verbeteringen en verhoging van stikstofgiften om de productie aan gras en ruwvoer en melk te verhogen, heeft geleid tot een grote mate van inefficiëntie, geïllustreerd in figuur 6.11A. Dit heeft waarschijnlijk geleid tot aantasting van het bodemleven en de opbouw van een gezonde organische fractie in de bodem. Gecombineerd met veel te hoge stikstofgiften via mestinjectie en in de vorm van kunstmest levert dit gras op met een te hoog ongebruikt eiwitgehalte dat uiteindelijk weer als anorganische N in de mest terecht komt omdat het door de koeien niet gebruikt wordt. Door sterk terugdringen

van de (kunst)mestgift en een optimale toevoer van organische mest met een hoge organisch-koolstof/stikstof (C/N)-verhouding wordt de stikstofketen geoptimaliseerd, waarbij de organisch gebonden N veel beter benut wordt en de anorganische N sterk vermindert, zie figuur 6.11B (van Bruchem, persoonlijke mededeling). Dit stimuleert de efficiencyverbetering op bedrijfsniveau en kan stikstofverliezen tot meer dan de helft terugdringen. De mestinjectie heeft tot gevolg dat het bodemleven aangetast wordt. Bij toepassing van organische mest met een hoge C/N-verhouding zou het daarom beter zijn af te zien van mestinjectie.

Van de totale stikstofbemesting in Nederland is ongeveer 40% afkomstig van kunstmest. Bij de kunstmestproductie wordt veel energie gebruikt en zijn de emissies van stikstofverbindingen niet verwaarloosbaar. Verder draagt kunstmest voor 40% bij aan de totale hoeveelheid reactief N in Nederland. Kunstmest is dus uit milieuoogpunt in een situatie met een overmaat aan N een onaantrekkelijk product. Een deel van het overschot aan organische mest uit de intensieve veehouderij zou toegepast kunnen worden in de energievoorziening. Dit zijn voorbeelden van opties die voortvloeien uit een benadering waarbij vermindering van reactief N centraal staat. Deze en andere mogelijkheden dienen grondig getoetst te worden op de economische en sociale haalbaarheid en wellicht ook op handhaafbaarheid.

Prognoses van de ammoniakemissie

Bij een beschouwing over de emissies behoort ook een toekomstverwachting van de ontwikkeling ervan. De implementatie van maatregelen en het beleid ten aanzien van de mest- en ammoniakproblematiek moet een vermindering in de emissie, en uiteindelijk in de concentratie en in de depositie en de daaraan gekoppelde effecten opleveren. Het beleid dat tot die vermindering moet leiden staat beschreven in hoofdstuk 8. Naast de maatregelen heeft ook de marktwerking een invloed op de verwachting van het verloop van de emissies. In de Milieuverkenningen van het RIVM worden deze factoren gecombineerd en worden economische, technologische, sociale en maatschappelijke scenario's gekoppeld om tot prognoses te kunnen komen. De meest recente Milieuverkenning is MV-4, Hoewel het RIVM ondertussen de vijfde MV bijna heeft voltooid, is MV-4, uitgebracht in 1997, voorlopig nog de meest recente. Daarin worden drie Europese scenario's aangehouden: Divided Europe (DE), European Coordination (EC) en Global Competition (GC) [RIVM, 1997b]. Het gaat te ver om de scenario's hier te beschrijven. In het algemeen gaat het EC-scenario uit van een goed coördinatiemechanisme, terwijl GC een goede werking van het marktmechanisme veronderstelt. In DE werken noch het markt- noch het coördinatiemechanisme goed in Europa. De navolgende prognoses zijn ontleend aan MV-4 [RIVM, 1997b].

Het productievolume (en daarmee de veestapel) neemt tussen 1995 en 2020 af bij het GC (-5%) en het DE (-20%) scenario. In het geval van EC neemt de veestapel toe met 7%. De ontwikkeling van de mestproductie voor de drie scenario's geeft aan dat de hoeveelheid stikstof daalt met respectievelijk 35, 21 en 35% voor GC, EC en DE. Dit is voornamelijk het gevolg van de toepassing van de bemestingsnormen en

Tabel 6.9 Ontwikkeling van de ammoniakemissie (in mln kg) door de landbouw in 1995, 2000, 2010 en 2020 voor drie scenario's, en de doelstellingen van NMP2

Scenario/doel	1995	2010	2020
GC	144	106	89
EC	144	102	92
DE	144	111	89
Doel (NMP2)	164	45	45

het aanscherpen ervan. Ook het kunstmestgebruik neemt af in de verschillende scenario's, met respectievelijk 31, 13 en 30% voor GC, EC en DE. Voor wat betreft de ammoniakemissie zijn de maatregelen voor de huisvesting in emissiearme stallen na 2010 van belang. Ook de aanscherping van de stikstofverliesnormen zal leiden tot lagere emissies. Emissiearme aanwending zal worden geïntensiveerd. De effectiviteit ervan wordt bepaald door de toepassing in de praktijk. De berekende ammoniakemissies en de doelstellingen zijn weergegeven in tabel 6.9.

De prognoses geven aan dat de emissie met 35–40% kan dalen tussen 1995 en 2020. De doelstelling is in alle jaren lager dan de geprognosticeerde emissies voor alle drie scenario's. De emissie zal bijna een factor twee hoger blijven dan de doelstelling van 45 mln kg. Bij deze prognoses is nog geen rekening gehouden met de tegenvallende resultaten van het huidige beleid, die in het volgende hoofdstuk aan de orde komen. Ook de effecten van het Mestplan dat recentelijk is aangekondigd zijn er niet in verwerkt. In MV-5 zal dat wel het geval zijn.

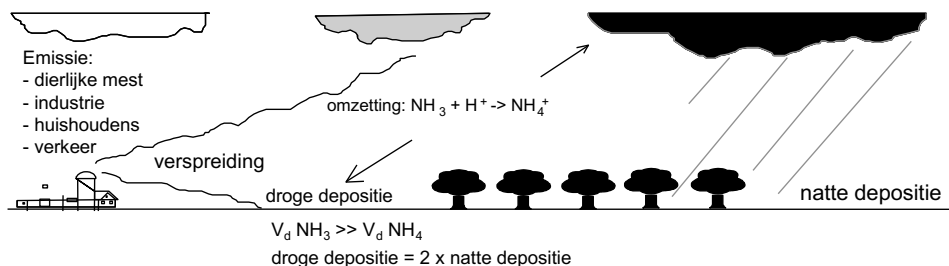
7

Verspreiding en depositie van ammoniak

Wanneer ammoniak vervluchtigt uit mest of kunstmest, of vrijkomt bij de verbranding van kolen of uit uitlaatgassen die een driewegkatalysator passeren, gaat het deel uitmaken van de atmosfeer. De atmosfeer is de luchtlaag om de aarde waarvan het leven op aarde afhankelijk is. De atmosfeer begint van onderaf gezien met de grenslaag of menglaag, de eerste 1,5 tot 3 km boven het aardoppervlak. Daarboven bevindt zich de troposfeer, tot 10–15 km hoogte. Daar weer boven komt de stratosfeer, waarvan de ozonlaag deel uitmaakt. De uitwisseling tussen de menglaag en de troposfeer is niet groot. Alleen langlevende gassen die niet sterk reactief zijn worden via de menglaag naar de troposfeer en uiteindelijk naar de stratosfeer getransporteerd. Dit proces kan een of meerdere jaren duren. Ammoniak is een reactief gas en het lost goed op in wolken en regen, waardoor slechts zeer weinig ammoniak de troposfeer zal bereiken. Aan de top van de menglaag heeft meestal de vorming van wolken plaats. Gezien de goede oplosbaarheid van ammoniak vormt de overgang van menglaag naar troposfeer dus een natuurlijke barrière. Wanneer ammoniak op grotere hoogte in concentratie zou toenemen zou dat inhouden dat het een extra bijdrage zou leveren aan het broeikaseffect: net als CO₂ houdt het de lang-golvige (warmte)uitstraling van de aardbodem tegen, waardoor de temperatuur op aarde stijgt.

Verspreiding van ammoniak

De mate van verspreiding van ammoniak is afhankelijk van het type bron en de atmosferische omstandigheden. Ammoniak dat vrijkomt van de mest uitgereden op het land verspreidt veel minder snel in de menglaag dan het ammoniak dat uit mechanisch geventileerde stallen wordt geëmitteerd, omdat deze op grotere hoogte in de lucht wordt gebracht. Dit is de reden waarom na de grote smog-ramp in de jaren 1950 in Londen, waarbij vele mensen het leven lieten, de hoge-schoorstenen-politiek is ingevoerd: hoe hoger de schoorsteen, des te groter de verspreiding en verdunning van het gas. De gassen kwamen daardoor niet meer in hoge concentraties in de steden voor, maar het gevolg was wel dat er zich elders, in dit geval in Scandinavië, langzamerhand verzuringsproblemen gingen voordoen.



Figuur 7.1 Verspreiding van ammoniak in de atmosfeer

Voor de verspreiding van NH_3 is het dus van belang te weten uit welk type bron het afkomstig is en hoeveel eruit komt. Over het algemeen worden drie typen bronnen onderscheiden: stallen, industriële en oppervlaktebronnen (beweiding en aanwending). In hoofdstuk 6 zijn deze bronnen uitvoerig beschreven. Eenmaal in de lucht wordt ammoniak meegevoerd door de wind en turbulente luchtbewegingen, waardoor het gas snel in de atmosfeer wordt verspreid. Dit proces is te vergelijken en te illustreren met de verspreiding van een rookpluim van bijvoorbeeld een kampvuur of uit een schoorsteen: de pluim wordt door de wind meegevoerd en tegelijkertijd verdund. Na enkele kilometers is er van de rook niets meer te zien, terwijl deze nog wel te ruiken is. Figuur 7.1 illustreert de belangrijkste processen die zorgen voor de verspreiding van NH_3 in de atmosfeer. Deze verdunning heeft plaats in de menglaag. Transport van NH_3 naar de daarboven gelegen vrije troposfeer is er nauwelijks. Dit is enerzijds het gevolg van de slechte uitwisseling tussen de twee lagen, maar belangrijker is de goede oplosbaarheid van NH_3 in regendruppels en de snelle reactie van NH_3 met zuren, waarbij NH_4^+ -zouten worden gevormd. NH_3 kan ook met ozon (O_3) en OH-radicalen reageren, waarbij respectievelijk N_2 en H_2O of NH_2 worden gevormd. In de volgende paragraaf zal nader worden ingegaan op de omzettingen van ammoniak in de lucht.

Omzetting in de atmosfeer

Bij de verschillende reacties die ammoniak in de atmosfeer ondergaat kunnen vier klassen worden onderscheiden:

- i) reacties in de waterfase, met de nadruk op de rol van ammoniak bij vorming van sulfaat- en nitraataërosol; daarnaast kan het ammoniak reageren met roetdeeltjes waarbij carboxyl- en hydroxyl-ammoniakcomplexen worden gevormd
- ii) thermische reacties van ammoniak met salpeterzuur, zwaveldioxide en ozon
- iii) fotochemische reacties waarbij het aminoradicaal NH_2 wordt gevormd en verder reageert, en
- iv) reacties met regenwater welke conform i) verlopen.

De vorming van het sulfaataërosol is al zeer lang bestudeerd, vooral vanwege de rol van zwavel in de verzuringsproblematiek. Het ontstaan van sulfaataërosolen is in eerste instantie afhankelijk van de SO_2 -concentratie. Daarnaast zijn de relatieve

vochtigheid, de temperatuur, pH en de aanwezigheid van metaalionen als katalysatoren belangrijk. Ammoniak speelt hier een rol omdat het de pH beïnvloedt en daarmee de reacties laat voortgaan of versnelt [Junge en Ryan, 1958]. In aanwezigheid van ammoniak wordt uiteindelijk ammoniumsulfaat gevormd. Experimenten van McKay (1971) geven aan dat 50% van het ammoniak in ammoniumsulfaat kan worden omgezet in ongeveer 35 minuten, uitgaande van de concentraties die in de atmosfeer gevonden worden, namelijk $20 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$ en $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_3$.

Onder de thermische reacties vallen de reacties met SO_2 tot vorming van ammoniumsulfaat en de reacties waarbij ammoniumnitraat wordt gevormd. Ammoniumnitraat kan ontstaan door reacties van NH_3 met salpeterzuur, salpeterigzuur en ozon. De reactie met ozon ziet er als volgt uit:



NH_4NO_3 kan weer uiteenvallen in ammoniak en salpeterzuur volgens het volgende evenwicht dat afhankelijk is van de relatieve vochtigheid en de temperatuur [Harrison en Pio, 1987], [Allen et al., 1988] en [Erisman et al., 1988]:



Een dergelijk evenwicht bestaat ook met zoutzuur:

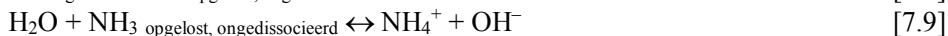


Er is geen fotochemische reactie bekend die leidt tot vorming van NH_3 in de atmosfeer [NRC, 1979]. Fotochemische reacties die tot destructie van ammoniak leiden zijn i) fotolytische dissociatie van ammoniak waarbij aminoradicalen worden gevormd, en ii) fotochemische reacties met ozon, atomair zuurstof en het hydroxylradicaal:



De reactie met OH is de belangrijkste fotochemische destructiereactie voor ammoniak in de atmosfeer [McConnell, 1973]. Deze reactie zorgt in de vrije troposfeer echter voor een halveringstijd voor ammoniak van ongeveer 16 dagen. Dit is een orde van grootte meer dan de halveringstijd door bijvoorbeeld de vorming van ammoniumsulfaat. Ten opzichte van de reactie met zuren zijn de fotochemische reacties dus verwaarloosbaar [Chameides, 1987]. Wanneer de reactie met O_3 een belangrijke rol zou spelen, dan zou er in de atmosfeer geen NH_3 meer te vinden zijn, aangezien er vijftig maal zoveel O_3 als NH_3 in de atmosfeer aanwezig is.

Aangezien ammoniak goed oplosbaar is, wordt het goed opgenomen in wolken of regenwater. Daarbij worden de volgende stappen doorlopen:

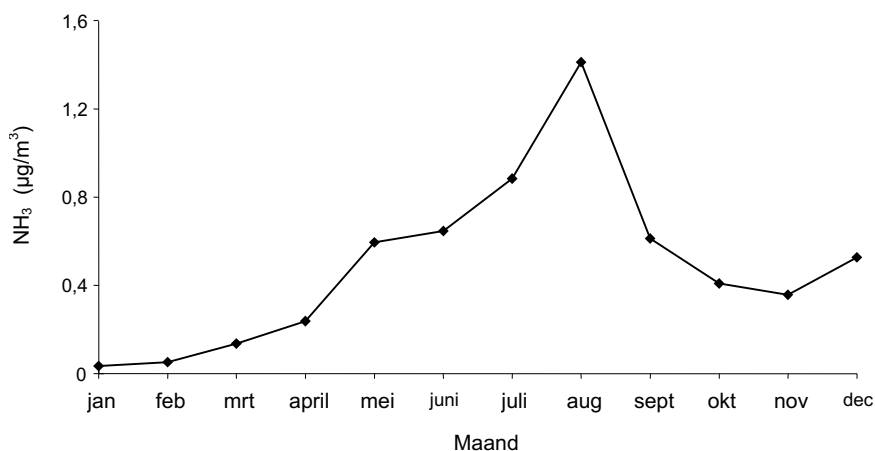


Deze evenwichten zijn afhankelijk van de ammoniakconcentratie in de lucht en in het water, de temperatuur en de pH van het water. Het ammonium-ion is vrij stabiel in het water, chemisch gezien. Het zal dus niet snel geoxideerd of gereduceerd worden in regenwater. NH_4^+ kan door nitriet of ozon enigermate worden omgezet. Verder is bacteriële omzetting van ammonium wel van belang. Het is dan ook raadzaam om watermonsters kort na monsternamen te analyseren of conserveringsmiddel toe te voegen.

Concentraties

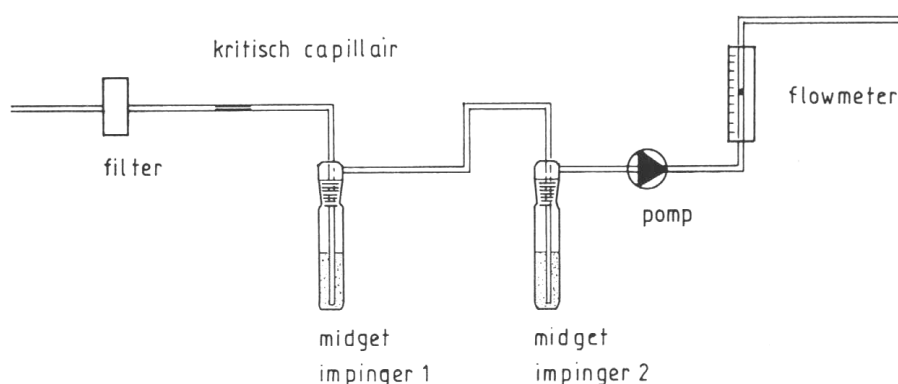
Een overzicht van de eerste metingen van ammoniak met betrouwbare methoden wordt gegeven door Söderlund (1982). De metingen zijn de eerste stappen op zoek naar het algehele gedrag van ammoniak in de atmosfeer. Zo werd gevonden dat in hogere luchtlagen de concentratie veel lager is dan aan de grond [Georgii en Müller, 1974], dat de concentratie boven de zee en oceanen lager is dan aan de kust of boven land [Tsunogai, 1971], dat de ontleding van biologisch materiaal in de zee een bron voor ammoniak kan zijn en dat boven land een grote variatie bestaat in plaats en tijd. De eerste lange-termijnmetingen zijn die van Brosset en Ferm (zie [Söderlund, 1982]) te Råö bij de kust vlakbij Gothenborg in Zweden. Figuur 7.2 toont de maandgemiddelde concentraties die daar gemeten werden tussen maart 1978 en april 1979. De concentraties zijn laag ten opzichte van de waarden die momenteel in Nederland worden gevonden en laten een maximum zien in de zomermaanden. Het concentratieverloop volgt dat van de temperatuur en wordt bijna geheel bepaald door de emissie van ammoniak uit zee.

Aangezien NH_3 goed oplost, snel reageert en aan alle oppervlakken snel hecht (en er ook weer makkelijk af kan dampen) is het moeilijk te meten. Daarnaast komt ammoniak vrij bij ademen en zweten, waardoor de analyse in het laboratorium in speciale ruimten onder speciale condities moet gebeuren. Het heeft dan ook lang geduurd voordat betrouwbare metingen van de ammoniakconcentratie in de lucht beschikbaar kwamen. De eerste technieken die gebruikt werden waren de filtertechnieken. Ammoniumaërosol werd afgevangen waarna het ammoniak in de gefilterde lucht werd geanalyseerd. Door verschuiving in evenwichten en als gevolg van absorptie van ammoniak op het filter waren de gemeten concentraties onbetrouwbaar. Bovendien vonden de metingen plaats met zogeheten bubblers (zie figuur 7.3). Daarin wordt lucht door een zwavelzuuroplossing geleid waarin het ammoniakgas oplost en ammoniumsulfaat vormt. De oplossing wordt geanalyseerd op het ammoniumgehalte. De bubblermethode is niet geschikt voor lage concentraties, bovendien wordt er ook een gedeelte ammoniumaërosol meegemeten. De denudertechniek, ont-

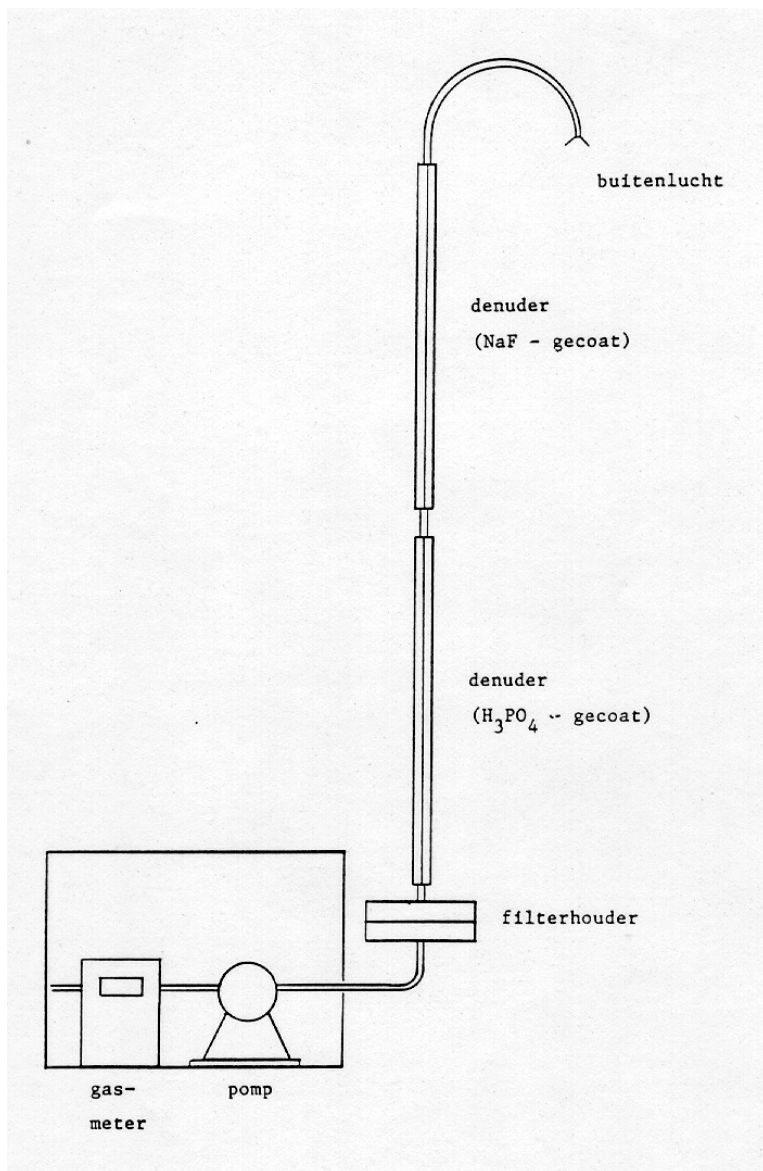


Figuur 7.2 Maandverloop van de NH₃-concentratie gemeten te Råö aan de Zweedse kust tussen maart 1978 en april 1979 (in µg/m³)

worpen voor ammoniak door Ferm (1979), voldoet beter. Deze methode is erop gebaseerd dat ammoniak een veel grotere diffusiesnelheid heeft dan ammonium. Door een dunne buis, gecoat met een zuur, wordt de luchtstroom gevoerd, waarbij het ammoniak naar de wand diffundeert en wordt geadsorbeerd. De deeltjes met ammonium verlaten de buis en worden op een filter afgevangen. Men spoelt de buis met een bepaalde hoeveelheid gedemineraliseerd water en bepaalt daarin het ammoniumgehalte. Het eerste ammoniakmeetnet in Nederland, dat door de Universiteit Utrecht werd gerund in 1983–1985, werkte met deze denuder-filter-methode [Vermetten et al., 1985], [Erisman et al., 1986]. Figuur 7.4 laat een afbeelding zien van de gebruikte opstelling.



Figuur 7.3 Bubbler voor meting van ammoniak



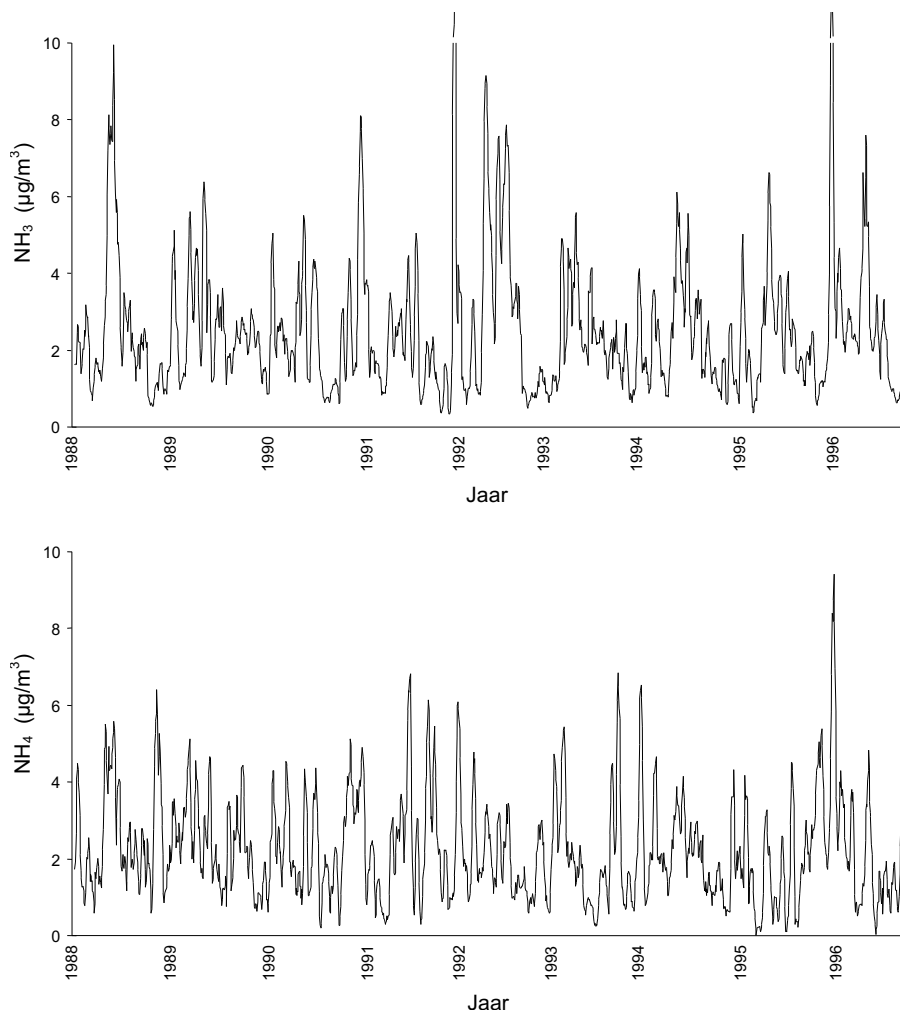
Figuur 7.4 Denuder-filter-combinatie gebruikt voor de bepaling van ammoniak op vijf locaties in Nederland [Erisman et al., 1986]

Waar het jarenlang duidelijk aan ontbroken heeft is een goede meettechniek voor de continue bepaling van ammoniakconcentraties in de lucht. Apparaten die leidingen of filters gebruiken laten over het algemeen afwijkingen zien doordat het ammoniak eraan hecht en/of er weer van vervluchtigt. De methode die nu op grote schaal wordt

gebruikt is de roterende natte denuder, de AMANDA, ontwikkeld door het ECN [Wyers et al., 1993]. Deze werkt continu. In de schuin opgehangen denuderbuis stroomt continu een dunne aangezuurde waterlaag die onderaan de buis wordt opgevangen. Het ammoniumgehalte in de vloeistof wordt bepaald met een geleidbaarheidsdetector. De methode wordt sinds augustus 1992 toegepast op acht locaties in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit van het RIVM (zie bijv. [van Elzakker et al., 1995]). De locaties zijn zodanig gekozen dat er drie in een achtergrondgebied, drie in een zeer hoog emissiegebied en twee in een gemiddeld gebied liggen, verspreid over het land.

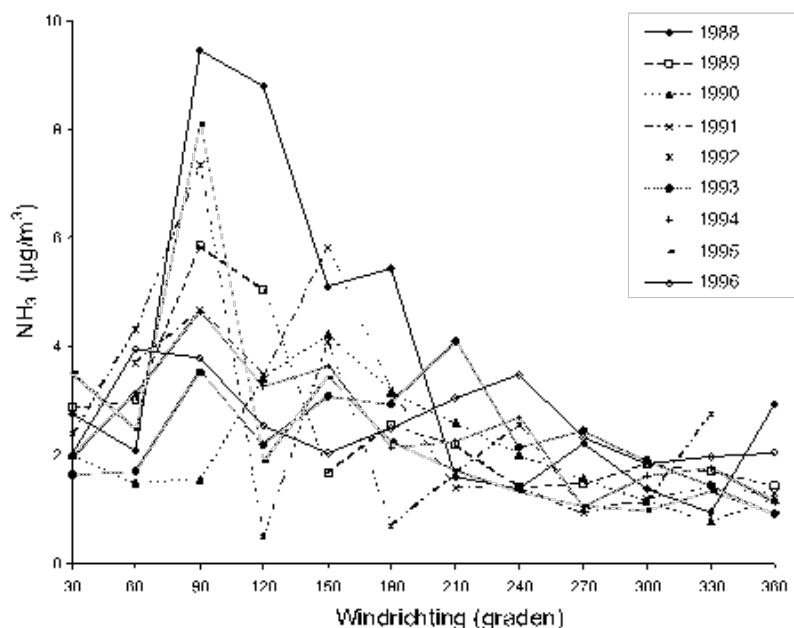
De concentraties in de achtergrondgebieden (nabij de kust in het noord-, midden- en zuidwesten) bedragen op jaarbasis 2 tot 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, op de twee gemiddelde meetstations 5 tot 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en in de zwaar belaste gebieden 15 tot 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De hoogste uurgemiddelde concentraties bedragen meer dan 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en zijn het gevolg van het uitrijden van mest. Concentraties zijn tot een dag of twee à drie sterk verhoogd na het uitrijden van mest. De hoogste maandgemiddelde concentraties worden op alle stations gemeten in het voorjaar, als gevolg van grootschalige mesttoediening. Ook in de zomer worden hoge concentraties gemeten, aangezien de emissie een functie is van de temperatuur. In de winter worden daarom ook de laagste concentraties gemeten. Het dagverloop is verschillend voor achtergrond- en gemiddelde gebieden en voor gebieden met een hoge emissie. In de hoge-emissie-gebieden laten de metingen overdag de laagste concentraties zien en 's nachts de hoogste. In de andere gebieden is dit juist andersom. In de hoge-emissie-gebieden bouwt de concentratie zich 's avonds en 's nachts op als gevolg van het wegvallen van de wind. De concentratie blijft dan als het ware 'hangen', net als mistflarden. Overdag neemt de windsnelheid toe waardoor ook de menging en de verspreiding van ammoniak toeneemt. Daardoor worden er lagere concentraties dan 's nachts gemeten. In de andere gebieden gebeurt het omgekeerde: aangezien er weinig bronnen in de buurt zijn, is er dus ook geen sprake van een opbouw van de concentratie, het ammoniak bereikt de meetpunten niet. Overdag neemt de verspreiding toe en wordt er ammoniak van verder weg naar de meetpunten getransporteerd, waardoor de concentratie stijgt.

Sinds 1988 wordt dagelijks de concentratie NH_3 en NH_4 in de lucht gemeten op het ECN-terrein te Petten. De weekgemiddelden tussen 1988 en 1996 staan weergegeven in figuur 7.5. De hoogste NH_3 - en NH_4 -daggemiddelde concentraties bedroegen 44,1 respectievelijk 16,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De weekgemiddelde NH_3 -concentraties laten een duidelijk patroon zien: in het voorjaar en de zomer de hoogste en in de winter de laagste waarden. In de loop van de jaren verandert het patroon: de voorjaarspieken nemen af, terwijl de zomerconcentratie gemiddeld toeneemt en zelfs het hoogste wordt. De NH_4 -concentraties laten geen duidelijk patroon zien. In het voorjaar en de zomer zijn de concentraties iets hoger dan in de rest van het seizoen. De ammoniumconcentraties worden bepaald door aanvoer uit het buitenland (Engeland) of door de zuurconcentratie in de atmosfeer. In de loop der jaren is, vooral door maatregelen ter reductie van de SO_2 -emissie, de zuurconcentratie in de atmosfeer sterk gedaald. De omzetting van ammoniak in ammonium wordt nu bepaald door de zuurvorming en niet meer door de ammoniakemissie zelf.



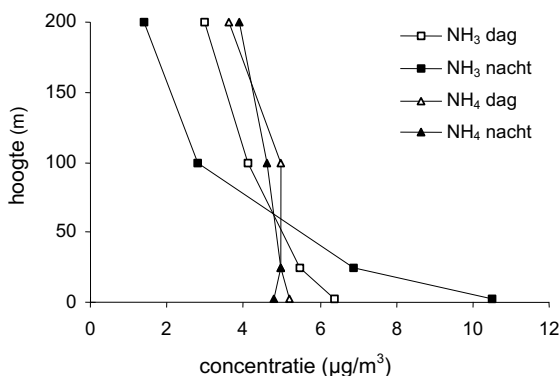
Figuur 7.5 Weekgemiddelde NH_3 - en NH_4 -concentraties gemeten op het ECN-terrein te Petten

Te Petten is de NH_3 -concentratie sterk afhankelijk van de windrichting. Wanneer de wind uit zuidwestelijke tot noordelijke richting waait, wordt de concentratie bepaald door de zee, en/of door lange-afstandstransport vanuit Engeland. In het zuiden tot oosten wordt landbouw bedreven, voornamelijk de bollenteelt en rundveehouderijen. Er is weinig intensieve veehouderij. De windrichtings-afhankelijkheid van de concentratie is weergegeven in figuur 7.6 voor de jaren 1988 tot 1997. De concentratie voor de zuidoostelijke windrichting lijkt iets afgenomen, waarschijnlijk als gevolg van maatregelen.



Figuur 7.6 Gemiddelde NH₃-concentraties naar windrichting, gemeten op het ECN-terrein te Petten

De ammoniakconcentratie laat ook een grote verticale gradiënt in de atmosfeer zien. Als gevolg van de emissies die op grondhoogte plaatsvinden en de sterke verspreiding neemt de concentratie in emissiegebieden snel af met de hoogte. Erisman et al. (1988) hebben in 1986 gedurende een jaar regelmatig metingen verricht op de 200 meter hoge meteorologische meetmast van het KNMI te Cabauw. De verticale ammoniakconcentratiegradiënt is 's nachts groter dan overdag, ondanks de lagere emissie 's nachts. In de nacht komen veelal temperatuur(grond)inversies voor. Samen met de verhoogde stabiliteit en de beperkte menging 's nachts zijn de grondinversies er de oorzaak van dat 's nachts hogere concentraties voorkomen dan overdag wanneer de menging veel groter is. Ammonium laat dit effect niet zien omdat er geen emissie van ammonium optreedt op grondniveau. In achtergrondgebieden ziet het concentratieprofiel er anders uit dan in emissiegebieden. Op grondniveau wordt dan de laagste concentratie gemeten als gevolg van de depositie op het aardoppervlak. De concentratie neemt toe met de hoogte, maar blijft vervolgens, vanaf zekere hoogte, vrijwel constant.



Figuur 7.7 Verticale dag- en nachtgemiddelde NH₃- en NH₄-concentraties gemeten te Cabauw

De concentratie van ammoniak verschilt ruimtelijk erg sterk als gevolg van de vele kleine en grote bronnen en vanwege de sterk in ruimte en tijd variërende verspreidingsparameters en depositiesnelheden. Het is ondoenlijk de concentratie met metingen in kaart te brengen. Dit wordt daarom gedaan met een verspreidingsmodel, het Operationeel Prioritaire Stoffen-model (OPS) [van Jaarsveld, 1995]. De ammoniumconcentratie varieert veel minder sterk over het land omdat het enige tijd duurt voordat het ammonium wordt gevormd. Figuur 7.8 toont de kaart van Nederland met daarin de NH₃- en NH₄-concentratie-verdelingen zoals berekend met het OPS-model.

Het ruimtelijk beeld van de concentratie lijkt veel op dat van de emissie. De concentratie is het hoogst dichtbij de bron en neemt dan snel af met de afstand als gevolg van verspreiding in de lucht, omzetting naar ammonium en depositie naar het aardoppervlak.

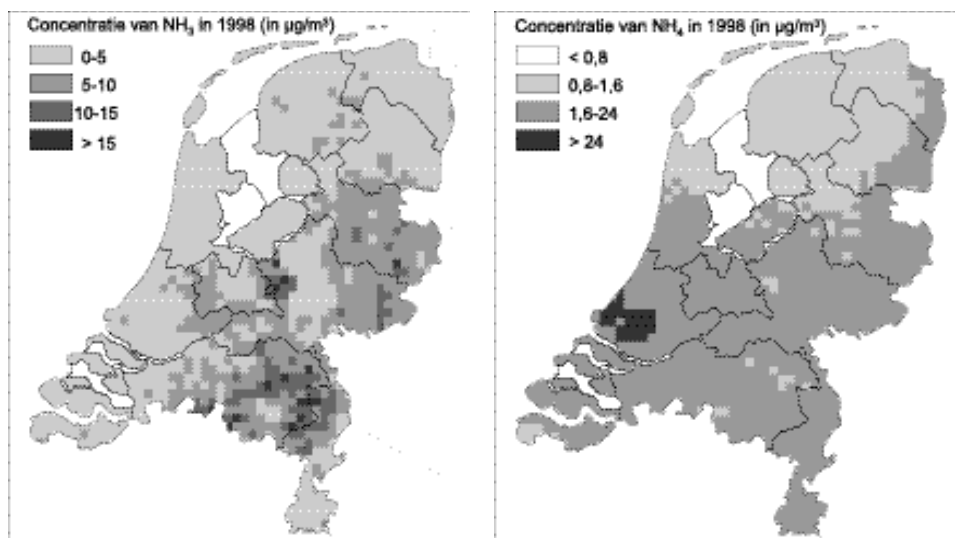
Depositie van ammoniak en ammonium

Na het transport en mogelijke omzetting van ammoniak in de atmosfeer komt het uiteindelijk weer op het aardoppervlak door natte, droge en/of wolken/mist-depositie. Anders dan bij weinig reactieve gassen zoals CFK's, N₂O, CH₄ en CO₂, wordt ammoniak vrijwel niet buiten de menglaag getransporteerd. Slechts af en toe komt er ammoniak in de troposfeer terecht, dat dan gezien zijn goede oplosbaarheid direct in de wolken aan de bovenkant van de menglaag wordt opgenomen. Dit betekent dat de verspreiding uitsluitend in de menglaag, de eerste 1500 meter van de atmosfeer, plaatsvindt. Natte depositie is het proces waarbij atmosferische verontreinigingen via regen, hagel of sneeuw naar de aarde worden getransporteerd. Droge depositie is het proces waarbij gassen en deeltjes direct vanuit de atmosfeer worden afgezet op de vegetatie, de bodem of andere oppervlakken, zonder dat er een

vorm van neerslag aan te pas komt. Wolken- en mist-depositie is het proces waarbij wolken- en mistdruppeltjes waarin de verontreiniging zit opgelost direct door het aardoppervlak worden geabsorbeerd.

Bij de reactie van ammoniak met de zuren HNO_3 en H_2SO_4 in de atmosfeer worden kleine deeltjes (aërosolen) gevormd, waarbij het zuur geheel of gedeeltelijk wordt geneutraliseerd. Deze omzetting is belangrijk omdat het de transportafstand van NH_3 beïnvloedt. De droge-depositiesnelheid van NH_3 is namelijk groter dan die van NH_4^+ -deeltjes. De droge-depositiesnelheid (V_d) is een maat voor de snelheid waarmee gassen of deeltjes via afzetting of absorptie aan het oppervlak uit de atmosfeer worden verwijderd. De transportafstand van NH_3 is altijd minder dan 100 km, terwijl die van NH_4^+ meer dan 1000 km kan zijn. Over het algemeen is in Nederland de droge depositie de belangrijkste en daarna de natte depositie. Wolken- of mistwater-depositie draagt bijna niet bij aan de totale depositie, alleen in heuvelachtige of berggebieden is deze vorm van depositie kwantitatief van belang. De afzetting van mist is wel van belang bij directe effecten. In de mist kunnen de concentraties zeer hoog worden. Bij het verdampen van de mist neemt de concentratie op het blad toe, wat directe schade kan veroorzaken.

De emissie van NH_3 uit mest vindt voornamelijk plaats op grondniveau (bij uitrijden en beweiding) of op geringe hoogte boven de grond (vanuit veestallen en opslagplaatsen). Deze lage emissiehoogte veroorzaakt, in combinatie met een hoge droge-



Figuur 7.8 NH_3 - en NH_4 -concentratieverdelingen (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) over Nederland in 1998, door RIVM berekend met het OPS-model, overgenomen uit [RIVM, 2000]

depositiesnelheid, het relatief grote aandeel van Nederlandse NH_3 -emissies aan de totale NH_x -depositie in Nederland (86%). De horizontale en verticale concentratiegradiënten zijn groot, waardoor concentratie en depositie sterk kunnen variëren over korte afstand. Zoals al eerder aangegeven zijn de hoeveelheid bronnen en de sterke variatie in emissie zodanig dat de emissies niet met metingen alleen kunnen worden beschreven. Om dezelfde reden zijn ook de horizontale en verticale concentratiegradiënten in Nederland zeer groot. Ook het depositieveld is niet met metingen alleen in kaart te brengen. Bij de depositie speelt nog een bijkomend probleem. Naast de variatie in concentratie, die sterk het depositieveld bepaalt, is ook het landgebruik in Nederland sterk versnipperd. Uitgestrekte, homogene gebieden zijn in ons land zeldzaam. De droge depositie vertoont een directe relatie met het landgebruik: hoe hoger de obstakels, des te ruwer het oppervlak en dus des te hoger de droge depositie. Voor het bepalen van het concentratie- en droge-depositieveld wordt daarom een computermodel gebruikt.

Natte depositie

Wolken worden gevormd door condensatie van waterdamp op zogenoemde condensatiekernen. Dit zijn deeltjes of aërosolen, zoals ammoniumsulfaat of -nitraat. Op deze manier komt ammonium in regen. Ook vallende regendruppels kunnen onderweg ammoniak of ammonium opnemen. De belangrijkste route voor natte depositie van ammoniak is echter die van de condensatiekernen. De opname van ammoniak in het regenwater is afhankelijk van het evenwicht tussen de concentratie in en buiten de druppel. Door de hoge concentratie CO_2 in de atmosfeer is het regenwater van nature zuur (pH 5,6), waardoor ammoniak goed wordt opgenomen. Hoe dichter de regendruppel bij de grond komt, des te hoger de buitenluchtconcentratie en dus des te hoger de concentratie in de druppel. De regenwaterconcentraties zijn hierdoor hoger in gebieden met hoge emissie dan in achtergrondgebieden.

De natte depositie wordt al zeer lang gemeten, zoals beschreven in hoofdstuk 3. De meting daarvan lijkt eenvoudig, maar wanneer niet wordt voldaan aan bepaalde criteria kan de onnauwkeurigheid groot zijn. Deze criteria werden reeds door Marggraf in 1754 opgesomd: niet te dicht bij obstakels meten, droge depositie en toevoeging van andere verontreiniging (zoals vogelpoep) vermijden, op een bepaalde hoogte boven de grond meten, een aërodynamisch ontwerp van de monsternemer maken en dergelijke. Ook voor het omgaan met monsters zijn er diverse criteria. De monsters moeten koel en in het donker worden bewaard en de analyses mogen niet te lang worden uitgesteld. In het Landelijk Meetnet Regenwatersamenstelling wordt regenwater sinds 1988 door het RIVM met dezelfde methode tweewekelijks op 14–20 locaties opgevangen en op maandbasis geanalyseerd. Het tijdverloop in de natte depositie is afhankelijk van de regenwaterhoeveelheden en de frequentie, en van het verloop in de emissies. In het voorjaar vindt meestal de hoogste natte depositie plaats. Op grote schaal bekeken is de ruimtelijke variatie in de natte depositie representatief voor het emissiepatroon, omdat het enige tijd duurt voordat de verontreiniging in de wolken wordt opgenomen en het aardoppervlak weer bereikt.

Droge depositie

De droge depositie kan eigenlijk niet onafhankelijk worden gezien van de emissie van ammoniak, omdat de richting van de flux afhankelijk is van de concentratie in de lucht in evenwicht met die in of op het oppervlak. Is de concentratie in de lucht lager dan die in of op het oppervlak dan is er sprake van emissie (zie hoofdstuk 6). Andersom, wanneer de concentratie in de lucht hoger is, zal depositie plaatshebben. Wanneer de concentratie in de lucht sterk en snel varieert, iets wat in of op het oppervlak minder snel gebeurt, kan de flux ook snel van teken omslaan. Hierin verschilt ammoniak van andere gassen zoals SO_2 , NO_x en HNO_3 die alle vrijwel uitsluitend depositie vertonen. De depositie van ammoniak is dan ook moeilijk te bepalen, vooral in of nabij emissiegebieden. Begin jaren 1980 werd depositieonderzoek alleen uitgevoerd in natuurgebieden, ver van bronnen. Hier werd bijna alleen maar depositie van ammoniak gevonden (o.a. [Duyzer, 1994]). Later werd onderzoek uitgevoerd in natuurgebieden nabij emissiegebieden waar overwegend depositie werd gevonden, maar waar een groot deel van de tijd ook emissies werden waargenomen [Erisman en Wyers, 1993], [Sutton et al., 1993]. De reden hiervoor was dat het oppervlak gedurende perioden met hoge droge depositie verzadigd raakte met ammoniak dat, wanneer de luchtconcentratie weer afnam, er weer afdampte. Er werd toen verondersteld dat dit het gevolg was van het verzadigd raken van de waterlaag op de bladeren. In meer recente jaren zijn emissie/depositie-metingen uitgevoerd boven landbouwgewassen en (bemest) grasland. Hierbij werd gevonden dat de perioden van emissie en depositie elkaar sterk kunnen afwisselen. Of sprake is van depositie dan wel van emissie hangt af van het zogenoemde compensatiepunt. Het compensatiepunt is de concentratie in de lucht die in evenwicht is met de concentratie in de huidmondjes van het blad, zodat netto geen flux optreedt. Wanneer de huidmondjesconcentratie hoger is dan de luchtconcentratie treedt emissie op, en andersom depositie [Sutton et al., 1995]. Dus tijdens en enkele dagen na bemesting zal emissie sterk overheersen.

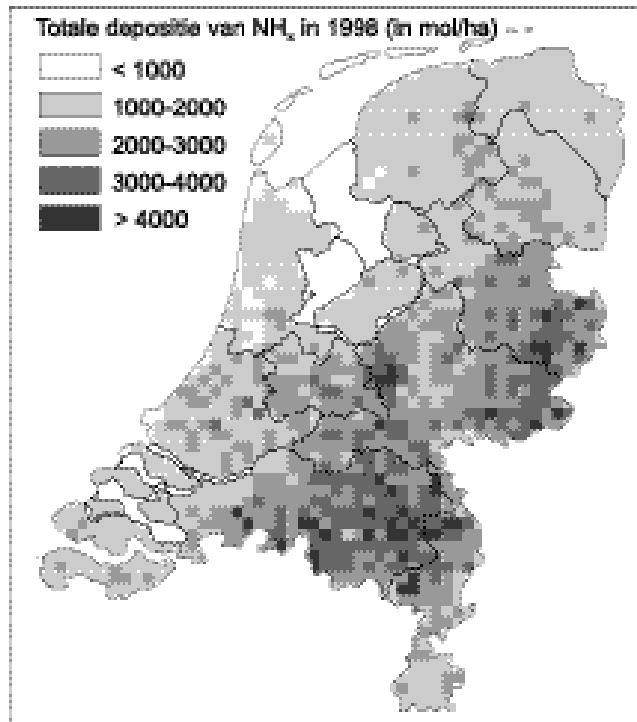
De droge-depositieflux wordt naast de concentratie in of op het blad (in de waterlaag) bepaald door de mate van turbulentie in de atmosfeer. Hoe hoger de turbulentie des te hoger het transport van de lucht naar het oppervlak. De turbulentie is op haar beurt afhankelijk van de windsnelheid, de instraling en de ruwheid van het oppervlak. Hoe hoger de windsnelheid en de ruwheid des te hoger de depositie. De ruwheid wordt bepaald door de karakteristieken van het oppervlak: als het oppervlak versnipperd is, is de ruwheid groter dan bij homogene oppervlakken. Verder is de ruwheid groter wanneer de gemiddelde lengte van de obstakels groter is. Water heeft dus de kleinste ruwheid, gevolgd door gras, struiken, bossen en steden. Hierdoor is de depositie op bos doorgaans hoger dan op gras (bij gelijke concentraties). Voor de depositie is verder de toestand van het oppervlak van belang. Wanneer het oppervlak nat is als gevolg van regen of hoge relatieve vochtigheid, is de opname van ammoniak doorgaans groter dan bij droge oppervlakken. Wanneer het oppervlak is bevroren of bedekt met sneeuw is de opname laag.

Regionale depositieverdeling in Nederland

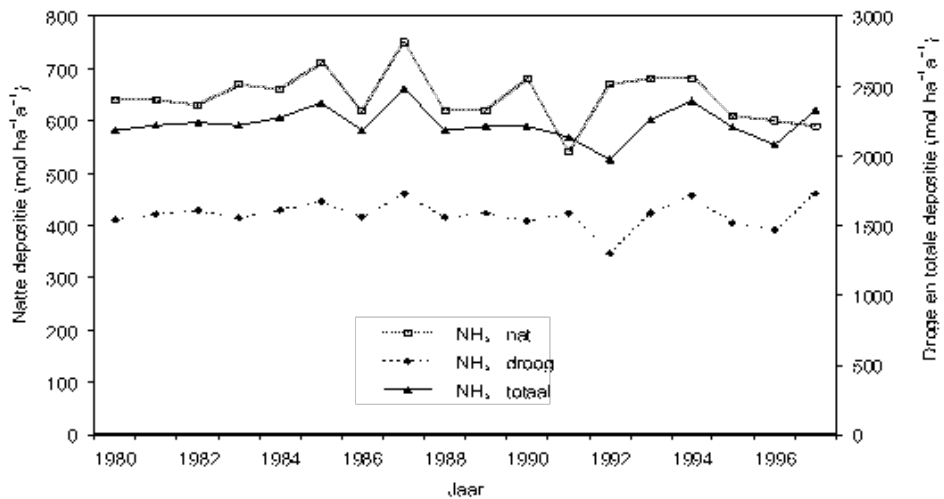
De regionale verdeling van de totale NH_x -depositie over Nederland is weergegeven in figuur 7.9. De depositie is gekarteerd met behulp van het lange-afstand-transportmodel OPS (Operationeel Prioritaire Stoffen-model [van Jaarsveld, 1995]) en het depositiemodel DEADM (Dutch Empirical Acid Deposition Model [Erisman, 1993], [Erisman, 1995]). Aan de hand van tellingen van dieraantallen, gepubliceerd door het Centraal Bureau voor de Statistiek, en emissiefactoren per diercategorie, vastgesteld door de Interdepartementale Werkgroep Emissiefactoren, wordt per gemeente de totale NH_3 -emissie bepaald (hoofdstuk 6). Deze emissie wordt verdeeld over roostervlakken van $5 \times 5 \text{ km}^2$ waarin de betreffende gemeente valt, afhankelijk van het type landgebruik (landbouwgrond of niet). De op deze wijze gevormde emissiekaart van Nederland, samen met emissiegegevens uit het buitenland en meteorologische statistieken, dient als invoer voor het lange-afstand-transportmodel OPS, waarmee de concentraties en droge depositie van NH_3 en NH_4^+ op een $5 \times 5 \text{ km}^2$ -rooster worden berekend. De natte depositie wordt afgeleid uit de samenstelling en hoeveelheden neerslag zoals deze wordt gemeten in het Landelijk Meetnet Regenwater-samenstelling op 14 meetlocaties verspreid over Nederland. Natte-depositie-gegevens van ieder meetstation worden geïnterpoleerd over Nederland op een grid van $5 \times 5 \text{ km}^2$. De natte depositie laat een noord-zuid-gradiënt over het land zien. De variatie in natte depositie is lang niet zo groot als in de droge depositie, omdat de droge depositie voornamelijk wordt bepaald door de concentratie en de ruwheid van het aardoppervlak (bomen, struiken, huizen, etc.), die beide plaatselijk sterk variëren. Sommatie van droge en natte depositie levert de totale NH_x -depositie per $5 \times 5 \text{ km}^2$ (figuur 7.9).

Het tijdverloop van de natte, droge en totale depositie van NH_x in Nederland is gegeven in figuur 7.10. De depositie bedroeg in 1980 $2.180 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$, in 1997 was dit $2.330 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$. De droge depositie maakt voor ongeveer 70% deel uit van de totale depositie. Aangezien de schattingen (deels) zijn gebaseerd op modelberekeningen met emissies als invoer, en omdat de Nederlandse bronnen de grootste bijdrage leveren aan de depositie op Nederland (86%), volgt het depositieverloop het emissieverloop. Preciezer: de depositie blijft ongeveer gelijk tot 1987 en daalt daarna, met een sterkere daling na 1991. Het verloop van de depositie is beïnvloed door weersomstandigheden die van jaar tot jaar verschillen. De buitenlandse bijdrage aan de depositie wordt de laatste jaren steeds hoger. Aangezien de buitenlandse emissies langzaam toenemen, neemt de depositie minder af dan de emissie. In 1997 droeg België 6,6% bij aan de totale NH_x -depositie in Nederland, Duitsland 6,4% en Frankrijk en Groot-Brittannië elk 1,4%.

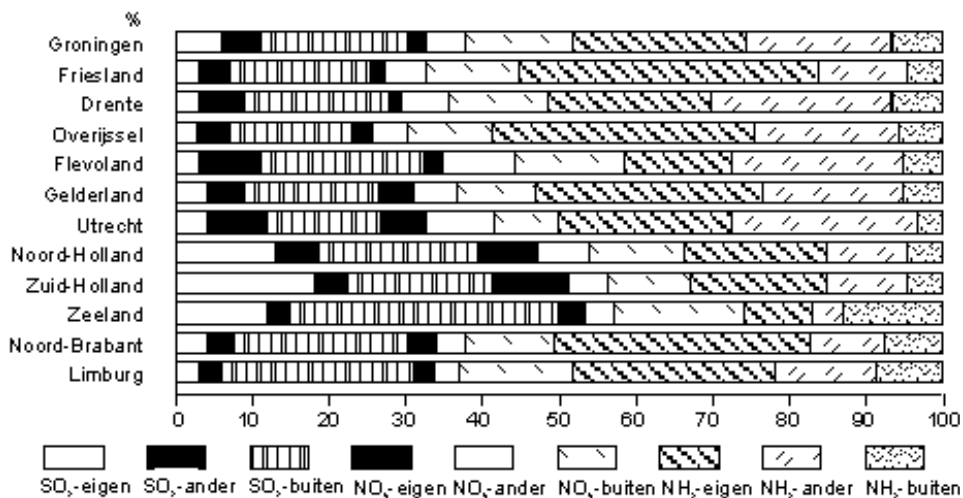
In totaal komt ongeveer 40% van de depositie in Nederland uit het buitenland. In de grensstreken is de bijdrage wat hoger, in het binnenland wat lager. Deze verschillen zijn zichtbaar in figuur 7.11.



Figuur 7.9 Ruimtelijke verdeling van de totale NH_x -depositie in 1998 (in mol/ha)
Overgenomen uit [RIVM/CBS, 2000]



Figuur 7.10 Het verloop van de natte, droge en totale depositie van ammoniak tussen 1980 en 1996



Figuur 7.11 De bijdrage per component van de eigen provincie, de andere provincies en het buitenland aan de depositie van potentieel zuur in de provincies [RIVM, 1996]

Zeeland ontvangt verreweg de grootste buitenlandse bijdrage, vanwege de hoge emissies windopwaarts in België. De eigen bijdrage aan de depositie van NH_x in de provincie is het grootst voor Friesland, Gelderland, Overijssel, Noord-Brabant en Limburg. Uit de figuur valt het verschil tussen de drie componenten op: depositie van zwavelcomponenten SO_x en geoxideerde stikstofverbindingen NO_y is voornamelijk afkomstig uit het buitenland, de eigen bijdragen zijn klein, behalve voor Zuid- en Noord-Holland.

De lokale schaal

Vanwege de lage bronnen en de relatief hoge droge-depositiesnelheid wordt er relatief veel NH_3 gedeponeed in de directe omgeving van de bronnen. In het navolgende voorbeeld zal dat worden geïllustreerd met enkele resultaten van modelberekeningen. Figuur 7.12A toont de totale NH_x -depositie (droge en natte depositie van NH_3 en NH_4^+) als functie van de afstand voor twee gevallen: een gebied met alleen lage vegetatie (bijv. gras) en een gebied óók met lage vegetatie maar waarin zich tussen 40 en 200 m van de bron een bosgebied bevindt. In figuur 7.12B is aangegeven welk deel van de NH_3 -emissie waar wordt gedeponeed (cumulatief) als functie van de afstand tot dezelfde bron met een hoogte van 1 m, voor dezelfde twee gevallen. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat NH_3 zowel tot lokale depositie als tot depositie op grotere afstand van de bron aanleiding geeft. In het geval van alleen lage vegetatie komt circa 20% van de geëmitteerde NH_3 binnen een afstand van 1 km van de bron naar beneden en circa 30% binnen een afstand van 5 km. Van het geëmitteerde NH_3 wordt in totaal ongeveer 60% droog gedeponeed

en 40% nat. Als gevolg van de grotere ruwheid van het bos wordt voor het geval met het bos bijna 10% van de totale emissie méér gedeponed. Voor het gebied waar het bos ligt, is de depositie twee maal hoger dan wanneer hetzelfde gebied door lage vegetatie zou zijn bedekt. Op bos wordt dus gemiddeld twee maal zoveel gedeponed als op lage vegetatie. Desondanks is het 'verlies' van de totale emissie van het bedrijf, als gevolg van de aanwezigheid van het bos, slechts 10% extra.

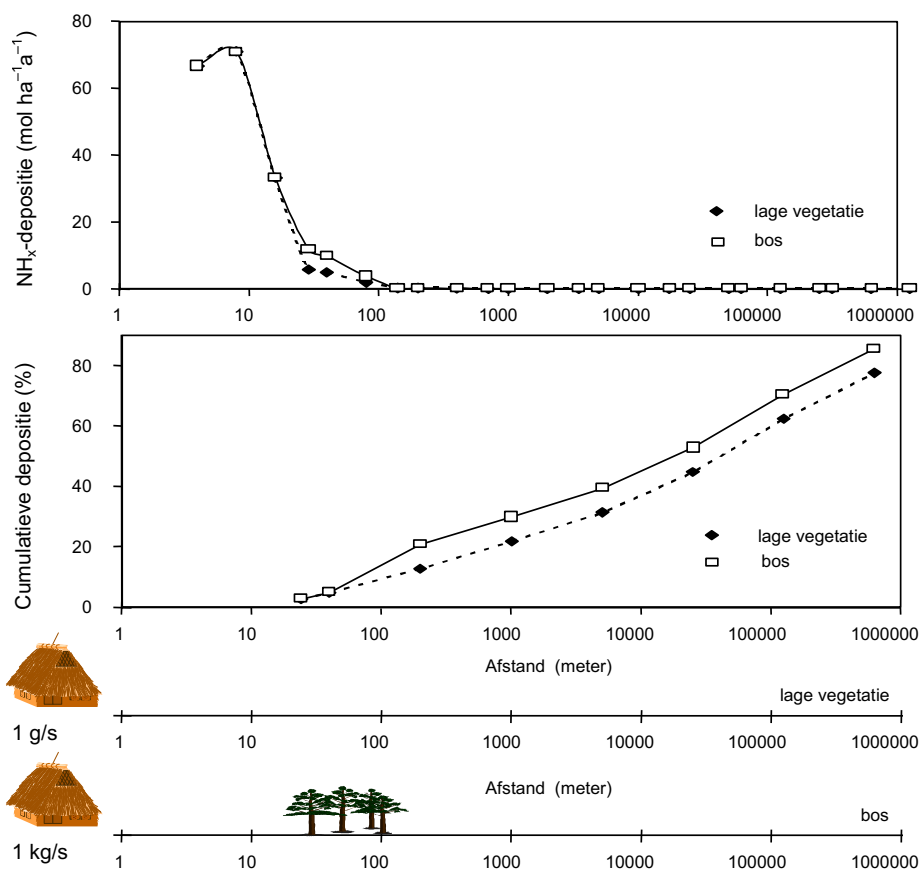
De figuren zijn bepaald voor een stal met een emissie van 1 g/s. Uitgaande van een lagere emissie, bijv. 0,3 kg/jr voor een niet-intensieve rundveehouderij of 1000 kg/jr voor een varkensstal, is de depositie op het bosgebied respectievelijk 24 mol ha⁻¹a⁻¹ en 80.000 mol ha⁻¹a⁻¹. Duidelijk is dat, wanneer dit wordt afgezet tegen de kritische waarde van ammoniak voor bos (500–1000 mol ha⁻¹a⁻¹), het extensieve bedrijf geen significante bijdrage levert, terwijl het intensieve bedrijf de kritische waarde toch sterk overschrijdt. De mate van overschrijding is afhankelijk van de grootte van de emissie, de afstand tot de bron en de grootte van het gebied. Er zou een soort criterium moeten worden ontwikkeld waaraan getoetst kan worden of een bedrijf significant bijdraagt aan de *gemiddelde* depositie op een aanpalend natuurgebied (bijvoorbeeld niet meer dan 10% van de kritische ammoniakdepositiewaarde voor dat gebied).

Dezelfde problematiek doet zich voor bij de piekbelasting op de randen van een natuurgebied. De depositie op randen van natuurgebieden is hoger dan de gemiddelde waarde voor het hele natuurgebied. Wanneer er geen bronnen van luchtverontreiniging in de buurt van natuurgebieden liggen, en de belasting van het gebied geheel wordt bepaald door een grootschalige achtergrond, geldt dat de depositie op de rand ongeveer twee maal zo hoog is als het gemiddelde niveau [Draaijers, 1993], [Van Pul et al., 1991]. De invloed van de rand strekt zich uit tot over een afstand van maximaal 5 maal de hoogte van de vegetatie, over de eerste 10 tot 100 m, gemiddeld ongeveer 50 m. Het randeffect wordt veroorzaakt door het 'inwaaien' van luchtverontreiniging en door de verhoogde turbulentie als gevolg van de ruwheidsovergang. Wanneer er bronnen in de buurt van een natuurgebied liggen is de situatie anders. Naast het inwaai-effect en de verhoogde turbulentie speelt de verspreiding van de geëmitteerde hoeveelheid door verticale diffusie een rol. De verticale verspreiding doet de concentratie snel afnemen met de afstand tot de bron en daarmee neemt ook de depositie af. Hoe dichter de bronnen bij het gebied liggen, des te groter dit verdunningseffect. Ter illustratie kijken we naar de verhouding tussen de depositie op de rand en het gemiddelde van een 'vierkant natuurgebied' dat op verschillende afstanden (20, 30, 100, 200 en 300 m) van een bron is 'geplaatst', voor twee situaties: ten westen en ten oosten van de bron. Hiermee zijn de belangrijkste variabelen meegenomen in het bepalen van de verhouding: afstand tot de bron, overheersende windrichting, randgrootte en gebiedsgrootte. Uit de studie werd een vergelijking afgeleid om de orde van grootte van het effect van randen te bepalen:

$$\text{LOG}(\text{verhouding}) = 0,62 - 0,0022 \text{ rand} - 0,25 \text{ LOG}(\text{afstand}) + 0,0012 \sqrt{\text{grootte}}$$

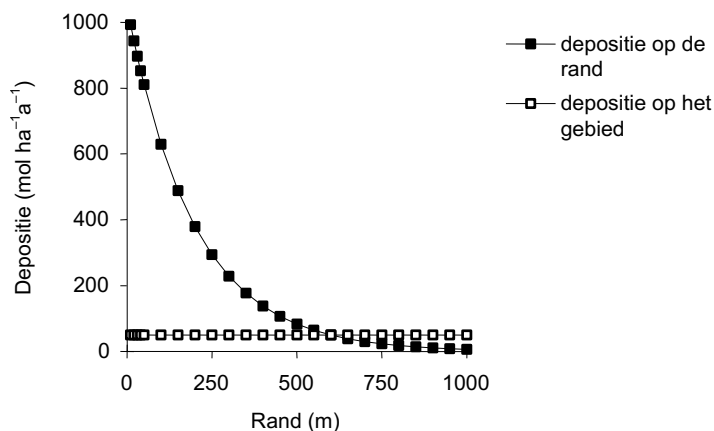
Hierin is *verhouding* de verhouding van de depositie op de rand met de breedte van de *rand* in meter ten opzichte van de depositie op het gehele gebied met oppervlaktegrootte in m^2 . De *afstand* is de afstand van de bron tot het gebied. Deze relatie is gebruikt om de figuren 7.13A en B te berekenen.

Situatie 1. Er ligt een stal op 100 m afstand van een bosgebied ($1 \times 1 \text{ km}^2$ grootte) die een depositie veroorzaakt van gemiddeld $50 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ over het gehele gebied. De figuur laat zien wat de depositie op de rand zou zijn bij een variërende randbreedte. Dus de eerste 250 m van de rand heeft een gemiddelde depositie van ongeveer $600 \text{ mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$, zes maal hoger dan de gemiddelde depositie op het bosgebied.



Figuur 7.12A (bovenste grafiek) Totale NH_x -depositie als functie van de afstand voor twee gevallen: een gebied met alleen lage vegetatie en een gebied ook met lage vegetatie waarin zich tussen 40 en 200 meter van de bron een bosgebied bevindt

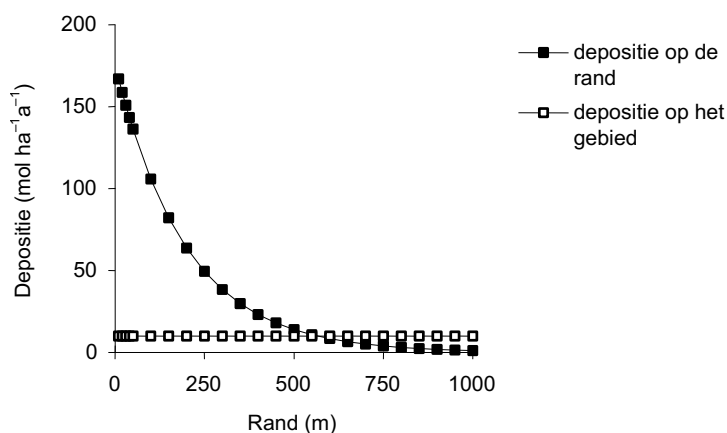
Figuur 7.12B (onderste grafiek) Cumulatieve depositie voor dezelfde twee gevallen, waaruit blijkt welk deel van de NH_3 -emissie waar wordt gedeponeerd



Figuur 7.13A Depositie op de rand van een bos en gemiddeld op het bos (situatie 1)

Situatie 2. Er ligt een stal op 200 m afstand van een bosgebied ($1 \times 1 \text{ km}^2$ grootte) die een depositie veroorzaakt van gemiddeld $10 \text{ mol ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ over het gehele gebied. Nu is de depositie op een rand van 250 m vijf maal hoger dan de gemiddelde depositie, dus $50 \text{ mol ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$.

Deze voorbeelden laten zien dat het van belang is hoe ver de bron van het bosgebied ligt en hoe de randgrootte is gedefinieerd. De depositiepieken zijn het hoogst bij korte afstand en kleine randbreedte

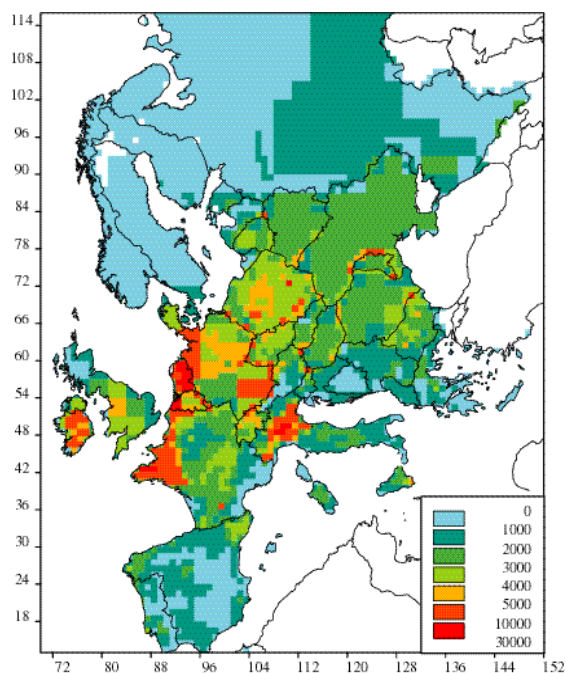


Figuur 7.13B Depositie op de rand van een bos en gemiddeld op het bos (situatie 2)

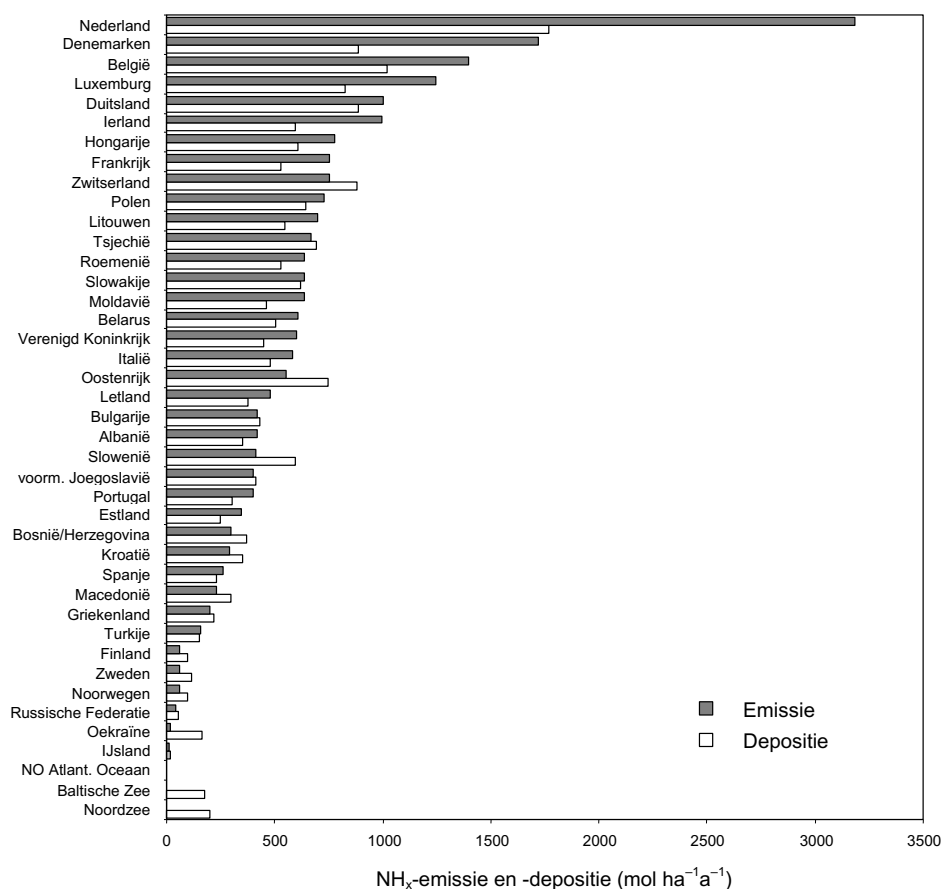
Ammoniak in het buitenland

De ammoniakproblematiek is niet alleen in Nederland van belang, ook in de overige Europese landen is de depositie van NH_3 veelal hoger dan de effectgrenswaarden. In figuur 7.14 is de NH_x -depositie gegeven zoals berekend met het OPS-model voor Europa. Duidelijk is dat de gemiddelde depositie per hectare in Nederland het hoogste is van Europa. Wanneer echter de totale landelijke emissie wordt uitgezet tegen de totale depositie op het land, dan blijkt dat landen als Duitsland, Frankrijk en Rusland veel hogere *totale* landelijke emissies hebben dan Nederland (figuur 7.15). Echter, in Nederland is de emissiedichtheid (gemiddeld per oppervlakte-eenheid) een factor 3 hoger dan in deze landen waardoor de depositie ook gemiddeld per oppervlak hoger is: de depositie wordt niet over een groot oppervlak 'uitgesmeerd', maar is 'geconcentreerd'. Wanneer de totale emissie hoger is dan de depositie is een land een netto exporteur van NH_x , en andersom een netto importeur. Rusland heeft de hoogste totale emissie. Het landoppervlak is echter zo groot dat Rusland toch een netto importeur is van NH_x . Dat geldt ook voor zeeën.

Aangezien de totale depositie in Europa goed overeenkomt met de totale emissie in Europa, is op deze schaal emissie gelijk aan depositie: wat er in de lucht wordt gebracht komt uiteindelijk weer op het aardoppervlak terecht. De verliesreacties van NH_x in de atmosfeer, zoals omzetting in N_2 en H_2O of NO_2 door reacties met O_3 of OH-radicalen, spelen dus een te verwaarlozen rol.



Figuur 7.14 Depositie van NH_x in Europa (in $\text{mol ha}^{-1} \text{a}^{-1}$)



Figuur 7.15 Emissie/depositie-verhoudingen voor Europese landen

Evaluatie van de voortgang van het ammoniakbeleid met metingen en modelberekeningen

Het mest- en ammoniakbeleid (zie hoofdstuk 8) heeft geleid tot emissie- en depositiedoelstellingen in het Plan van aanpak bestrijding ammoniakemissies van de landbouw (LNV 1990), het Bestrijdingsplan verzuring (VROM 1990), de diverse NMP's (bijvoorbeeld [VROM, 1993]) en de Interimwet ammoniak en veehouderij (IAV 1994). De belangrijkste maatregelen hieruit zijn het afdekken van mestopslagen, het uitrijverbod van mest in het winterseizoen en de onderwerkplicht. Verder werden investeringen in emissie-arme stallen gestimuleerd, werd de mogelijkheid tot verplaatsing van stallen doorgevoerd en werd de saldo-methode toegepast bij opkopen. Volgens de prognoses zou, vooral door de toepassing van emissie-arme aan-

wending, de emissie in 1995 met ongeveer 50% ten opzichte van 1980 gedaald moeten zijn (zie hoofdstuk6). De Milieubalans 1997 van het RIVM becijfert dat de emissie in 1996 gemiddeld met 37% was gedaald ten opzichte van 1990 (RIVM, 1997). Ten opzichte van 1980 moet de daling dan vrijwel hetzelfde zijn geweest: zo'n 38%.

De ultieme toetsing van de doeltreffendheid van maatregelen is een waarneembare vermindering van schadelijke effecten op ecosystemen, zoals bijvoorbeeld toenemende bosvitaliteit of terugkeer van soortenrijkdom. Omdat veel van deze effecten pas met vertraging zichtbaar kunnen worden zijn ze niet geschikt om het beleid erop te sturen. Bovendien is ammoniak niet de enige factor die bosvitaliteit of soortenrijkdom bepaalt. In de keten emissie-verspreiding-depositie-effecten geven waarnemingen in het deel verspreiding een directer zicht op hoe emissies zich ontwikkelen. Voor ammoniak komen luchtmetingen van NH_3 hiervoor het eerst in aanmerking omdat die voor het grootste deel door Nederlandse bronnen worden bepaald, maar ook metingen van NH_3 -volgproducten zoals NH_4^+ -aërosolen. Waarnemingen in het volgende deel van de keten (depositie, droog en nat) kunnen echter ook een vrij direct beeld geven van de ontwikkelingen in NH_3 -emissies. De invloed van buitenlandse emissies op NH_4 -aërosolconcentraties en op natte depositie is in de orde van 50%, dus deze metingen zijn minder geschikt om lokale veranderingen te indiceren.

Om de voortgang van het ammoniakbeleid te kunnen monitoren is in 1992 het Landelijk Meetnet Luchtverontreiniging (LML) van het RIVM uitgebreid met acht stations waar de ammoniakconcentratie continu wordt gemeten met de AMANDA (ook wel AMOR genoemd), een door het ECN ontwikkelde ammoniakmonitor [Wyers et al., 1993]. Daarnaast wordt op de locatie Speulderbos sinds 1991 continu de droge depositie van ammoniak gemeten, ook met een door het ECN ontwikkelde meettechniek [Wyers en Erisman, 1998]. De natte depositie wordt al sinds 1978 structureel op 14–18 locaties in het LML gemeten. Deze metingen zijn gebruikt om de beleidsvoortgang op het gebied van emissiereductie te evalueren.

Het zichtbaar worden van significante trends in metingen is sterk afhankelijk van de mate waarin meteorologische factoren invloed hebben op de verspreiding van stoffen. Deze invloed is voor alle hierboven genoemde metingen verschillend en daarom is de ene meting meer geschikt als indicator van veranderingen dan de andere. Een mogelijkheid om tijdreeksen van metingen van meteorologische variabiliteit te ontdoen is de invloed daarvan te beschrijven met een verspreidingsmodel. Het model TREND (thans OPS genoemd) is oorspronkelijk ontwikkeld voor dit doel. De methodiek is gebruikt om bijvoorbeeld SO_2 - en NO_x -emissietrends af te leiden uit metingen van luchtconcentraties. Voor beide stoffen kon zowel het absolute concentratieniveau in Nederland alsook het verloop over de jaren 1980–1993 worden verklaard uit absolute niveaus en veranderingen in emissies in binnen- en buitenland [van Jaarsveld, 1995]. Voor NH_3 wordt hier dezelfde methodiek toegepast waarbij het model in generieke zin als gevalideerd mag worden beschouwd aan de hand van SO_2 - en NO_x -verspreidingsstudies.

Er zal eerst een beschrijving worden gegeven van de ammoniakmetingen, o.a. uitgevoerd in het LML, en van de betrouwbaarheid ervan. Vervolgens zal de trend in de metingen worden geanalyseerd. Tot slot zal door een analyse van de trends in en door vergelijking van gemodelleerde en gemeten waarden over de verschillende jaren worden bekeken of de emissieschattingen in overeenstemming zijn met de metingen en of de geschatte landelijke afname van 37% is terug te vinden in de metingen.

Metingen van ammoniak en de trends daarin

Tabel 7.1 geeft een overzicht van de (lange-termijn)ammoniakmetingen die de afgelopen jaren zijn verricht en die relevant zijn voor model-ijking en emissie-evaluatie. De kwaliteit van de metingen is wisselend. Dit heeft enerzijds te maken met methodologische moeilijkheden en gebrek aan inzicht bij de wat oudere metingen en deels met de uitvoering en dekking in de tijd/uitval bij de meer recente metingen.

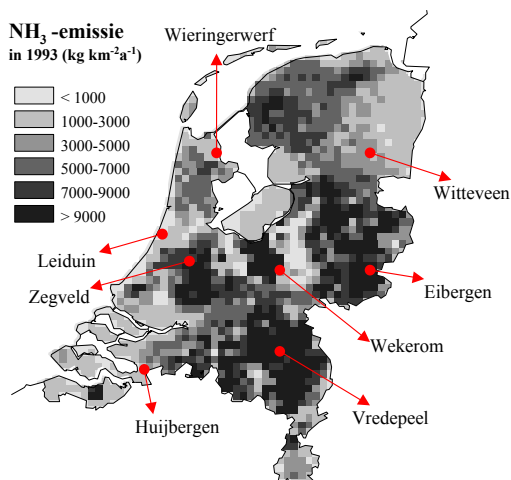
Een absolute eis die aan metingen moet worden gesteld om er trends in de tijd van af te kunnen leiden is dat de methodiek en/of de kalibratie ervan niet is gewijzigd in de betreffende periode. Eigenlijk moet zo'n gebruiksdoel al vanaf de opzet van de metingen bekend zijn opdat onvermijdelijke ingrepen goed worden gedocumenteerd en het effect ervan gekwantificeerd. Metingen uitgevoerd door verschillende instituten kunnen daarom niet zonder meer naast elkaar worden gezet in trendanalyses, ook al vallen alle metingen binnen dezelfde nauwkeurigheidsgrenzen.

NH₃-concentraties

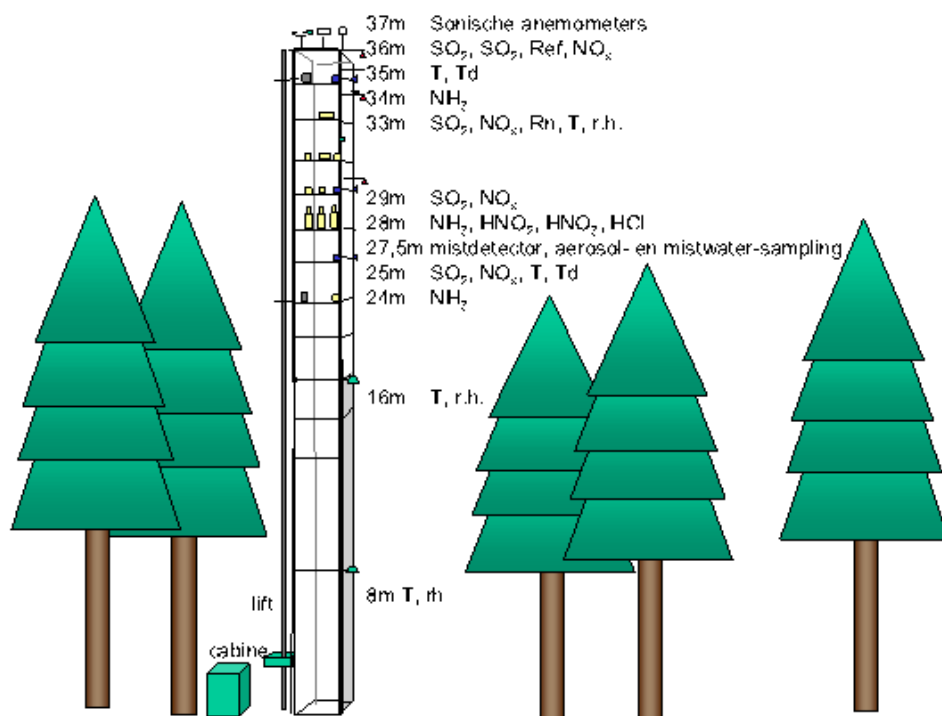
Metingen van NH₃-luchtconcentraties in Nederland worden al sinds begin jaren tachtig uitgevoerd (voor een overzicht zie tabel 7.1). Daarbij zijn diverse methoden gebruikt. De thans in gebruik zijnde methode met de zogeheten natte denuder (AMANDA) is gestart in september 1992. De metingen worden uitgevoerd op een achttal plaatsen op uurbasis. De verdeling van de meetpunten is zodanig gekozen dat in hoog-, middel- en laagbelaste gebieden wordt gemeten, om bij de modevaluatie een zo groot mogelijke spreiding te verkrijgen. De meetpunten zijn aangegeven op de emissiekaart van Nederland in figuur 7.16.

Droge depositie van NH₃

Monitoring van droge depositie van NH₃ vindt plaats op het meetpunt Speuld (Veluwe) sinds 1993. Micro-meteorologische gegevens zijn beschikbaar tot 1996. De opstelling die in het Speulderbos staat is geschetst in figuur 7.17. Boven het bos worden de verticale gradiënten van de voor verzuring belangrijke gassen bepaald. De ammoniakgradiënten worden met de AMANDA van het ECN gemeten op drie hoogten: 34, 28 en 24 m. Uit de gradiëntmetingen en de meteorologische metingen wordt de droge-depositieflux berekend [Wyers en Erisman, 1998]. Ook voor SO₂, NO_x en O₃ zijn deze fluxen over een reeks van jaren bepaald.



Figuur 7.16 Ammoniakmeetpunten in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit



Figuur 7.17 Schets van de meetopstellingen voor de meting van de droge depositie boven het Speulderbos nabij Garderen

Tabel 7.1 Concentratie- en depositiemetingen van gereduceerde N-verbindingen in Nederland

Comp	Type meting	Locatie	Periode	Tijd-resolutie	Meet-hoogte (m)	Methode	Referentie
NH ₃ NH ₄ ⁺	concentratie	6 locaties	1983–1985	24 uur	2	denuders	Erisman et al., 1986
NH ₃	concentratie	2 locaties	1991–1992	1 uur	3	thermo-denuders	Boermans en Erisman, 1993
NH ₃ NH ₄ ⁺	concentratie	8 locaties 6 locaties	1992–1999	1 uur 24 uur	3,5	natte denuders, low volume samples	van Elzakker et al., 1995
NH ₃	concentratie	186	1996–1999	1 maand	2	passieve samplers	Duyzer et al., 1998
NH ₃ NH ₄ ⁺	concentratie	Cabauw	1985–1986	12 uur	2, 25, 100, 200	denuders	Erisman et al., 1988
NH ₄ ⁺	natte depositie	14–20 locaties, verschillende netwerken	1978–1999	14 dagen	1,5	bulk vangers; wet only (after 1988)	RIVM, 1994
NH ₃ NH ₄ ⁺	concentratie; depositie	4 heide locaties	1984–1987	1 uur	1	denuders	Duyzer, 1995
NH ₃	concentratie; depositie	Elspeetsche Veld heide	1989–1990	1 uur	4, 1	automatische thermo-denuders	Erisman et al., 1994b
NH ₃	concentratie; depositie	Elspeetsche Veld heide	1991–1991	1 uur	3,5, 1, 0,5	natte denuders	Erisman en Wyers, 1993 Erisman et al., 1994b
NH ₃	concentratie; depositie	Speulder bos	1989	1 uur	32, 27	thermodenuder	Wyers et al., 1992
NH ₃	concentratie; depositie	Speulder bos	1988–1990	1,5 uur	36, 30, 22, 18	denuders	Duyzer et al., 1992
NH ₃	concentratie; depositie	Speulder bos	1991–1998	1 uur	34,5, 28, 24	natte denuders	Wyers en Erisman, 1997
NH ₄ ⁺	concentratie; depositie	Speulder bos	1993	1 uur 12 uur	verschillende	filterpacks; cyclones, PM-10, PM2,5	Erisman et al., 1996 (overview)
NH ₃ NH ₄ ⁺	concentratie; depositie	Zegveld	1992–1994	1 uur	3, 1, 0,5	natte denuder; denuder	Plantaz et al., 1994
NH ₃	concentratie; depositie	Oostvaardersplassen	1994–1995	1 uur	3, 1, 0,5	natte denuder	Wyers et al., 1996
NH ₃	concentratie	ZO Friesland, Brabant en Gelderland	1996–1999	1 maand	2	passieve monster-nemer	Duyzer et al., 1998
NH ₄ ⁺	doorval	14 locaties	1986–1987	1 maand	1,5	open vangers	Houdijk en Roelofs, 1991
NH ₄ ⁺	doorval	8 locaties	1987–1988	1 maand	1,5	open vangers	de Vries et al., 1991
NH ₄ ⁺	doorval	14 locaties	1995–1996	1 week	1,5	goten	Erisman et al., 1997
NH ₄ ⁺	doorval	30 locaties	1991	1 week	1,5	goten	Draaijers, 1993
NH ₄ ⁺	doorval	IJsselstein	1990–1997	1 maand	1,5	open vangers	Boxman et al., 1997
NH ₄ ⁺	doorval	Speulder bos	1987–1994	1 maand 1 week	1,5	open vangers, goten	van der Maas et al., 1991; van Leeuwen et al., 1994
NH ₄ ⁺	doorval	Speulder bos	1995–1999	2 weken	1,5	goten	Erisman et al., 1997

NH₄-aërosolconcentraties

NH₄-aërosolconcentraties (Low Volume Sampler methode, daggemiddelden) werden door RIVM gemeten op vijf stations in 1993 en zeven stations in de jaren daarna. Oudere metingen werden anders behandeld voor wat betreft blanco correcties en zijn daarom niet bruikbaar in deze analyse.

Natte depositie van NH_x

Natte depositie van ammonium wordt sinds vele jaren gemeten op een aantal (14–18) stations in Nederland eerst door het KNMI en later door RIVM. In 1988 is de zogenoemde ‘wet only’ vanger in gebruik genomen, daarna zijn geen wijzigingen meer gepleegd in meetopstellingen en/of analysemethode. Het natte-depositiepatroon over Nederland vertoont in grote lijnen eenzelfde ruimtelijk beeld als de NH₃-concentraties, hetgeen aangeeft dat natte depositie voor een aanzienlijk deel ook door lokale NH₃-emissies wordt beïnvloed. Natte depositie wordt sterk beïnvloed door de variaties van de neerslaghoeveelheden naar plaats en tijd. Wanneer niet de depositie maar de concentratie in het regenwater als indicator voor veranderingen wordt genomen ontstaat een ander tijdsgedrag. Ook dan is er een vrij sterke correlatie met neerslaghoeveelheden. Een betere trendindicator zou uit een combinatie van beide moeten bestaan. Hiervoor is nog geen methode ontwikkeld.

NH_x-doorvalmetingen

Doorvalmetingen zijn uitgevoerd over meerdere jaren te IJsselstein [Boxman, persoonlijke mededeling] in het zuiden van het land en te Speuld (Veluwe, zie figuur 7.17). Doorvalmetingen vormen een indicatie voor de depositie. Stikstofverbindingen kunnen door de bladeren van de bomen worden opgenomen. Deze opname is afhankelijk van de stikstofbeschikbaarheid van de bomen. Het is gebleken dat bij een zeer hoge stikstofbeschikbaarheid, zoals in de Peel, er vrijwel geen ammoniak wordt opgenomen. Dus kan doorvalmeting, mits goed uitgevoerd, worden gebruikt als depositieschatting. De uit doorvalmetingen verkregen fluxen van NH_x vertonen een hoge correlatie met de hoeveelheid doorvalwater. De fluxen zijn daarom genormaliseerd naar de hoeveelheid doorval.

Onzekerheden in metingen

De onzekerheid in de jaargemiddelde NH₃-concentraties wordt bepaald door:

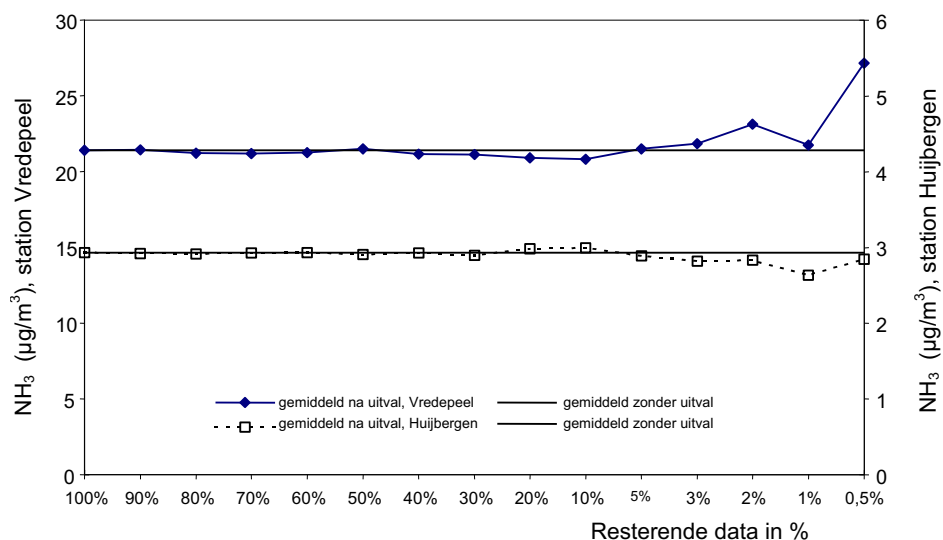
- a) precisie, reproduceerbaarheid en nauwkeurigheid van het meetinstrument
- b) verstoring in het veld
- c) uitval.

De precisie, reproduceerbaarheid en nauwkeurigheid van het meetinstrument in de LML-stations zijn uitgebreid getest in het laboratorium en in het veld [Wyers et al., 1993], [van Putten et al., 1994]. Verder vinden regelmatig kalibraties plaats waardoor de goede werking van het instrument gewaarborgd blijft. De onzekerheid is het grootst in de uurwaarden. Wanneer over lange tijd wordt gemiddeld, nemen de (random-)fouten af met de wortel uit het aantal metingen waarover wordt gemiddeld. De jaargemiddelde random-fout is dus $\sqrt{365}$, of te wel een factor 19 kleiner. Op jaargemiddelde basis zijn de random-fouten verwaarloosbaar. Systemati-

sche afwijkingen van de werkelijke waarde blijven bestaan, ook al wordt over lange tijd gemiddeld. De precisie van de meetmethode is vastgesteld op $<2\%$, met een drift van $-0,3\%$ per dag en een maximale deviatie van $<4\%$ [van Putten et al., 1994].

Verstoren in het veld kunnen voorkomen door vervuiling van leidingen of het apparaat, door bevriezing, uitval van bepaalde componenten enzovoort. De onnauwkeurigheid die wordt geïntroduceerd is niet goed bekend. Verwacht mag worden dat de fouten door regelmatig onderhoud en kalibratie worden geminimaliseerd. De totale onzekerheid in de jaargemiddelde concentratiemeting wordt geschat op 5% .

De onzekerheid in de jaargemiddelde concentratie door uitval is niet van belang omdat pas bij een random-uitval van $>90\%$ serieuze afwijkingen van het gemiddelde te verwachten zijn, zie figuur 7.18 [Erisman et al., 1998].



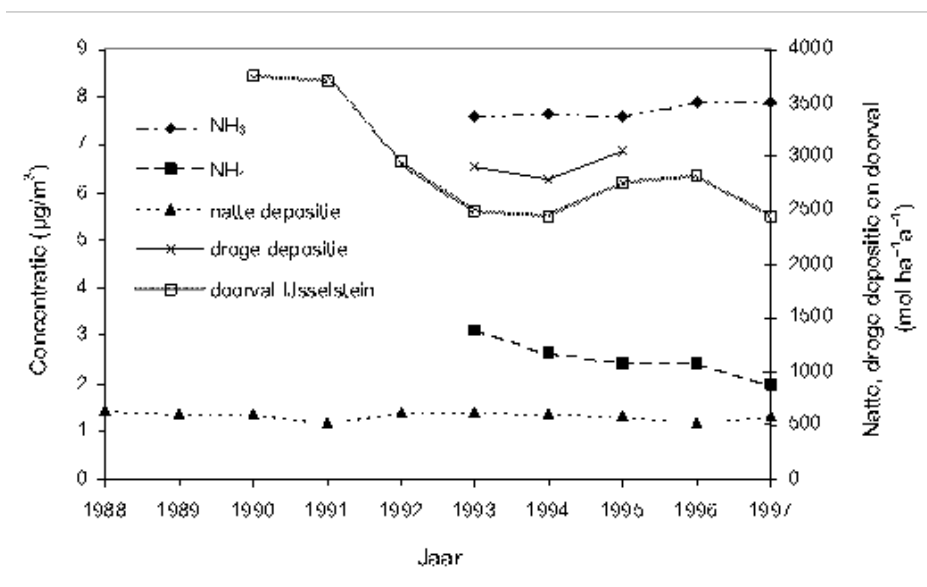
Figuur 7.18 De gemiddelde concentratie na uitval van een bepaald percentage data

Veel minder is bekend over de onzekerheid in de metingen van de NH_4 -concentratie, de natte en droge depositie. De berekende onzekerheid in de natte-depositiemetingen is 25% . De onzekerheid in de jaargemiddelde droge-depositieflux zoals gemeten boven het Speulderbos moet worden geschat op 30% en de onzekerheid in de doorval op 40% [Erisman, 1992], [Erisman et al., 1998b].

NH₃-trend uit metingen

In figuur 7.19 zijn gemiddelden van alle beschikbare LML-metstations per jaar uitgezet. Het betreft voor ieder jaar metingen uitgevoerd met dezelfde methode, op dezelfde stations en gevalideerd volgens dezelfde methode. Uit de tijdreeksen kan worden geconcludeerd dat de jaar-tot-jaar-variabiliteit in concentraties gering is.

Alleen de NH_4 -aërosolconcentraties lijken te dalen. Deze concentraties zijn echter nog het minst gevoelig voor veranderingen in de NH_3 -emissies in Nederland. De afgelopen jaren is er een overmaat van ammoniak in de Nederlandse atmosfeer aanwezig ten opzichte van zuren als salpeterzuur en zwavelzuur. Dat betekent dat de vorming van ammonium niet wordt bepaald door de ammoniakemissie, maar door de beschikbaarheid van zuur in de atmosfeer. De trend in NH_4 -aërosolconcentratie geeft dus de trend in zuur-beschikbaarheid aan. De doorvalmetingen laten een afname van de depositie (gecorrigeerd voor de hoeveelheid doorvalwater) zien van ongeveer 20% tussen 1990 en 1994, daarna heeft weer een lichte verhoging plaatsgevonden.



Figuur 7.19 Verloop van ruimtelijk gemiddelde concentraties en deposities in de tijd

Wanneer NH_3 -emissies in Nederland in de periode 1990–1996 met 37% zouden zijn gedaald dan zou zich dit moeten uiten in een concentratiedaling van ongeveer 33% (buitenlandse emissies constant verondersteld); dit zou voor de periode 1993–1996 22% moeten zijn (gelijke daling in alle jaren). Een zodanige daling zou zichtbaar moeten zijn in de landelijk gemiddelde NH_3 -metingen. Andersom kan men zich afvragen welke kleinste algemene emissiedaling met de beschikbare metingen nog aangetoond zou kunnen worden. Het antwoord op deze vraag vergt nader onderzoek. Een tentatieve benadering welke uitgaat van de kleinst aantoonbare verandering gelijk aan de jaar-tot-jaar-spreiding in de metingen komt uit op 5% concentratieverandering in de periode 1993–1996 en daarmee op ca. 10% emissieverandering in de periode 1990–1996. Geconcludeerd moet worden dat op basis van de metingen zoals weergegeven in figuur 7.19 een afname van 37% in de NH_3 -emissie in Nederland niet is gerealiseerd.

Modelbenadering

Het doel van het modelleren van NH_3 -concentraties en -deposities is tweeledig. Ten eerste is de ruimtelijke variatie van NH_3 -concentraties zo groot dat het ondoenlijk is met metingen alleen een landdekkend beeld te verkrijgen. Ten tweede – en eigenlijk belangrijker – is dat de kwantitatieve relatie tussen emissie en depositie gevonden en beschreven moet worden om het mogelijk te maken de gevolgen van bepaalde ingrepen te voorspellen. De toets voor het laatste is dat voor de huidige situatie de gemeten niveaus in lucht kunnen worden verklaard uit de huidige kennis van bronnen en emissies.

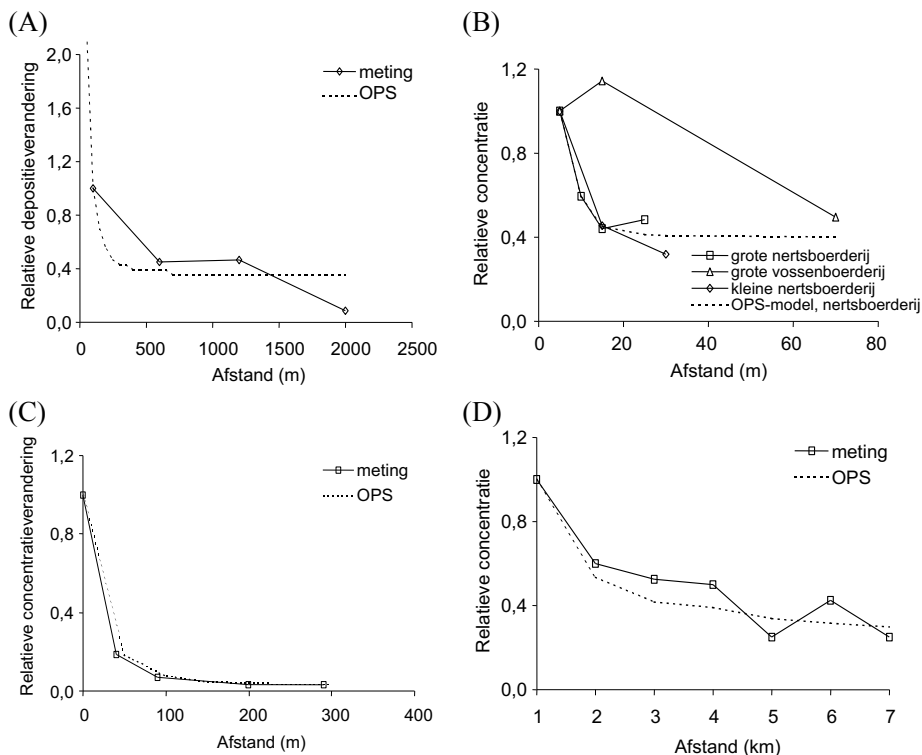
De uitkomsten van het transportmodel worden getoetst aan de metingen van lucht-concentraties die in LML-kader worden uitgevoerd. Berekenende droge deposities van NH_x zijn getoetst aan droge-depositie- en doorvalmetingen die op diverse locaties zijn verricht zoals in tabel 7.1 vermeld [Erisman et al., 1998]. De modelberekeningen en de metingen in 1994 laten een goede overeenkomst zien. Er is echter voor de natte depositie een systematisch verschil. Uitgebreid onderzoek naar de verklaring van het verschil tussen beide leverde de conclusie op dat de modelparameters – zoals omzettingssnelheid, droge-depositie- en uitregensnelheden – niet het verschil konden verklaren, en dat de emissies dus zijn onderschat [Acharya, 1994], [Erisman, 1995].

De modeluitkomsten worden ook getoetst aan concentratie- en depositiemetingen nabij stallen. Dit is belangrijk omdat in de wetgeving de zogenoemde afstandstabel is opgenomen, die wordt gebruikt om de depositie van een bepaald bedrijf op een nabijgelegen voor verzuring gevoelig gebied te berekenen en te toetsen aan grenswaarden. Voor deze modeltoetsing zijn meetwaarden beschikbaar van i) de doorval in een bosopstand nabij een kippenboerderij [Roelofs et al., 1984], ii) de doorval in bosopstanden nabij een grote en kleine nertsboerderij en een grote vossenboerderij in Finland [Ferm et al., 1989], iii) NH_3 -luchtconcentraties op diverse afstanden van een rundveebedrijf in Denemarken [Sommer, 1987], en iv) NH_3 -luchtconcentratie-metingen op de Stroese Heide benedenwinds van de Gelderse Vallei [Pinksterboer et al., 1987]. De resultaten van metingen en modelberekeningen voor de vier situaties zijn uitgezet in figuur 7.20.

Uit de meetresultaten blijkt dat de concentratie en depositie snel afnemen met de afstand tot de bron. De ammoniakconcentratie is na honderd meter al met zo'n 90% gezakt. De afname van de depositie is iets minder groot, omdat er in deze situaties ook sprake was van een achtergrondbelasting. De grote afname van de concentratie is voornamelijk het gevolg van de verspreiding in de atmosfeer. Door de wind en luchtbewegingen wordt het geëmitteerde ammoniak snel verspreid in een snel groter wordende pluim. De concentratie op grondniveau – de metingen zijn op 1,5 m boven de grond uitgevoerd – neemt dan ook snel af met de afstand tot de bron.

De modelberekeningen komen redelijk tot goed overeen met de metingen. De afname van zowel de concentratie als de depositie laat een exponentieel verloop zien, waarbij metingen (enkele punten) en modelresultaten op een lijn liggen. Een uitzondering vormt de meting van de doorval in een bos nabij een grote vossenboerderij in Finland door Ferm et al. (1989). Hier is de depositie op het tweede punt vanaf de

boerderij hoger dan het eerste punt. Dit is niet in overeenstemming met de verwachting en de andere metingen. Wellicht is de afwijking te wijten aan de onzekerheid in de doorvalmetingen [Draaijers et al., 1996].



Figuur 7.20 Metingen benedenwinds van een kippenboerderij (A), een nerts- en vossenboerderij (B), een rundveebedrijf (C) en in de Gelderse vallei (D)

Onzekerheden in modelschattingen

Aangezien de modeluitkomsten afhankelijk zijn van de modelparameters, naast de emissieschattingen die als invoer van het model dienen, is er de afgelopen jaren veel onderzoek gedaan naar de gevoeligheid van modeluitkomsten voor de gebruikte parameters, zoals de omzettingssnelheid van ammoniak naar ammonium, de depositiesnelheid en uitregensnelheid van de componenten en de specifieke verspreidingsparameters voor ammoniak (o.a. [Asman en van Jaarsveld, 1990], [van Jaarsveld 1995] en [Erisman et al., 1997]). Daarnaast is getracht de onzekerheid in de modeluitkomsten te kwantificeren (o.a. [Heuberger et al., 1995], [van Jaarsveld, 1995], [Erisman, 1992] en [Erisman et al., 1997]). De uitkomsten van deze studies geven aan dat het model gevoelig is voor de relatie tussen de emissie en de meteorologische omstandigheden die sterke dag- en seizoensverlopen tot gevolg hebben. Verder spelen onzekerheden in de omzettingssnelheid en de depositiesnelheid een rol die invloed

hebben op de afstand waarover ammoniak kan worden getransporteerd. Erisman et al. (1998) hebben veel van de in tabel 7.1 gegeven metingen gebruikt om de depositieschattingen te evalueren. Schattingen van de onzekerheid zijn gegeven in tabel 7.2. De gemiddelde onzekerheid in de totale depositieflux van NH_x bedraagt 30% ($1-\sigma$) op nationale schaal en 40% op $5 \times 5 \text{ km}^2$ -schaal [Erisman, 1995]. Wanneer volledige correlatie wordt verondersteld tussen concentratie en depositiesnelheden en tussen droge- en natte-depositiefluxen (worst case) kan de onzekerheid echter groter zijn dan 40% [Erisman, 1992; 1995]. De grootste onzekerheden in de depositiefluxen van NH_x worden veroorzaakt door de onzekerheden in de grootte en in de spreiding naar plaats en tijd van de ammoniakemissies. De onzekerheid in depositieschattingen is groter naarmate de schaal kleiner is (kleiner dan $5 \times 5 \text{ km}^2$ -rooster-vlakken), doordat de onzekerheid in de (exacte bepaling van) gegevens voor bepaling van de ammoniakemissie groter is op kleinere schaal, en omdat processen belangrijk worden waarvan het effect op grotere schaal uitmiddelt, zoals de invloed van ruwheidsovergangen, verzadiging van het oppervlak met ammoniak enzovoort. Andere bronnen van onzekerheid zijn de omzettingssnelheid van NH_3 naar NH_4^+ -aërosol en de depositieparameters van NH_3 en NH_4^+ -aërosol.

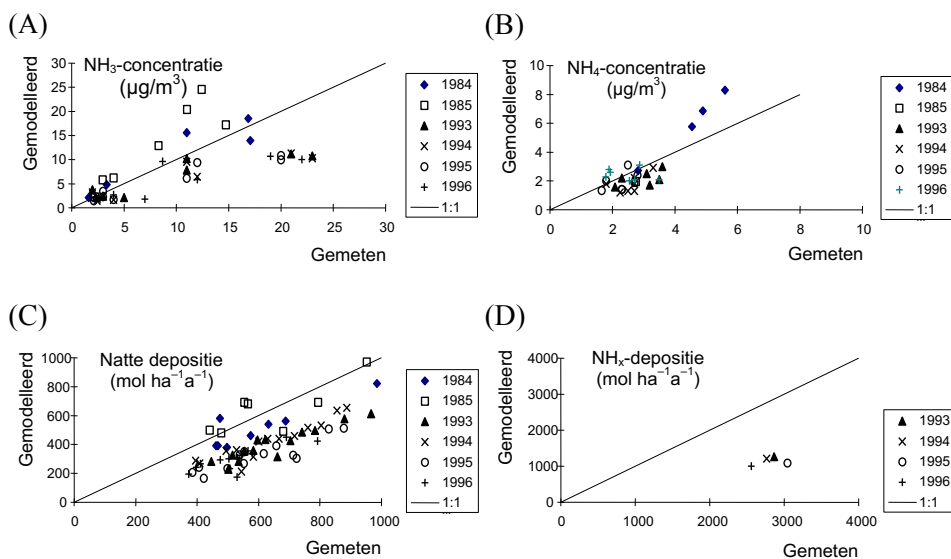
Heuberger en Aben (1995) hebben, met behulp van Monte-Carlo-sampling en -simulatie, waarden afgeleid voor de betrouwbaarheid voor uitkomsten van het OPS-model (zie tabel 7.2). De betrouwbaarheidswaarden geven een lagere onzekerheid (14–18%) dan die uit [Erisman et al., 1997]. De getallen uit [Erisman et al., 1997] zijn gebaseerd op een analyse uit 1992 [Erisman, 1992]. Recent onderzoek door Boermans en Erisman (1993) en Duyzer et al. (1998) geeft aan dat de huidige schattingen van de concentratie met het OPS-model op $5 \times 5 \text{ km}^2$ nauwkeuriger zijn. De schattingen van Heuberger en Aben voor de onzekerheid zijn daarom realistischer. De onzekerheid in de modelschattingen van de depositie zijn dan ook lager dan die uit tabel 7.2, en zullen eerder tussen de 25 en 40% liggen. Als grootste bron van onzekerheid worden de emissieschattingen aangemerkt.

Tabel 7.2 Onzekerheidsschattingen uit [Erisman et al., 1997] en betrouwbaarheidswaarden uit [Heuberger en Aben, 1995] in concentratie en depositie van ammoniak op $5 \times 5 \text{ km}^2$ -schaal

Parameter	Onzekerheid	Betrouwbaarheid (maximaal 1)
NH_3 -concentratie	40%	0,82
NH_4^+ -concentratie	40%	0,84
droge NH_3 -depositie	58%	0,86
droge NH_4^+ -depositie	71%	
natte depositie	40%	
totale depositie	50%	

Analyse van de emissieschattingen

Voor de locaties waar de concentratie- en natte-depositiemetingen uit het LML en de droge-depositiemetingen zijn uitgevoerd zijn ook OPS-berekeningen gedaan. De vergelijking tussen meting en modelresultaat voor de verschillende jaren en componenten is gegeven in figuur 7.21. De metingen door de Universiteit Utrecht (IMOU) uit 1983–1985 [Erisman et al., 1986] zijn ook gebruikt om een zo lang mogelijke tijdreeks te verkrijgen, evenals de doorvalmetingen te Speuld. Anders dan voor de bepaling van trends kunnen deze metingen hier wel gebruikt worden wanneer de onzekerheid wordt meebeschoofd. Het gaat hier om de vergelijkbaarheid van berekende waarden en niet om die van metingen onderling. De vergelijking laat zien dat in de periode 1984–1985 meting en model goed in overeenstemming waren. Modelparameters zijn getoetst en afgestemd op deze metingen [Asman en van Jaarsveld, 1992]. Het model laat zelfs een lichte overschatting zien. De vergelijking wordt steeds slechter met de jaren: het gat tussen model en meting wordt systematisch groter. Het verschil is in overeenstemming met de resultaten van Aben et al. (1995), Aben en Dekkers (1996), Erisman (1995) en Erisman et al. (1997) die eerder model en meting vergeleken en wezen op de onderschatting van de emissies. Recente metingen van Duyzer et al. (1998) in 1996 en 1997 op 184 locaties in drie ROM-gebieden die onder meer waren gericht op het evalueren van de OPS-model-schattingen laten dezelfde systematische verschillen zien tussen meting en model.

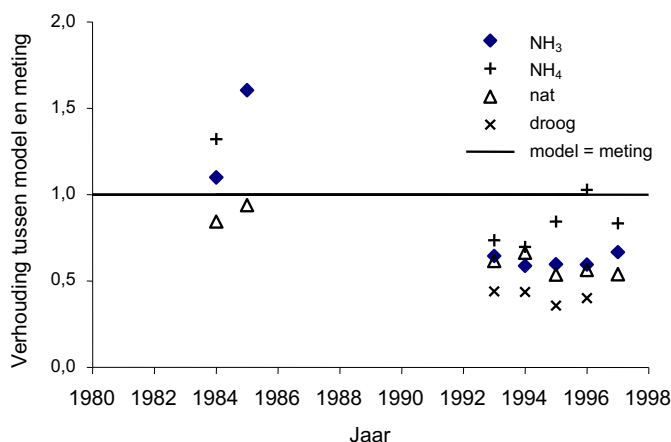


Figuur 7.21 Vergelijking tussen modelberekeningen en metingen in de periode 1984–1995 voor de concentraties ammoniak (A) en ammonium (B), de natte depositie (C) en de droge depositie (D)

De spreiding rond de regressielijn in figuur 7.21 neemt iets af in latere jaren in vergelijking met de periode 1984–1985, omdat de nauwkeurigheid van de metingen groter is geworden. De gevoeligheid van de modeluitkomsten voor verschillende parameters kan geen verklaring leveren voor het systematische verschil dat bij alle ‘model-uitgangen’ is te zien. Immers, als de omzettingssnelheid is veranderd in de loop der jaren zou ook de verhouding tussen NH_3 en NH_4^+ in lucht en regen veranderen, waardoor bij de één het systematische verschil kleiner en bij de ander juist groter wordt. Wanneer de droge-depositiesnelheid zou worden verhoogd, zouden de modelschattingen voor de droge depositie te Speuld beter overeenkomen met de metingen (figuur 7.21 D), maar daarentegen zou het gat voor de NH_3 -concentraties weer groter worden. De enige variabele die een directe invloed heeft op het verschil tussen model en meting van alle modeluitgangen is de emissie. De emissie wordt dus onderschat en de onderschatting wordt groter met de tijd.

Figuur 7.22 laat voor de verschillende componenten per jaar de verhouding zien tussen modelberekening en meting, gemiddeld voor die stations waarvan metingen voorhanden waren. De verhoudingen nemen duidelijk af met de jaren. Aangezien alle verhoudingen afnemen duidt dit op een onderschatting van de emissie in het model. De verhoudingen dalen niet in gelijke mate. Een verklaring hiervoor kan zijn dat de metingen van wisselende kwaliteit zijn. Vooral de metingen in 1984–1985 kennen een grotere onnauwkeurigheid dan die uit latere jaren. Daarnaast kan de omzettingssnelheid van NH_3 naar NH_4^+ in de loop der jaren kleiner zijn geworden. De reden hiervoor zou de sterke afname van de SO_2 -emissies in West-Europa, na 1986 en de daarmee afnemende zuurproductie in de atmosfeer kunnen zijn. Een verlaagde omzettingssnelheid heeft tot gevolg dat er relatief minder NH_4^+ wordt gevormd en er dus ook minder beschikbaar is voor opname in regen. De berekeningen voor 1993–1996 zijn uitgevoerd met een constante omzettingssnelheid van 10% per uur, representatief voor de huidige situatie. De berekeningen voor 1984–1985 zijn uitgevoerd met een snelheid van 20% per uur. Deze omzettingssnelheid is meer in overeenstemming met de destijds bepaalde waarden [Erisman et al, 1988], [Asman en van Jaarsveld, 1990]. Het afwijkende gedrag van NH_4^+ -aërosol t.o.v. de andere componenten heeft te maken met de omzettingssnelheid. Zoals eerder opgemerkt werd de vorming van NH_4^+ vroeger bepaald door de aanwezigheid van NH_3 in de atmosfeer, maar nu door de beschikbaarheid van zuur.

Wanneer een goed gevalideerd model wordt toegepast in combinatie met metingen, kan er iets worden gezegd over de verandering in emissies in de loop der jaren. Er moet dan wel regelmatig worden nagegaan of de parameters die in het model gebruikt zijn niet zijn veranderd. Voor ammoniak is een meetopzet gekozen waarbij minimaal alle modeluitkomsten vergeleken kunnen worden met metingen: NH_3 - en NH_4^+ -concentraties, natte en droge depositie. De verdeling van de meetpunten is zodanig gekozen dat in hoog-, middel- en laagbelaste gebieden wordt gemeten, om bij de modevaluatie een zo groot mogelijke spreiding te verkrijgen.

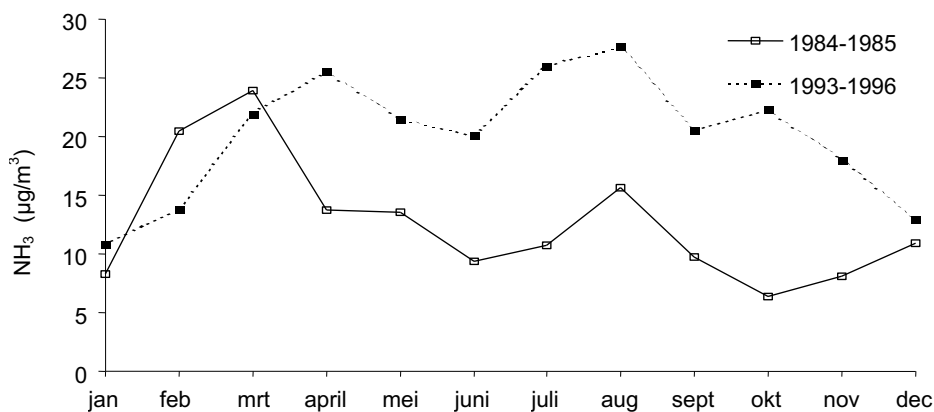


Figuur 7.22 Verhouding tussen gemodelleerde en gemeten waarden voor de NH_3 - en NH_4 -concentraties en de natte depositie

Hier is met behulp van metingen en van berekeningen met het OPS-model aangetoond dat de met modellen en statistische parameters geschatte emissie van ammoniak in Nederland op dit moment wordt onderschat. Deze constatering is niet nieuw, eerder is erop gewezen dat de metingen niet in overeenstemming waren met modelresultaten gebaseerd op emissieschattingen [Aben et al., 1995], [Aben en Dekkers, 1996], [Erisman, 1995], [Erisman en Bobbink, 1997], [Erisman et al., 1997]. Ook recent onderzoek naar lokale variaties in ammoniakconcentraties [Bleeker et al., 1998], [Duyzer et al. 1998] bevestigt deze resultaten. De onderschatting is de afgelopen jaren steeds groter geworden. Een op grond van beleidsmaatregelen verwachte daling van 37% in de emissie van ammoniak tussen 1990 en 1996 wordt dus niet teruggevonden.

Mogelijke oorzaken van tegenvallende vermindering van ammoniakemissie

Hoewel er grote onzekerheden bestaan rond emissiefactoren, is het uitgesloten dat de afname als gevolg van emissie-arme mesttoediening (grotendeels) gecompenseerd zou zijn door andere, niet-agrarische bronnen die sterk zouden zijn toegenomen of die nog niet in de emissieschattingen zijn verwerkt. Deze andere bronnen zijn het verkeer, verbranding van fossiele brandstoffen, adem en zweet, huishoudelijk gebruik van ammonia enzovoort. De bijdragen vanuit deze bronnen zijn tussen 1990 en 1996 weliswaar toegenomen, maar niet zodanig dat ze het verschil zouden kunnen verklaren. Wanneer de bijdrage van deze bronnen aanmerkelijk zou zijn toegenomen zou het jaarverloop in de concentratie – en met name de concentratie in de winter – moeten zijn veranderd. Dat dit niet het geval is blijkt uit figuur 7.23, waarin het maandverloop van de ammoniakconcentraties in 1984–1985 en 1993–1996 voor het meetpunt Vredepeel is weergegeven.



Figuur 7.23 Het maandelijks verloop van de NH_3 -concentratie in Vredepeel, gemeten in 1984–1985 door het IMOU en in 1993–1996 door het RIVM

De relatieve hoogte van de voor- en najaarspiek is afgenomen en de zomergemiddelden zijn hoger geworden. De verklaring moet dus gezocht worden in zaken die verband houden met het emissie-arm toedienen van mest. De volgende hypothesen kunnen worden gegeven:

1. De beschikbare emissie-arme toedieningstechnieken worden niet optimaal gebruikt en toegepast. Hierbij moet worden gedacht aan min of meer opzettelijk afwijken van wat Goede Landbouwpraktijk zou kunnen worden genoemd, zoals: mest uitrijden buiten het uitrijseizoen (september tot februari), overschrijding van de maximale mestgift, onjuist gebruik van de injecteur en zodebemester (bijvoorbeeld te oppervlakkig op grasland, te lange tijd tussen uitrijden en onderwerken op bouwland, en dergelijke). Ook zou het kunnen zijn dat het aantal geregistreerde dieren niet overeenkomt met de werkelijkheid.
2. Er is een groot verschil tussen de via metingen vastgestelde emissiefactoren en de emissie-vermindering die in de praktijk behaald kan worden. Mogelijk zijn de gemiddelde omstandigheden waaronder mest in de praktijk wordt toegediend afwijkend van de gemiddelde omstandigheden waaronder de metingen werden uitgevoerd. Verder zou het kunnen dat er bij emissiearme mestaanwending langdurig lage emissies optreden die niet gemeten zijn.
3. De processen rond de emissie van ammoniak in het veld zijn nog onvoldoende begrepen. Dit kan hebben geresulteerd in een overschatting van de overall effectiviteit van enkele individuele maatregelen.

Men mag zonder meer aannemen dat hypothese 1 voor een deel de verklaring vormt voor de tegenvallende vermindering. Gegevens om deze uitspraak te onderbouwen zijn echter niet voorhanden. Nader onderzoek is nodig. De overige twee hypothesen

kunnen tezamen ook een belangrijk deel verklaren van het vastgestelde verschil tussen berekening van de nationale emissiereductie en de schattingen op basis van metingen. Om dit te kunnen aantonen zullen eerst de resultaten van enkele recente onderzoeken worden gegeven. Vervolgens zullen de resultaten van deze onderzoeken worden bijeengebracht in een verklaring voor de geconstateerde verschillen.

Enkele nieuwe inzichten in relatie tot de NH_3 -emissie

Absorptie en desorptie van ammoniak

NH_3 is een gas dat gemakkelijk absorbeert aan oppervlakken, maar er ook weer snel afdampt als gevolg van veranderingen in chemische evenwichten. Dit werd reeds ondervonden door Sorauner in 1875 toen hij effecten op planten waarnam als gevolg van blootstelling aan hoge concentraties ammoniak [Sorauner, 1877]. Hij deed zijn observaties in een kas die voor hij er planten in kweekte werd gebruikt als paardenstal. Toen de paardenstal net van functie veranderde, werd hij verwarmd in de herfstmaanden en de net gepote planten begonnen verbrandingsverschijnselen te vertonen als gevolg van hoge NH_3 -concentraties. Het ammoniak was geabsorbeerd aan de wand in de tijd dat er paardenmest werd geproduceerd en verdampte weer toen de concentratie in de stallen afnam en deze werden verwarmd. Dezelfde absorptie-desorptie-effecten zijn waargenomen bij de ontwikkeling van meetapparatuur voor de meting van NH_3 , waarbij de lucht door kunststof slangen wordt aangezogen. Dergelijke materialen absorberen NH_3 , waardoor de gemeten ammoniakconcentraties worden beïnvloed door opname en afgifte gedurende de monsternamen. Deze bevindingen laten zien dat ammoniak, eenmaal geabsorbeerd, weer gemakkelijk kan worden afgegeven.

Het effect van de varkenspest op de ammoniakemissies

In februari 1997 werd het eerste geval van varkenspest in Nederland gesignaleerd. Meer dan 400 bedrijven werden sindsdien geïnfecteerd en meer dan 1 miljoen varkens afgemaakt. In sommige intensieve-veehouderijgebieden in het zuiden van het land is meer dan 90% van de bedrijven geruimd. De bijdrage van de varkensstallen aan de totale NH_3 -emissie in die regio bedraagt bij volle stalbezetting zo'n 60%. De verwachting was dat de emissie als gevolg van leegstand van de stallen en daarmee de ammoniakconcentratie in de atmosfeer met zeker 50% zou afnemen (lokale emissies dragen voor 85% bij aan de lokale concentratie [van Jaarsveld, 1995]). Concentratie metingen van TNO en het ECN tussen 1996 en 1997 lieten echter geen sterke daling zien [Duyzer, persoonlijke mededeling]. De verklaring moet worden gezocht in het feit dat de kelders van de geruimde bedrijven niet zijn leeggemaakt en dat daaruit ammoniakemissie bleef plaatsvinden. Bedacht moet worden dat de hoeveelheid ammoniakstikstof in een volle kelder van een varkensstal ongeveer even groot is als de ammoniakemissie gedurende een jaar uit dezelfde stal met dieren. Uit pluimmetingen in de betreffende gebieden kon worden afgeleid dat zelfs in december, 10 maanden na de eerste ruiming, de stallen nog een emissie van 20% van de gemiddelde Nederlandse bezette varkensstal hadden, ondanks het nagenoeg stoppen

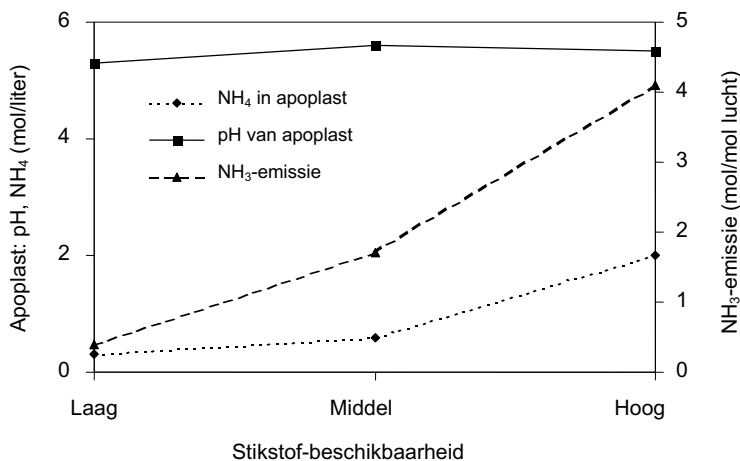
van de ventilatie en de lage temperaturen [Otjes et al., 1998]. Deze bevindingen laten zien dat mest nog veel en lang ammoniak kan uitstoten.

Het effect van de langere opslag van mest

Als gevolg van het verbod om mest uit te rijden in de wintermaanden is de lengte van de mestbewaarperiode en de capaciteit van mestopslagen vergroot. Verder is men sinds 1987 verplicht de mestopslagen af te dekken. Mest bevat, naast minerale stikstof (ammoniakstikstof) ook een grote hoeveelheid stikstof van organische oorsprong (o.a. eiwitten). Deze stikstofverbindingen worden langzaam maar zeker en met een betrekkelijk constante snelheid omgezet [De Bode, 1991]. Langduriger mestopslag en afdekken heeft daarom tot gevolg dat het gehalte aan ammoniakstikstof van de opgeslagen mest aanmerkelijk toeneemt. Hierdoor neemt ook het gehalte aan ammoniakstikstof toe van de mest die wordt toegediend.

Emissie van ammoniak uit huidmondjes van de plant

Door de ontwikkeling van snelle en nauwkeurige meetmethoden is het in de afgelopen jaren mogelijk geworden de uitwisselingsprocessen van ammoniak tussen gewassen en de atmosfeer nader te bestuderen [Wyers et al., 1993]. Onderzoek toonde aan dat semi-natuurlijke vegetatie over het algemeen NH_3 opneemt, maar dat er ook perioden zijn waarin het opgenomen ammoniak weer wordt afgegeven aan de atmosfeer. Dit wordt wel re-emissie genoemd [Erisman en Wyers, 1993], [Sutton et al., 1993]. Verder onderzoek in landbouwgebieden en in het laboratorium liet zien dat emissie uit de huidmondjes optrad wanneer een bepaald compensatiepunt was overschreden [Sutton et al., 1995], [Plantaz et al., 1996], [Schjørring, 1997]. Dit compensatiepunt is het evenwicht tussen de NH_3 -concentratie in de lucht en de NH_4 -concentratie in de huidmondjes, welke weer afhankelijk is van de N-beschikbaarheid en N-opname via de wortels in de vorm van NH_4 . Schjørring (1997) heeft laten zien dat het compensatiepunt hoger komt te liggen bij een toename van de NH_4 -beschikbaarheid voor koolzaadplanten en gerstplanten en dat dus de potentiële NH_3 -emissie toenam (zie figuur 7.24). Door het onderwerken of injecteren van mest neemt de NH_3 -emissie af en is meer NH_4 beschikbaar voor opname door de planten voor de groei. Dit heeft een verhoogd compensatiepunt tot gevolg, waardoor er hogere emissie zal optreden uit de huidmondjes van de planten. Het feit dat emissie-arme toedieningstechnieken leiden tot een lagere concentratie aan ammoniak in de lucht boven een bemest veld versterkt deze emissie nog eens, doordat er een toename is van het verschil in ammoniakconcentratie tussen de plant en de lucht. Deze emissie kan over langere tijd plaatshebben, afhankelijk van de N-opname en bodemprocessen waarbij NH_4 wordt vastgelegd.



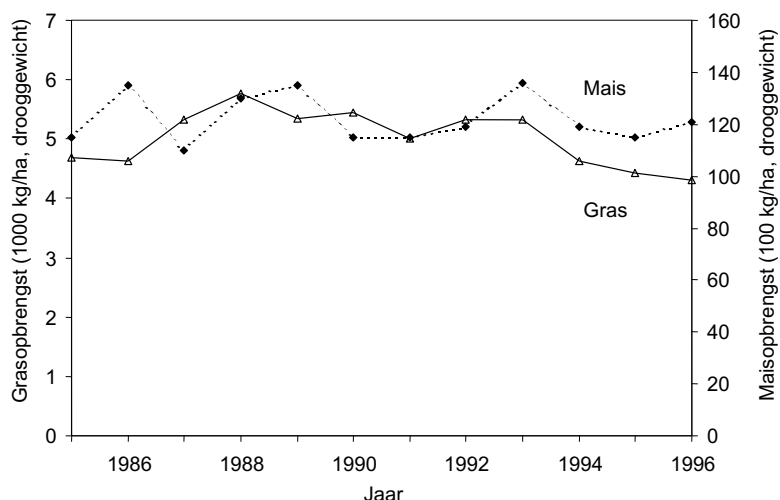
Figuur 7.24 De relatie tussen N-beschikbaarheid en compensatiepunt voor koolzaad [Schjørring, 1997]

De hogere emissies uit de huidmondjes vinden alleen plaats als het gewas of gras de extra NH₄-stikstof niet vastlegt (gebruikt voor de groei), namelijk wanneer de NH₄-beschikbaarheid in de bodem al hoog genoeg is. De gemiddelde stikstofbemesting is de afgelopen jaren dermate hoog, ongeveer 480 kg/ha [CBS, 1997], dat de gewas- en grasproductie al optimaal is en dus de opgenomen NH₄ weer via de huidmondjes wordt geëmitteerd. Wanneer de mate van bemesting of de stikstofbeschikbaarheid veel lager zou zijn geweest zou dus het effect van het onderwerken van de mest op de ammoniakemissie veel groter zijn. Dat de gewas- en grasproductie reeds optimaal is in Nederland kan worden afgeleid uit de opbrengst-oppervlakverhouding die voor maïs en gras gegeven is in figuur 7.25 [CBS, 1998]. De verhouding laat zelfs een lichte daling zien, terwijl toch een stijging verwacht zou mogen worden. Door het onderwerken en het uitrijverbod zou de stikstof immers beter moeten worden benut. Voorts is de uitspoeling van nitraat ook niet sterk toegenomen [CBS, 1997] [RIVM, 1997], waardoor de emissie naar de lucht ook niet sterk verminderd kan zijn.

Het effect van het uitrijverbod in de winter

Voordat het uitrijverbod van kracht was, werd mest ook in de winter uitgereden. In de winter zijn de emissies lager, vanwege de lage temperaturen. Voorts werd de mest bij voorkeur uitgereden wanneer regen werd voorspeld en werd geen mest uitgereden bij schraal en sterk drogend weer omdat anders het gras zou verbranden. Tegenwoordig wordt er mest toegediend direct na het aflopen van het uitrijverbod, nagenoeg onafhankelijk van het weer. Tevens is het met de injecteur wel mogelijk om 's zomers mest toe te dienen zonder kans op verbranding, omdat de mest in de grond wordt gebracht. Netto resultaat van deze verandering in mesttoedieningsstrategie is een verhoging van de potentiële emissie. De werkelijke ammoniakemissie zal zijn afgenomen, omdat nieuwe toedieningstechnieken minder

ammoniakemissie



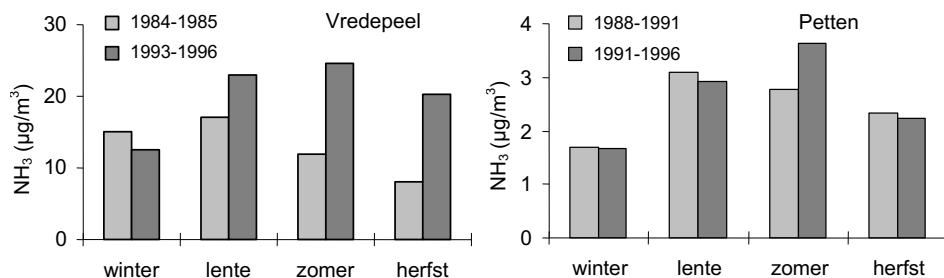
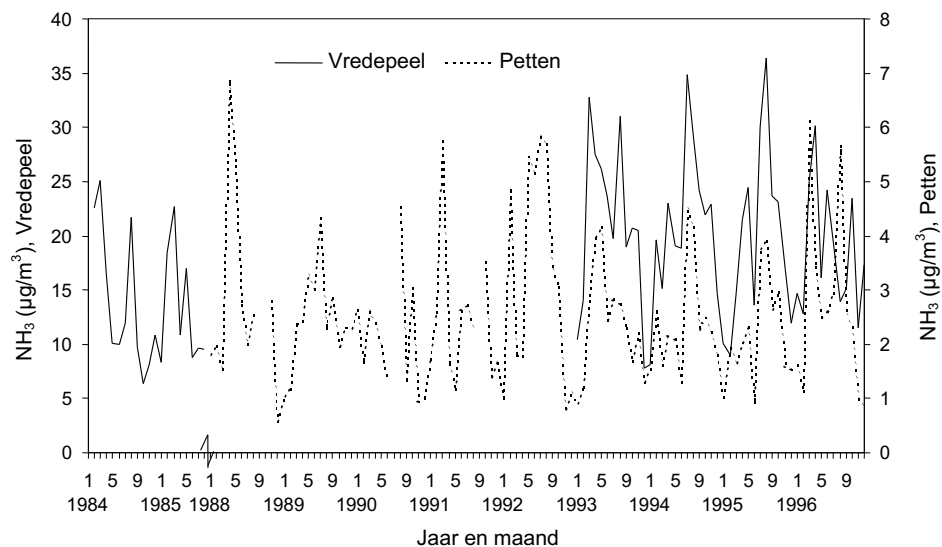
Figuur 7.25 De opbrengst-opervlakteverhouding voor maïs en gras tussen 1985 en 1996

geven dan bovengrondse toediening. De uitkomst van een toegenomen potentiële emissie en een verminderde werkelijke emissie kan echter minder gunstig zijn dan – overigens op grond van metingen – wordt aangenomen. In 1983–1986 werd het concentratieverloop bepaald door de voor- en najaarspiek van de mesttoediening. Gedurende de rest van het jaar vertoonde het verloop een relatie met de temperatuur en de turbulentie-intensiteit [Erisman et al., 1986]. Figuur 7.26 geeft de maandgemiddelde concentratie gemeten tussen 1983 en 1996 in Vredepeel en tussen 1988 en 1996 in Petten. Figuur 7.26 laat zien dat de voorjaarspiek in de loop der jaren afneemt en dat het zomerniveau is toegenomen. De pieken zijn lager maar breder. Dat blijkt ook uit de frequentieverdelingen. Wanneer de seizoengemiddelde concentraties worden vergeleken, zoals in figuur 7.26, komt dit effect nog duidelijker naar voren.

Meetmethoden voor NH_3 -emissies

De meeste onderwerktechnieken laten hoge emissiereducties zien (zie tabel 6.4). Het onderzoek is arbeidsintensief en het is bijna onmogelijk om de emissiereductie onder alle (combinaties van) omstandigheden te bepalen, zoals verschillende weertypes, grond- en vegetatiesoorten, groeistadia, waterbeschikbaarheid, samenstelling en herkomst van de mest enzovoort. De meetmethoden, onder meer de micro-meteorologische massabalansmethode, worden al enkele tientallen jaren toegepast door een groot aantal groepen en aangenomen mag worden dat ze een nauwkeurige uitkomst geven voor de situatie waarvoor ze zijn ingezet. Het is wel mogelijk dat de omstandigheden waaronder de veldproeven zijn uitgevoerd niet representatief zijn

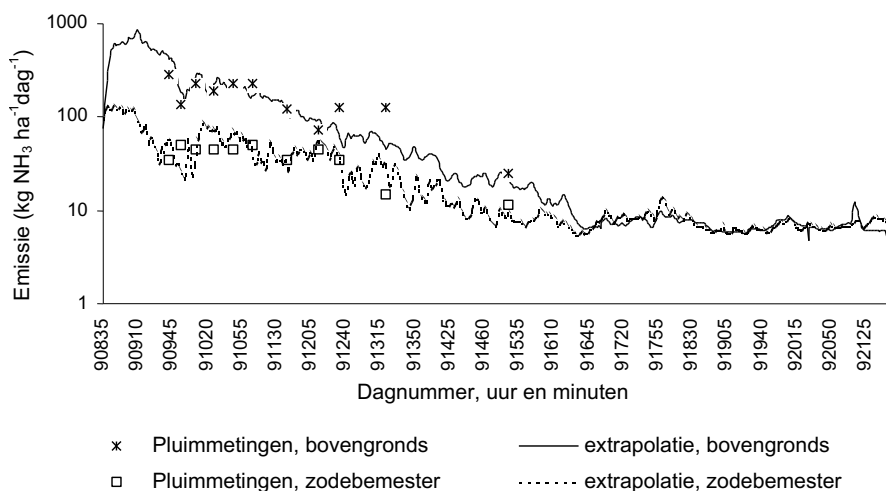
geweest voor de praktijkomstandigheden en/of dat de machines in de praktijk meer vervuild zijn dan gedurende de veldproeven. De effectiviteit van het onderwerken



Figuur 7.26 Maand- en seizoengemiddelde NH_3 -concentratie gemeten in Vredepeel tussen 1983 en 1996 en in Petten tussen 1988 en 1996

kan hierdoor overschat zijn. Het is verder mogelijk dat lage lange-termijn-emissies, zoals in de vorige paragraaf besproken, een rol spelen. Deze zijn niet gemeten omdat de veldproeven hooguit 96 uur na het onderwerken zijn afgerond en/of omdat ze in gebieden met een hoge achtergrondbelasting zijn uitgevoerd. De meetmethoden zijn niet geschikt om lage emissies te kunnen bepalen. Bij een recente studie te Zegveld werd de emissie bepaald uit pluimmetingen van twee naast elkaar gelegen veldjes, waar onder praktijkomstandigheden dezelfde hoeveelheid mest met dezelfde samenstelling werd uitgereden, op het ene veld met de conventionele, bovengrondse mest-

toediening en op het andere met de zodebemester. De resultaten zijn weergegeven in figuur 7.27 en laten zien dat de eerste 10 uur na de aanwending de emissie van het veld waar met de zodebemester is uitgereden 70% lager is (in plaats van de 85% in tabel 6.4) dan de emissie van het andere veld, maar dat na die 10 uur de emissies gelijk zijn en niet meer boven het achtergrondniveau uitkomen. Dergelijke omstandigheden kunnen ook metingen bij eerdere veldproeven hebben beïnvloed. De nauwkeurigheid van de meetmethoden in relatie tot de hoge achtergrond kan de identificatie van relatief lage lange-termijn-emissies uit de huidmondjes, die voor Zegveld in de orde liggen van $0,1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ dag}^{-1}$, hebben belemmerd.



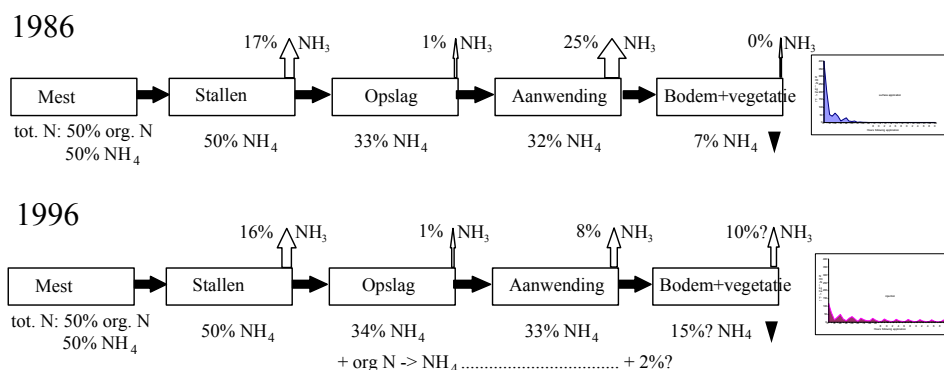
Figuur 7.27 Ammoniakemissies uit twee naast elkaar gelegen proefveldjes waar met de conventionele (bovengrondse) methode en de zodebemester mest is uitgereden, bepaald uit pluimmetingen

Synthese

In de vorige paragrafen zijn enkele bevindingen beschreven die bijdragen aan een beter begrip van de processen die de emissie na aanwending van mest bepalen. Ook het effect van andere anti-emissie-maatregelen wordt erdoor verduidelijkt. We kunnen ervan uitgaan dat het NH₄-gehalte in de uitgereden mest na het uitrijverbod hoger ligt dan ervoor, en ook dat tegenwoordig meer wordt uitgereden in perioden met minder gunstige meteorologische condities. De metingen bij geruimde varkensstallen geven aan dat de NH₄-poel zeer groot is zolang NH₄ niet wordt vastgelegd, en mogelijk wordt aangevuld door mineralisatie van organisch stikstof. De emissie in de eerste uren na de emissie-arme aanwending is sterk verminderd ten opzichte van de conventionele aanwending, de lange-termijn-emissies uit de huidmondjes van de

vegetatie zijn waarschijnlijk toegenomen door de grotere beschikbaarheid van NH_4 , door grotere opname in de vegetatie en door de lagere NH_3 -concentraties in de lucht. Deze processen verklaren mogelijk de afname van de voorjaarspiek in concentratie en de toename in de zomer. De emissie uit de huidmondjes is sterk afhankelijk van de buitenlucht-temperatuur.

De hogere emissies uit huidmondjes vinden alleen plaats als het gewas of gras de extra NH_4 -stikstof niet gebruikt voor de groei en vastlegt, namelijk wanneer de NH_4 -N-beschikbaarheid in de bodem al hoog genoeg is. De gewasproductie lijkt de afgelopen jaren eerder gedaald dan toegenomen, zodat kan worden gesteld dat de extra stikstof-beschikbaarheid niet door de planten wordt benut. De input-output-balans voor stikstof opgesteld door het CBS laat een daling zien van het mestoverschot van 8% tussen 1986 en 1996 [CBS, 1997], terwijl het kunstmestgebruik met 18% is gedaald. Wanneer bovengenoemde processen in acht worden genomen kan maximaal 15% emissiereductie na 1990 zijn bereikt als gevolg van de maatregelen, waarbij dan de volledige naleving van de maatregelen is verondersteld. Die 15% kan daarom als bovengrens worden beschouwd. Dit is geïllustreerd in figuur 7.28, waarin de situatie voor en na de implementatie van het beleid wordt vergeleken.



Figuur 7.28 Wijzigingen in relatieve emissies uit verschillende bronnen in de mestketen

In de loop der jaren is er veel kennis verzameld over de concentratie en depositie van ammoniak en ammonium. Deze kennis is belangrijk om de effecten te kunnen relateren aan de niveaus. De relatie met emissies is vervolgens belangrijk om beleid te kunnen formuleren om de te hoge niveaus te verminderen. Monitoring van concentraties op tevoren goed gekozen locaties, tezamen met proceskennis vertaald in modellen en de toetsing ervan met metingen, is belangrijk om verder beleid te formuleren. De monitoring-resultaten laten zien dat het ammoniakbeleid tot dusver niet het gewenste resultaat heeft opgeleverd. De maatregelen zijn erop gericht de emissie uit de individuele bronnen van ammoniak te verminderen en daarmee de stikstof in de mest te houden totdat de mest wordt geïnjecteerd op het land, waar de stikstof voor de plantengroei kan worden benut. De maatregelen werken alleen als

de laatste stap ook effectief is. Op dit moment is dat niet het geval. Het lijkt erop dat het nodig is evenwichts-bemestingsnormen in te voeren.

Welke emissiereductie is wel bereikt?

Inmiddels is er een uitgebreide studie uitgevoerd naar de werkelijk gerealiseerde emissiereductie. Zowel de emissieschattingen als de meetresultaten zijn kritisch onderzocht. In een door diverse instituten uitgevoerd onderzoek naar verbetering van de methodiek van landelijke emissieberekening komt naar voren dat vooral de berekening van aanwendingsemissies aanpassing behoeft. Het resultaat van deze aanpassing leidt ruwweg tot een verdubbeling van de emissie door aanwending in 1997. Modelberekeningen op basis van deze aanpassing leiden tot een daling van NH_3 -concentraties in de periode 1990–1997 van ongeveer 10%. Hiermee wordt dus slechts een deel van het verschil tussen berekende en gemeten waarden verklaard [van Jaarsveld et al., 2000]. Hetzelfde rapport geeft overigens nog andere factoren die een rol kunnen spelen vanwege de grote onzekerheid, zoals de emissie uit natuurlijk geventileerde stallen en de emissies van rundvee in de weide [Steenvoorden et al., 1998]. Leneman et al. (1998) geven een gevoeligheidsanalyse voor de verschillende factoren op de ammoniakemissie, zoals de variatie in emissiecoëfficiënten en in penetratiegraden. Naast het verschil in trends, ligt de berekende concentratie sinds 1984 in Nederland systematisch ruwweg 15% onder de gemeten concentratie. Ook de natte depositie wordt op deze manier systematisch onderschat met ongeveer 20%. Een mogelijke verklaring hiervoor is een overschatting van droge-depositiesnelheden voor gras en bouwland welke in het model worden gebruikt. Ook zou een deel hiervan kunnen worden verklaard uit onderschatte buitenlandse emissies.

Het resultaat is dat de berekeningsmethode van RIVM voor NH_3 -emissies is herzien [RIVM/CBS, 1999]. De emissies door het gebruik van dierlijke mest en kunstmest zijn verhoogd. De verhogingsfactoren komen voort uit een vergelijking van (verbeterde) model- en meetresultaten [van Jaarsveld et al., 2000], [Duyzer en Nijenhuis, 2000]. Het verloop in de metingen is gecorrigeerd voor de afname van de SO_2 -emissies en de meteorologische omstandigheden. Berekend is dat de landelijke emissie tussen 1980 en 1997 daalde met 18%. De berekeningen laten verder zien dat de emissie in 1998 ongeveer 5% lager uitkomt dan in 1997. Door het natte najaar van 1998 werd een deel van de geproduceerde mest opgeslagen en werd er dus minder op het land gebracht.

8

Mest- en ammoniakbeleid

Maatregelen tot dusver

De mestproblematiek bereikt voor het eerst de politieke agenda in 1971, wanneer wordt onderkend dat er als gevolg van de gestage groei van de intensieve veehouderij meer mest wordt geproduceerd en op het land gebracht dan goed is (zie bijv. [Bloemendaal, 1995]). Er wordt dan een voorontwerp voor de latere *Wet bodembescherming* gemaakt. In 1972 volgt de *Urgentienota* met daarin de aanbeveling om gewassen te gaan telen die meer stikstof behoeven dan grasland, zoals snijmais, om mogelijke bodemverontreiniging te voorkomen. Na die tijd passeren nog vele nota's de revue die het probleem belichten dan wel verstoppen, zonder dat dit leidt tot beleid of wetgeving.

In 1981 wordt de *Hinderwet* gewijzigd om via deze wet ook landschappelijke, natuurwetenschappelijke, recreatieve en ecologische waarden te beschermen. Nu kan bij de vergunningverlening aan veehouderijen ook rekening worden gehouden met mogelijke aantasting, door ammoniakdepositie, van de ecologische waarde van een voor verzuring gevoelig gebied.

In november 1984 wordt door Braks, toenmalig Minister van Landbouw, een wetsvoorstel aan de Kamer voorgelegd dat verdere groei van de veestapel met onmiddellijke ingang aan banden legt. De *Interimwet beperking varkens- en pluimveehouderij* beperkt de groei van varkens- of pluimveebedrijven met 10% in concentratiegebieden en tot 75% daarbuiten, en verbiedt de start van nieuwe bedrijven. In 1986 wordt de *Meststoffenwet* in het leven geroepen. De *Wet bodembescherming* beoogt de bodem en het grondwater te beschermen door grenzen te stellen aan handelingen die de gesteldheid van de bodem kunnen aantasten of die verontreinigende stoffen in de bodem kunnen brengen. Landbouwbedrijven worden hierdoor beïnvloed omdat zowel de bemesting als de opslag van mest onder deze wet vallen. Diverse regels schrijven voor hoe om te gaan met (mest)stoffen. Bepaalde handelingen worden verboden, landelijk of plaatselijk zoals in de omgeving van natuurterreinen of waterwinplaatsen.

Hoewel het beleid en de wetgeving van de overheid erop zijn gericht de groei van de veestapel om te buigen, is de veestapel na 1984 toch nog fors toegenomen (zie

figuur 5.5). Dit komt omdat er nog vergunningsaanvragen in behandeling waren, maar vooral omdat in de periode tussen het aankondigen en het van kracht worden van de *Interimwet* er nog veel nieuwe aanvragen zijn ingediend. Daar komt bij dat veel gemeenten hebben verzuimd boeren zonder vergunning een halt toe te roepen, met als gevolg dat bedrijfsuitbreiding, ongecontroleerd, kon blijven plaatshebben. Een en ander heeft ertoe geleid dat in 1994 de *Interimwet ammoniak en veehouderij* werd aangenomen.

Maar eerst verschijnt in februari 1987 nog de *Richtlijn ammoniak en veehouderij* en de algemene maatregel van bestuur (amvb) *Mestbassins*. Deze amvb schrijft een afdichting voor van mestbassins afhankelijk van de afstand tot verzuringsgevoelige gebieden. Met de *Richtlijn ammoniak en veehouderij*, ook wel de *Ecologische richtlijn* genoemd, wordt beoogd onaanvaardbare toename te voorkomen van zure depositie op verzuringsgevoelige gebieden ten gevolge van nieuwvestiging of uitbreiding van veehouderijen. Zo kan wel een 'standstill' situatie ontstaan maar geen ammoniakemissiereductie worden bereikt. De richtlijn heeft enkel betrekking op veehouderijen (lees stallen) die op minder dan 500 meter afstand van voor verzuring gevoelige gebieden zijn gelegen. Bij de beoordeling werd rekening gehouden met het cumulatieve effect van naburige bedrijven binnen een straal van 300 meter van het bedrijf dat een vergunning aanvraagde, en met het zogenoemde achtergronddepositieniveau. Dit laatste wordt bepaald door de totale ammoniakdepositie in de gemeente.

Vergunningen werden geweigerd op grond van de richtlijn indien de som van de totale depositie (van het bedrijf, naburige bedrijven en achtergrond) hoger was dan $1.300 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ in geval van nieuwvestiging, en $2.000 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ in geval van uitbreiding van een bestaand bedrijf.

In 1989 verschijnt het *Bestrijdingsplan verzuring* en later ook het NMP (*Nationaal milieubeleidsplan*) en het NMP+. Hierin zijn depositiedoelstellingen voor verzurende stoffen vastgelegd. Er wordt een maximale depositie van $2.400 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ potentieel zuur op bos in 2000 aangehouden, $1.600 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ van deze depositie mag in de vorm van stikstof zijn. Voor het jaar 2010 wordt de doelstelling $1.400 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ zuur, waarvan $1.000 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ stikstof, vastgelegd. Voor de lange termijn wordt als doel $400 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ zuur aangehouden. Deze depositiedoelstellingen zijn vertaald in emissiedoelstellingen voor alle betrokken doelgroepen.

In 1990 wordt het *Plan van aanpak ammoniakemissie van de landbouw* gepresenteerd door de ministeries VROM en LNV [LNV, 1990]. Hierin zijn de plannen van de overheid geformuleerd om een reductie van de ammoniakemissie te bewerkstelligen van 65–70% in 2000 t.o.v. 1980. De maatregelen in het plan van aanpak betreffen alle deelterreinen waarop ammoniakuitstoot plaatsheeft. De samenstelling van het krachtvoer dient beter afgestemd te worden op de behoefte van de dieren. Een en ander zou in overleg met het landbouwbedrijfsleven en de veevoederindustrie via een convenant worden geregeld. Er wordt een amvb *Huisvesting* aangekondigd waarin maximaal toegestane emissies per dierplaats worden bepaald. De amvb *Mestbassins* is op 1 januari 1992 in werking getreden. Buitengelegen mestopslagbassins moeten vanaf dan worden afgedekt. Er wordt onderzoek in gang gezet naar fabrieksmatige verwerking van de mest. De belangrijkste maatregel betreft de mest-

aanwending: een onderwerkplicht wordt afgekondigd, en een beperking van de periode waarin mag worden uitgereden. Op grond van het *Besluit dierlijke meststoffen* ex *Wet bodembescherming* en *Wet inzake de luchtverontreiniging* worden aanwendingsmaatregelen tot 1995 gefaseerd ingevoerd.

In 1991 wordt de *Ecologische richtlijn* aangepast voor wat betreft de methodiek en werkingssfeer, maar de doelstelling blijft dezelfde. De begrenzing gaat van 500 meter naar 3 km van een verzuringsgevoelig gebied. Hiermee wordt een toetsingscriterium gehanteerd dat een directe relatie legt tussen de omvang van de emissie van een veehouderijbedrijf en het effect ervan op gevoelige gebieden (depositie). Er worden maximaal toelaatbare depositiewaarden per bedrijf ingesteld, te weten $15 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ voor nieuwe bedrijven en $30 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ voor uitbreidende bedrijven. De cumulatie met de depositie afkomstig van bedrijven die in de buurt van het vergunningvragende bedrijf liggen, en met de achtergronddepositie wordt bij de beoordeling niet meer betrokken. De achtergronddepositie moet verminderen via het generieke beleid, zoals aangekondigd in het *Plan van aanpak ammoniakemissie* en hoeft daarom geen rol te spelen bij vergunningverlening. Indien een bestaand bedrijf met een geldige vergunning reeds een depositie heeft van meer dan $30 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ mag een uitbreiding van het bedrijf niet leiden tot een toename van de depositie (het 'standstill'-beginsel). Om veehouderijen, gelegen in de nabijheid van voor verzuring gevoelige gebieden mogelijkheden te bieden voor uitbreiding, zonder dat dat tot een toename van de depositie leidt wordt in de richtlijn een (beperkte) mogelijkheid tot salderen geboden.

Per 1 augustus 1991 treedt tevens het *Besluit melkrundveehouderijen hinderwet* in werking. Evenals in de aangepaste *Ecologische richtlijn* wordt ook in dit besluit voor nieuwe situaties een norm van $15 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ en in bestaande situaties een norm van $30 \text{ mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ gehanteerd. In 1991 start de gefaseerde invoering van de afdekverplichting via de amvb *Besluit mestbassins hinderwet*. Vanaf 1992 dienen alle mestopslagen die na 1987 zijn gebouwd te zijn afgedekt. Deze amvb geeft aan op welke wijze mestopslagen moeten worden afgedekt om de ammoniakemissie zoveel mogelijk te beperken. Ook in 1991 besluiten de EG-ministers van Milieu tot invoering van de nitraatrichtlijn, waarbij de lidstaten maatregelen moeten nemen om de drinkwatervoorziening uit grondwater veilig te stellen. De bemesting moet zodanig zijn dat in het ondiepe grondwater niet meer dan 50 mg nitraat per liter voorkomt.

De gefaseerde invoering van de emissiearme aanwending wordt in 1992 vastgelegd in de amvb *Besluit gebruik dierlijke meststoffen*. Daarin zijn de regels opgenomen voor de wijze waarop dierlijke mest moet worden aangewend. Vanaf 1995 is emissiearme aanwending verplicht voor het hele land.

In 1993 wordt in de *Notitie mest- en ammoniakbeleid derde fase* de aanpak van het mest- en ammoniakbeleid in de periode 1995–2000 vastgesteld. Enkele nieuwe instrumenten komen aan de orde die mogelijk in de toekomst zullen worden ingevoerd, zoals de maximale uitstoot per hectare voor grondgebonden veehouderij met een NH_3 -heffing (doelvoorschrift), huisvestingseisen voor intensieve veehouderij via een amvb en aanvullend beleid in zwaarbelaste gebieden. In het *Nationaal Milieube-*

leidsplan 2 (NMP2) volgt een nadere uitwerking van de maatregelen en doelstellingen voor de doelgroepen. De toepassing van emissiearme stallen is nog niet verplicht, maar wordt wel gestimuleerd via 'Groen label'. Een veehouder die een Groen-label-stal bouwt, komt in aanmerking voor de VAMIL-regeling (willekeurige afschrijving milieu-investeringen) en voor subsidie en is bovendien de eerste 16 jaar gevrijwaard van verplichtingen om zijn stal aan te passen om de ammoniakuitstoot te verminderen.

Enkele uitspraken van de Raad van State, onder meer met betrekking tot de gemeente Ambt-Delden, hollen de *Ecologische richtlijn* uit 1991 als het ware uit. De uitspraken leiden ertoe dat veehouderijbedrijven in concentratiegebieden niet meer kunnen uitbreiden. Bovendien dreigt het onmogelijk te worden om bedrijven die geen toereikende vergunning hebben te legaliseren. Daarom besluit de minister van VROM in 1993 tot een noodwet die tot het eind van de eeuw van kracht zou zijn: de *Interimwet ammoniak en veehouderij* (IAV), waarin het beleid uit de *Ecologische richtlijn* een wettelijke basis krijgt. In aanvulling op de *Richtlijn* zijn regels opgesteld voor legalisering van bestaande bedrijven die zijn opgericht vóór 1987. Daarnaast hebben gemeenten de mogelijkheid gekregen om een eigen ammoniakbeleid te voeren door het opstellen van een *Ammoniakreductieplan* (ARP). Het doel van zo'n plan is om zoveel mogelijk bedrijfsontwikkeling met milieuwinst, oftewel vermindering van emissie en depositie van ammoniak, te realiseren.

In 1995 volgt de *Integrale notitie mest- en ammoniakbeleid* die het *Mineralen-aangiftesysteem* (MINAS) invoert voor bedrijven met een veebezetting van 2,5 grootvee-eenheden (gve) of meer, per 1 januari 1998. Verder worden er gebruiks- en verliesnormen ingevoerd en wordt een fonds voor de herstructurering in het leven geroepen. Bij het ammoniakbeleid ligt het accent in de *Integrale notitie* op emissiereductie. Bedrijven met een veebezetting van minder dan 2 gve krijgen alleen te maken met een basispakket. Bedrijven met meer dan 2 gve zullen een emissiearme stal moeten bouwen. De amvb *Huisvesting* wordt aangekondigd voor 1998. Het depositiereductiebeleid zal verder op regionaal niveau worden ingevuld, zodat het voortouw bij de provincies komt te liggen. De rijksoverheid zal zich voornamelijk richten op stimulering en facilitering.

Beleid in ontwikkeling

Momenteel werkt men nog aan de amvb *Huisvesting veehouderij*. Die gaat alle bedrijven met een veebezetting van meer dan 2,5 gve per ha verplichten om het vee per 2010 in emissie-arme stallen te huisvesten. Samen met de invoering van deze amvb zal de werkingsduur van de IAV voor een aantal jaren worden verlengd. In deze periode zal ervaring worden opgedaan met de invulling van een volwaardige opvolger van de IAV. Is het wenselijk en mogelijk om voor een beperkt aantal experimenten een wettelijke basis te vormen? Het betreft experimenten waarbij een alternatief sturingssysteem wordt ingezet, zoals bijvoorbeeld in het ROM-gebied Zuidoost-Friesland (ROM = Ruimtelijke Ordening en Milieu).

De IAV zal worden gewijzigd vanwege enkele recente uitspraken van de Raad van State inzake vergunningsbesluiten van de gemeenten Uden en Sevenum. Het blijkt niet mogelijk te zijn in een gemeentelijke ARP te bepalen dat (een deel van) de milieuwinst voor uitbreiding van de veestapel mag worden gebruikt. In zwaar belaste gebieden wordt het bereiken van de emissie- en depositiereductie zo aanzienlijk bememd. Dit is volgens de ministers van VROM en LNV bij de opzet van de wet niet de bedoeling geweest, reden waarom tot wijziging werd besloten.

Het MINAS zal via enkele regelingen worden ingevoerd. Via heffingen op fosfaat en stikstofverliezen moet het mestoverschot worden teruggedrongen. In 2020 zal het MINAS volledig zijn geïmplementeerd en zal het gebruik van kunstmest op grasland en mais drastisch zijn teruggebracht. De dan geldende verliesnormen zijn 180 en 100 kg/ha voor respectievelijk grasland en bouwland. Verdere maatregelen om de ammoniakemissie terug te dringen betreffen onderzoek, voorlichting en subsidiëring. Het onderzoek betreft resultaten van het verminderen van stikstofuitscheiding door vermindering van stikstof in veevoer, en is verder gericht op emissie-arme aanwendingstechnieken, afdekmaterialen voor mestilo's en mestopslagsystemen en emissie-arme huisvestingssystemen. De toepassing van emissiereducerende maatregelen wordt gestimuleerd door middel van subsidiëring en door demonstratie- en voorlichtingsprogramma's via het O&S-fonds en via BAP's (*bemestingsadviesprogramma's*).

Op dit moment wordt gesproken over een reconstructie van de varkenshouderij. Met reconstructie dient te worden bijgedragen aan een substantiële vermindering van de nitraat- en fosfaatbelasting, van de depositie van ammoniak op voor verzuuring gevoelige bos- en natuurgebieden en van het aantal stankgehinderden. Voor wat betreft de nitraatproblematiek op de droge zandgronden wordt gedacht aan extensivering of verplaatsing van intensieve veehouderijbedrijven, vernatting, verbetering van de verkaveling, en ruimere mogelijkheid voor natuur, al of niet in combinatie met landbouwfuncties. In de reconstructieplannen kunnen voorwaarden worden opgenomen ten aanzien van ammoniak bij verplaatsing, nieuwvestigingen en uitbreiding. Hierbij zal worden aangesloten bij het regionale ammoniakbeleid. Versnelling van de realisatie van de *Ecologische hoofdstructuur* (EHS) is een uitgangspunt. Aangegeven moet worden in welke gebieden in de nabijheid van de EHS uitplaatsing van intensieve veehouderij nodig en mogelijk is. Er zullen rond de EHS randzones worden ingesteld waarbinnen bedrijfsuitbreiding (van varkensbedrijven) onmogelijk zal worden en waaruit op den duur bedrijven zullen moeten verdwijnen. Het is mogelijk dat op termijn dit soort maatregelen ook voor andere diercategorieën zullen worden ingevoerd.

In september 1999 heeft minister Brinkhorst zijn mestplan gepresenteerd aan de Kamer. Hij hoopt met dit plan de Europese Commissie te overtuigen dat Nederland in staat is om in 2003 aan de *Nitraatrichtlijn* te kunnen voldoen. In het *Mestplan* staan maatregelen aangekondigd ten aanzien van de mestafzet in Nederland en de maximaal toelaatbare stikstofverliesnormen. Iedere boer moet via mestcontracten kunnen aantonen dat zijn mest verantwoord is afgezet. Het MINAS blijft als instrument bestaan.

Het stikstofoverschot in de landbouw is de afgelopen jaren een beleidsonderwerp geweest maar ook de ammoniakuitstoot. Het generieke beleid regelt de afdekking van mestopslagen en de methode van mestaanwending. Daarnaast is beleid in ontwikkeling omtrent de huisvesting van dieren. Aanvullend regionaal ammoniakbeleid is geregeld via de *Hinderwet* en de *Ecologische Richtlijn*. Later is de *Interimwet ammoniak en veehouderij* aangenomen, waarin vooral de vergunningverlening is geregeld en gemeenten de mogelijkheid hebben om via ammoniak-reductieplannen beleid te voeren. Op dit moment is de *Reconstructiewet varkenshouderij* in discussie. De wet is vooral bedoeld om een herhaling van de varkenspest te voorkomen, maar ook de ammoniak- en stankproblematiek wordt erin opgenomen. Mogelijke maatregelen die hieruit voortvloeien zijn het vaststellen van randzones rond belangrijke gevoelige EHS-gebieden en het verplaatsen van bedrijven daaruit.

Van een emissie- naar een depositiebeleid

Het huidige ammoniakbeleid kan worden gekenschetst als een depositiebeleid. Dit houdt in dat depositiedoelstellingen centraal staan en dat de benodigde emissiereducties hiervan zijn afgeleid. Ontwikkeling en toetsing van het beleid heeft plaats aan de hand van berekende deposities. Hierbij kan onderscheid worden gemaakt tussen twee schalen, de landelijke schaal en de regionale/lokale schaal. Landelijk gezien zijn depositiedoelstellingen afgeleid uit de kritische deposities voor verschillende ecosystemen. De van de kritische deposities afgeleide depositiedoelstellingen zijn omgerekend naar emissiereducties per sector. Voor de landbouwsector wordt de depositie van een bedrijf dat wil uitbreiden of zich nieuw wil vestigen bepaald aan de hand van zijn emissie en de zogenoemde afstandstabel. De afstandstabel wordt ook gebruikt in de *Ammoniakreductieplannen* die door verschillende gemeenten zijn ontwikkeld in het kader van de *Interimwet ammoniak en veehouderij*. Regionaal/lokaal wordt een waarde van 15 of 30 mol aangehouden als nog juist significante bijdrage van een bedrijf aan de depositie op een nabijgelegen voor verzuring gevoelig gebied. Het is de regionale/lokale toepassing van de afstandstabel en depositiedoelstellingen waar om een aantal redenen nogal wat ophef over wordt gemaakt. De voorschriften zouden leiden tot ongelijkheid in te nemen maatregelen per bedrijf. Verder vertonen de depositiedoelstellingen geen relatie met de kritische deposities en er zit nogal wat onzekerheid in de depositiecijfers op deze schaal. In deze paragraaf wordt het ontstaan en gebruik van de afstandstabel toegelicht en de nadelen van het huidige depositiebeleid op een rij gezet. Dan volgt de presentatie van een alternatief: een emissiebeleid waarvan de voor- en nadelen tegen die van het huidige beleid worden afgewogen. Tot slot worden de resultaten van enkele studies naar emissieplafonds samengevat.

De afstandstabel

De afstandstabel werd voor het eerst in 1987 in de *hinderwet* gepubliceerd. In 1991 werd hij in de *Ecologische richtlijn* opgenomen en uiteindelijk ook in de *Interimwet*

ammoniak en veehouderij. De afstandstabel beschrijft de relatie tussen de stalemissie van een bedrijf en de daardoor veroorzaakte depositie op een naburig voor verzuring gevoelig gebied, als functie van de afstand tussen het bedrijf en het betreffende gebied. De tabel is met een verspreidingsmodel voor ammoniak bepaald door Asman en Maas (1987). De oorspronkelijke doelstelling van de tabel was om de depositie op een voor verzuring gevoelig gebied ten gevolge van de emissie van een bepaald nieuw te vestigen bedrijf te berekenen en af te zetten tegen de zogeheten achtergronddepositie op het gebied (de depositie ten gevolge van alle overige bronnen in Nederland en daarbuiten). Op deze manier zou kunnen worden bepaald of een nieuw te vestigen bedrijf een significante bijdrage levert aan de totale depositie op het gebied en of plaatsing toelaatbaar was. De *Ecologische richtlijn* die in 1991 in werking trad, was daarentegen bedoeld om geheel onafhankelijk van een bepaalde achtergronddepositie te bezien of nieuwvestiging of uitbreiding van bedrijven toelaatbaar was. De volgende grenzen werden daarin gekozen:

1. Een geheel nieuw bedrijf mag maximaal 15 mol neerslag (depositie) veroorzaken op een verzuringsgevoelig gebied. Dit is alleen te bereiken door op voldoende afstand van zo'n gebied te bouwen en/of door emissiebeperkende maatregelen.
2. Een bedrijf heeft in de bestaande situatie een depositie van meer dan 30 mol en een geldige hinderwetvergunning. Uitbreiding of renovatie is alleen mogelijk als deze niet leidt tot een toename van de ammoniakneerslag. Dit is bij uitbreiding alleen te bereiken door een ammoniakemissiearm stalsysteem toe te passen.
3. Een bestaand bedrijf met een geldige hinderwetvergunning veroorzaakt op dit moment een depositie van minder dan 30 mol. Van dit bedrijf mag de ammoniakneerslag na uitbreiding toenemen tot maximaal 30 mol. Een en ander mag natuurlijk niet in strijd zijn met andere wetten en regels, zoals de *Meststoffenwet*.

De *Ecologische richtlijn* was dus alleen bedoeld voor uitbreiding of nieuwbouw van bedrijven in relatie tot voor verzuring gevoelige gebieden, terwijl het landelijk beleid (*Bestrijdingsplan verzuring*, *Plan van aanpak* en dergelijke) was ontwikkeld om landelijk een emissiereductie te bewerkstelligen voor het halen van de depositiedoelstellingen. De lijn van de *Ecologische richtlijn* is voortgezet in de *Interimwet* die de *Ecologische richtlijn* vervangt sinds 1994, waarin dezelfde 15 en 30 mol worden genoemd en waarin de afstandstabel nog steeds wordt gebruikt voor toetsing van deze grenswaarden. De *Interimwet* biedt gemeenten de mogelijkheid om een *Ammoniakreductieplan* (ARP) op te stellen waarin gewerkt kan worden met de zogenoemde saldomethode. Daarbij wordt gestreefd naar een standstill-beleid voor depositie op een verzuringsgevoelig gebied, te berekenen met behulp van de afstandstabel.

Al met al werden in de loop der jaren, door veranderingen in de toepassing van de afstandstabel, grotere nauwkeurigheid en toepassingsmogelijkheden gesuggereerd dan oorspronkelijk de bedoeling was. Er zijn vanuit wetenschappelijk oogpunt dan ook kritische kanttekeningen te plaatsen bij het huidige gebruik van deze tabel. De tabel simuleert niet de actuele lokale situatie. Hij is gebaseerd op de gemiddelde situatie in Nederland, met middeling over alle windrichtingsklassen zonder rekening

te houden met verschillen in ruwheid. Juist omdat niet voor iedereen dezelfde regels gelden leidt dit tot onbillijkheden.

Na tweeënhalf jaar onderzoek in het *Stikstofonderzoekprogramma* (STOP) is een methode beschikbaar gekomen voor de berekening van lokale depositie en (de overschrijding van) kritische depositiewaarden voor de natuur. Hiertoe is de *Natuurplan-ner* uitgebreid met het OPS-model [Erisman et al., 1999].

Het depositiebeleid

Het depositiebeleid wordt gekenmerkt door het gebruik van depositiegrenzen als een norm: het beleid wordt geëvalueerd en waar nodig bijgesteld op het halen van depositiedoelstellingen (normen). Immers, de depositie heeft een directe relatie met de effecten en als de depositie eenmaal onder een bepaalde kritische grenswaarde is gekomen is de kans op het optreden van deze effecten zeer klein geworden. Echter bij de ontwikkeling, de uitvoering en monitoring van het beleid komen de volgende problemen om de hoek kijken:

- Het is te complex, gezien de aard van de depositieprocessen.
- Gelet op de genoemde onzekerheid in de depositieschattingen is monitoring van beleidsontwikkeling op regionale/lokale schaal door middel van depositie moeilijk: lange meetreeksen zijn nodig om bepaalde trends uit de ruis te filteren. Verder is het ondoenlijk om het monitoren van de depositie uit te laten voeren door de lokale en regionale overheden, vanwege kosten en het ontbreken van voldoende kennis. Gebleken is dat dergelijke monitoring landelijk wel voldoende nauwkeurig kan worden uitgevoerd, zeker door gebruik te maken van de balansmethode (zie hoofdstuk 7).
- De depositiewaarden van 15 en 30 mol, zoals genoemd in de *Interimwet*, zijn niet gekoppeld aan doelstellingen die volgen uit de kritische belasting voor natuurgebieden. Het zijn depositiewaarden die bij nieuwvestiging of uitbreiding van een bedrijf nog net toelaatbaar werden geacht zonder dat daarbij een verslechtering van de bestaande situatie zou optreden.
- Het is mogelijk dat de depositie op een bepaald gevoelig gebied na een verplaatsing onveranderd blijft, maar dat de emissie toch is toegenomen. Met andere woorden, de berekende depositie met behulp van de afstandstabel zegt nog niets over de totale emissie over grote gebieden of over de haalbaarheid van de doelstellingen, afgeleid uit kritische belastingen voor dat gebied. Niet ieder bedrijf valt onder de IAV, waardoor stijging van de emissie kan plaatshebben.
- In de afstandstabel wordt alleen gerekend met emissies uit stallen, niet met die uit weide of uit aangewende mest. Bij uitbreiding met emissie-arme stallen kan bij een toenemend aantal dieren de emissie en dus de depositie als gevolg van de stalemissie gelijk blijven, maar de totale emissie van het bedrijf zal toenemen omdat meer mest wordt geproduceerd. Ook de locatie van percelen waar de mest wordt aangewend is belangrijk: de stal kan dan op een afstand liggen waar emissies niet meer noemenswaardig bijdragen aan de depositie op het gebied. De depositie als gevolg van de uitgereden mest dichtbij een voor verzuring gevoelig gebied kan dat dan nog wel.

- Een punt van motivatie voor de boeren zelf is dat grote emissiereducties op een bedrijf maar voor een beperkt deel zijn terug te vinden in depositiereductie op een gevoelig gebied en zeker niet op een grote schaal. Bijvoorbeeld, een bedrijf x heeft een emissie van 2.500 kg NH_3 /jaar en is gelegen op een afstand van 400 m van een verzuringsgevoelig gebied. De totale depositie op dat gebied als gevolg van alle bronnen in Nederland en daarbuiten bedraagt 2.000 mol/ha/jaar. Het bedrijf draagt hier 7% aan bij, te weten 140 mol. De boer besluit tot het bouwen van een emissiearme stal. Zijn emissie bedraagt nu 750 kg NH_3 /jaar, de depositie op het gebied wordt verlaagd tot 40 mol. Dan levert 70% emissiereductie van het bedrijf maar 5% depositiereductie voor het verzuringsgevoelige gebied. In gebieden met nog hogere achtergrond of bij bedrijven nog verder van het gebied is de winst nog kleiner. Bekijk we dit voorbeeld op gemeentelijk niveau, dan zal de depositie in de gemeente in nog mindere mate afnemen.

Het alternatief: een emissiebeleid

Een emissiebeleid zou veel van bovengenoemde problemen kunnen omzeilen. Onder emissiebeleid wordt hier verstaan het reduceren van emissies aan de hand van gestelde emissieplafonds per gebied of per bedrijf en het monitoren van de emissies voor de bepaling van de voortgang van het beleid. Nadrukkelijk dient vooraf te worden gesteld dat een emissiebeleid nooit los kan worden gezien van depositiedoelstellingen of normen, vanwege de relatie tussen de depositie en de effecten. Wanneer een dergelijk beleid wordt geïmplementeerd en lokale emissie monitoring plaatsvindt, zal nog steeds landelijke monitoring nodig zijn om na te gaan of ook de depositiedoelstelling wordt gehaald. Dit kan echter niet gedecentraliseerd worden, maar blijft een taak van de Rijksoverheid.

Landelijk gezien zijn er reeds emissieplafonds afgesproken. Deze zijn gebaseerd op resultaten van onder meer het *Additioneel programma verzuringsonderzoek 2e fase* [Heij en Schneider, 1991]. In dit APV zijn kritische deposities afgeleid voor potentieel zuur en stikstof voor natuurgebieden. Uit deze kritische deposities zijn depositiedoelstellingen voor stikstof afgeleid. Uit de relatieve bijdrage van stikstof-oxiden en ammoniak aan de totale stikstofdepositie is een onderverdeling gemaakt voor de bijdrage van de twee componenten aan de stikstofdepositiedoelstelling. Voor ammoniak is er dus geen depositiedoelstelling. Het zou goed zijn om na te gaan of het mogelijk is deze alsnog af te leiden en aan de hand daarvan te bezien of de huidige landelijke emissieplafonds nog toereikend zijn. Er zal onderzocht moeten worden of de effecten van stikstofbelasting en blootstelling via stikstofoxiden of ammoniak van elkaar verschillen [Erisman et al., 1996]. Binnen het STOP is hier inmiddels al aandacht aan besteed. Er zijn verschillen gevonden tussen effecten van gereduceerd en geoxideerd stikstof, zowel de directe effecten alsook de effecten die via de bodem verlopen. Dit heeft zich nog niet vertaald in verschillende kritische depositiewaarden voor NO_y en NH_x . Vooralsnog kan de verdeling op basis van het aandeel in de totale stikstofdepositie gewoon worden aangehouden.

De landelijke emissiedoelstellingen worden op dit moment nader bekeken. In Europees kader worden landelijke emissieplafonds afgesproken als gevolg van 'gap-

closure'-berekeningen. In december 1999 hebben de ministers het *Multi-effect/multi-pollutant protocol* ondertekend. Hierin staat voor Nederland een NH₃-emissieplafond van 128 kton. Op dit moment vinden binnen de EU onderhandelingen plaats om deze plafonds in een *EU-richtlijn Emissieplafonds* op te nemen en zelfs nog verder aan te scherpen.

De volgende stappen zijn voor een emissiebeleid noodzakelijk.

Allereerst zal het huidige landelijk emissieplafond moeten worden getoetst aan de te formuleren depositiedoelstelling voor NH₃, om na te gaan of deze doelstelling wel gehaald kan worden. Dan zal blijken dat dit regionaal in een aantal gevallen niet zal lukken. Uit scenariostudies van het RIVM is al eerder duidelijk geworden dat in het jaar 2000 in 45% van de gevallen de totale depositie op 5×5 km²-schaal nog boven de doelstelling zal liggen, ondanks dat de doelstelling landelijk gemiddeld wel wordt gehaald. Om ook in deze kaartvierkanten de depositie op of onder de doelstelling te krijgen, is een eenmalige studie nodig waarbij uitgaande van de doelstelling voor de EHS, gedifferentieerd per natuurdoeltype, teruggerekend wordt naar emissieplafonds voor tevoren aan te wijzen gebieden (de intensieve gebieden over het algemeen). Er zijn verschillende opties mogelijk en er kan, al naar gelang de situatie in verschillende gebieden bekeken worden welke optie het meest wenselijk is. Deze emissieplafonds kunnen gelden voor gemeenten of voor 5×5 km²-kaartvierkanten. Voor gemeenten is praktischer omdat de verantwoordelijkheid om het plafond te halen dan bij een bestuursorgaan wordt gelegd. De gemeente kan dan zelf kiezen hoe zij het emissieplafond gaat bereiken. Wanneer dit is gerealiseerd, zullen er in het land nog situaties bestaan, binnen 5×5 km²-kaartvierkanten, waar de depositiedoelstelling wordt overschreden. Dit komt dan voornamelijk omdat er enkele bedrijven zijn die na de landelijk afgesproken emissiereductie en het halen van het gemeentelijk emissieplafond, nog een te grote bijdrage leveren aan de depositie op bepaalde nabij gelegen natuurgebieden. Het gaat dan om bedrijven die enkele tientallen meters van dergelijke gebieden afliggen. Met behulp van modelberekeningen zijn deze bedrijven te identificeren. Gezien de absoluut en relatief grote bijdragen zijn deze schattingen wel nauwkeurig genoeg. Voor deze bedrijven kunnen dan extra maatregelen worden genomen (bijvoorbeeld uitkopen of uitplaatsing naar gemeenten met ruimte binnen hun plafond).

Voordelen van een emissiebeleid zijn:

- Monitoren van emissies is makkelijker en nauwkeuriger dan van deposities en reducties zijn groter, dus meer motiverend. Wanneer de emissies worden bepaald volgens bepaalde richtlijnen zijn deze overal vergelijkbaar en gemakkelijk te handhaven.
- De gemeenten of bedrijven hebben het toetsen van maatregelen en ontwikkeling volledig zelf in de hand, omdat een emissiereductie direct doorwerkt in het naderbij komen van het emissieplafond, terwijl dit bij depositie minder zichtbaar is en sterk afhangt van wat er elders gebeurt.

- Binnen de gemeente is een grote mate van vrijheid bij het treffen van reductiemaatregelen. Er bestaat ongelijkheid tussen gemeenten op het punt van afspraken over plafonds en niet tussen boeren onderling, die net iets verder of minder ver van hetzelfde verzuringsgevoelig gebied boeren. De plafonds zijn tussen gemeenten onderhandelbaar
- Binnen de milieugebruiksruimte (plafonds) is er sprake van een vrij invulbare emissieruimte, wat een stimulans biedt voor het invoeren van verhandelbare emissierechten, of, andersom, verhandelbare emissierechten zijn alleen mogelijk bij het bestaan van emissieplafonds.
- De rolverdeling tussen Rijksoverheid en lokale overheid is eenduidiger. Er worden eenmalig afspraken gemaakt over plafonds, waar een mate van vrijheid in onderhandelen op rust gedurende de optimalisatie voor het opstellen van de plafonds.
- Gewaarborgd is, naar de huidige stand der kennis, dat de depositiedoelstelling overal in Nederland wordt gehaald als de emissieplafonds worden gehaald, voor dat deel althans waarvoor Nederland zelf verantwoordelijk is.
- Een groter belang toekennen aan de monitoring van de emissies van ammoniak kan ertoe leiden dat deze informatie beter en op gestandaardiseerde wijze wordt verzameld. Dit kan dan ook ten goede komen aan het verkleinen van de onzekerheden, zowel op regionale als op nationale schaal. Hierbij zou aansluiting kunnen worden gezocht bij het MINAS.
- Een emissiebeleid geeft, voor wat ammoniak betreft, duidelijkheid over de milieugebruiksruimte.

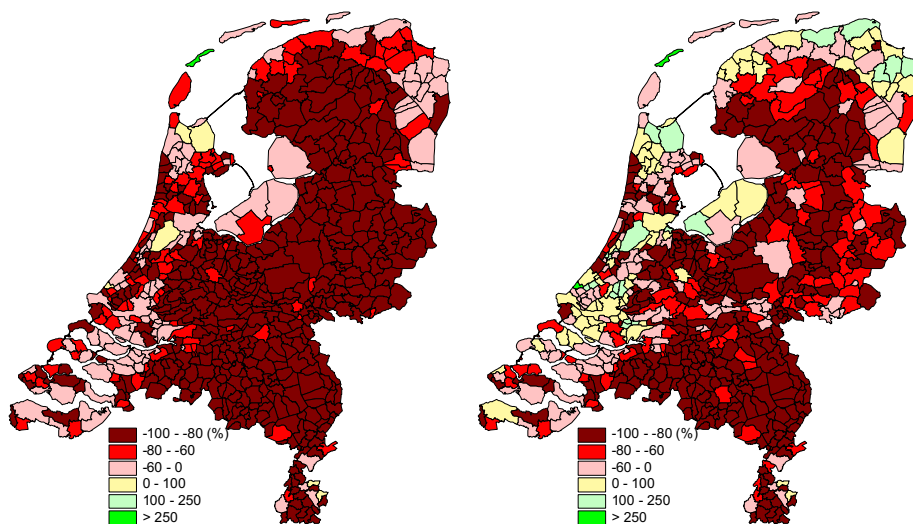
In de volgende paragraaf worden emissieplafonds voor ammoniak afgeleid en de mogelijkheden aangegeven.

Emissieplafonds voor Nederlandse gemeenten

Reeds in 1979 werd in de Verenigde Staten het 'bubbleconcept' geïntroduceerd, in Nederland later besproken als 'stolpconcept'. Aan een groep van emissies in een gebied wordt daarbij een plafond toegekend waarbeneden de totale emissie moet blijven, wil aan vooraf gestelde eisen met betrekking tot de milieukwaliteit worden voldaan. Het later geïntroduceerde concept 'milieugebruiksruimte' sluit bij dit stolpconcept aan. Eén van de belangrijkste voordelen van het concept is de mogelijkheid de complexiteit van effectgericht milieubeleid terug te dringen. Ten behoeve van de ammoniakproblematiek in het ROM-gebied Zuidoost-Friesland werd daarom dit concept toegepast om vanuit effectgerichte milieukwaliteitsdoelstellingen (ecologische draagkracht uitgedrukt in kritische depositiewaarden) zo direct mogelijk toelaatbare emissieplafonds af te leiden. In een pilot-studie werd een methode ontwikkeld waarbij vanuit gedifferentieerde kritische stikstofdepositiewaarden een emissie-plafond voor ammoniak voor het gebied werd berekend door middel van optimalisatie van de emissies [Erisman en van Egmond, 1996].

Inmiddels is deze methode verder uitgewerkt en toegepast op Nederlandse schaal [Erisman et al., 1996]. De gedachte erachter is dat er emissieplafonds voor ammoni-

ak worden ingesteld, bijvoorbeeld op gemeentelijke schaal, aan de hand van de doelstellingen voor natuur in Nederland. Deze doelstellingen zijn gebaseerd op de kritische stikstofdepositiewaarden die zijn afgeleid voor alle natuurdoeltypen uit de *Ecologische hoofdstructuur* (EHS). Wanneer nu volledige bescherming aan alle (geplande) natuurdoeltypen in de EHS geboden zou moeten worden, blijken de gemeentelijke emissieplafonds zeer laag uit te vallen. Figuur 8.1A geeft de betreffende emissieplafonds uitgedrukt in emissiereductiepercentages ten opzichte van 1995. De emissie moet in de meeste gebieden in Nederland meer dan 80% terug. Dit betekent een behoorlijke aanslag op de landbouw in Nederland. Er zullen dus beslissingen omtrent de invulling, het ambitieniveau of het beschermingsniveau binnen de EHS moeten worden gemaakt. Wanneer de huidige natuur volledig zou moeten worden beschermd – behalve de zeer gevoelige systemen met slechts een klein oppervlak, zoals de vennen en heischraallanden – en de EHS zou worden ingevuld met bos in plaats van gevoeliger ecosystemen, is het beeld al veel rooskleuriger (zie figuur 8.1 B). Er blijkt dan zelfs ruimte voor (verplaatsing van) emissie te zijn en de reducties zijn minder groot dan bij volledige bescherming en invulling van de EHS. Op deze manier kan direct zichtbaar worden gemaakt hoe bepaalde keuzen en de daaruit voortvloeiende ruimtelijke herindelingen een oplossing bieden voor het spanningsveld tussen de landbouw en de natuur voor wat betreft de ammoniakproblematiek.



Figuur 8.1 Reductie van de ammoniakemissie t.o.v. 1995 voor twee scenario's
A. basisscenario: natuur volledig beschermd,
B. natuurdoelstelling: bosbescherming
[Erisman et al., 1996]

Optimalisatie van de verdeling van ammoniakemissies

Zoals uit de voorgaande paragraaf blijkt is het belangrijk om keuzen te maken over de bescherming van de natuurgebieden in Nederland. Bij volledige bescherming van alle gebieden in de EHS moet de emissie in Nederland met meer dan 80% worden gereduceerd. Dit is technisch en economisch niet haalbaar, nu niet en niet in de nabije toekomst. Daarom moet gekozen worden wat wel en wat niet te beschermen, of men moet het niveau van bescherming niet op 100% uitsluiting van mogelijke effecten stellen, maar laten zakken naar een lager niveau. Een andere conclusie die uit de voorgaande paragraaf kan worden getrokken is dat bij bepaalde keuzen ruimte ontstaat voor emissie in gebieden die nu 'relatief schoon' zijn. Dit betekent dat er emissies van intensieve zwaar belaste regio's zouden kunnen worden verplaatst naar de schone gebieden. Indien dit gepaard zou gaan met toepassing van de nieuwste technieken op het gebied van emissiebestrijding en bepaalde andere randvoorwaarden (bijvoorbeeld grondgebondenheid, diervriendelijkheid en dergelijke) zou verplaatsing een bijdrage kunnen leveren aan het ontlasten van de druk op de natuurgebieden.

Deze conclusies vormen het startpunt voor de uitwerking van enkele perspectieven voor overbrugging van dit gat, zoals verkend in een aantal studies: [Erisman et al., 1996a], [Erisman et al., 1996b], [Erisman et al., 1997]. Het gaat hierbij om het berekenen van optimale emissieverdelingen binnen Nederland uitgaande van bepaalde keuzen voor de kwaliteit en kwantiteit van de natuur in ons land.

Voor de berekeningen, beschreven in de betreffende studies, werd uitgegaan van de huidige natuur en volledige invulling van de EHS, waarbij de laagste waarde uit het gebied van kritische waarden uit tabel 5.1 is gehanteerd. Vervolgens werd nagegaan of en, zo ja, hoeveel meer geëmitteerd mag worden indien voor alle natuurdoeltypen wordt uitgegaan van de kritische depositiewaarden bij toepassing van effectgerichte maatregelen (EGM). Dezelfde berekeningen werden vervolgens uitgevoerd voor een zogenoemde hot-spot-kaart en voor een hot-spot-kaart met kritische depositiewaarden met EGM. Onder 'hot spots' worden de natuurgebieden verstaan waaraan nationaal en internationaal om verschillende redenen grote waarde wordt gehecht. Naast deze varianten werden ook scenario's ontwikkeld, uitgaande van verschillende keuzen omtrent het gebruik en de waarde van natuurgebieden en het daaraan gerelateerde beschermingsniveau. Voor de ontwikkeling van deze scenario's werd Nederland verdeeld in negen gebieden, elk met een eigen karakter voor wat betreft functie, milieu- en natuurconditie of landbouwbezetting.

Tabel 8.1 geeft een overzicht van de berekende landelijke emissie en emissiereductie t.o.v. 1995 in Nederland voor de basisvarianten (EHS en hot spots) en voor de verschillende scenario's. Duidelijk is dat er steeds meer mag worden geëmitteerd naarmate er minder ambitieuze natuurdoelstellingen worden gehanteerd. De introductie van effectgerichte maatregelen in de natuurgebieden levert zo'n 10–15% extra emissieruimte op in Nederland. Hierbij zijn voor alle gebieden in de regio's waar effectgerichte maatregelen worden geïntroduceerd de kritische waarden op die met

EGM gezet, die, behalve voor bos, een factor 2 hoger zijn dan de laagste kritische waarde. Wanneer alleen voor de hot spots biodiversiteit in Nederland wordt gekozen levert dit 11% meer emissieruimte op ten opzichte van de basis. De winst is beperkt door de verdeling van de hot spots over Nederland. De hot-spot-natuurgebieden liggen in de buurt van de gebieden met hoge emissies. De stap van hot spots naar compensatie levert relatief weinig op, omdat in die gebieden waar emissieruimte bestaat, zoals in Zeeland, deze bij compensatie wordt beperkt door het uitbreiden van natuurgebieden aan de oostkant van het gebied, waardoor het toelaatbare depositieniveau kritischer wordt.

Tabel 8.1 Landelijke emissieplafond, emissiereductie t.o.v. 1995 en depositie voor de verschillende scenario's

Optimalisatiescenario	Totale emissie (kton)	Emissiereductie t.o.v. 1995 (%)
1995	144	0
1. EHS*, laagste kritische waarde (basis)	54	61
2. EHS*, beheer	60	57
3. Hot spot, laagste kritische waarde	71	49
4. Hot spot, beheer	80	43
5. Compensatie, laagste kritische waarde	72	48
6. Compensatie, beheer	77	38
7. Sub-optimaal beheerde natuur	56	60
8. Intensief beheerde natuur	78	44
9. Parklandschap	119	15

*huidige natuur- en natuurontwikkelingsgebieden

Wanneer gebiedsgerichte keuzen worden gemaakt betreffende de functie van natuurgebieden en de bijbehorende beschermingswaarde waarbij een verschuiving van landbouwactiviteiten wordt geïntroduceerd, kan dit emissieruimte opleveren. Wat uit de verschillende berekeningen naar voren komt is dat bij een verdergaande ruimtelijke scheiding van natuur en landbouw en het tegelijkertijd wat terugschroeven van natuurdoelstellingen in en nabij intensieve veehouderijgebieden de benodigde emissiereductie beperkt kan blijven. Ter illustratie hiervan is in het *Parklandschapscenario* in beeld gebracht welke emissiereductie nodig is bij een verschuiving van natuur naar Noord-Nederland (Groningen, Friesland, Drente) en een bescherming van uitsluitend bosvitaliteit in de Veluwe en Overijssel. De totale emissie in Nederland hoeft dan maar 15% ten opzichte van die in 1995 te worden gereduceerd. Wanneer in de Randstad, Noord-Brabant, Noord-Limburg en de Flevoen-Noordoostpolder wordt gekozen voor behoud van de bosvitaliteit (gebruiksnatuur), en in de overige gebieden, behalve Noord-Nederland, voor natuurbeheer, moet de emissie met 44% worden gereduceerd.

De ruimtelijke verdeling van de emissiereducties geeft aan dat er ruimte ontstaat voor uitbreiding van emissies ten opzichte van de situatie in 1995 bij de verschillen-

de scenario's. Deze ruimte kan worden gebruikt voor verplaatsing van emissies uit gebieden waar forse reducties moeten worden doorgevoerd. Wanneer bij de optimalisatie wordt uitgegaan van de emissies van het 2020*-scenario uit *Milieuverkenningen-4* van het RIVM blijkt dat realisatie van de EHS mogelijk is wanneer ca. 14 kton van de in totaal 50 kton NH₃-emissie door verplaatsing wordt herverdeeld.

Beperkingen en mogelijkheden

Door in de verkenningen uit te gaan van de laagste kritische waarde wordt de 'strengste natuurbeschermings-waarde' genomen. Dit is gedaan om in de verschillende varianten de uiterste grens aan te geven, te weten volledige bescherming. Bij de verschillende scenario's die uitgaan van hogere kritische waarden wordt inzichtelijk gemaakt wat de invloed is van verruiming ervan. De natuurlijke variatie binnen vegetatietypen en de wetenschappelijke onzekerheid omtrent de kritische waarden levert ook een range in emissieruimte, waardoor de benodigde reducties kunnen meevallen.

Door als uitgangspunt de kritische waarden te kiezen is de variatie en de onzekerheid erin een belangrijk aspect. De gebruikte waarden reflecteren de huidige stand der kennis. Inmiddels is het *Stikstofonderzoekprogramma* (STOP) afgerond [Erisman et al., 1999], waarin door verschillende instituten en universiteiten onderzoek is uitgevoerd om de onzekerheden in de kritische waarden te verkleinen.

De berekeningen hebben alleen betrekking op de bescherming van terrestrische systemen (vegetatie) tegen ammoniakdepositie uit de lucht. Andere bedreigende factoren als de zwaveldepositie, overige stikstofdepositie, verdroging enzovoort worden niet meegenomen. Alleen bij optimalisatie van de ammoniakemissie aan de hand van keuzen zijn andere factoren in de beschouwing betrokken wanneer gekozen is voor bepaalde functies afhankelijk van milieuecondities.

Er is uitgegaan van de relatieve verdeling van gereduceerde en geoxideerde stikstofverbindingen en van de relatieve binnen- en buitenlandbijdrage aan de depositie. Bij de verschillende oplossingsrichtingen wordt er dan ook expliciet vanuit gegaan dat, om geen overschrijding van de kritische stikstofdepositie te krijgen, het NO_y-aandeel en het buitenlandse aandeel in de depositie evenredig teruggaan. Wanneer dit niet het geval is wordt de kritische stikstofdepositie navenant meer overschreden.

Bij de oplossingsrichtingen worden achtereenvolgens bepaalde keuzen gemaakt voor beschermingniveaus van natuur en de functietoedeling in het landelijk gebied ten aanzien van landbouw en natuur. De consequenties van het schuiven van functies in het landelijk gebied worden in deze studie niet in beeld gebracht. Onduidelijk blijft welke natuur (kwantiteit/kwaliteit) we opgeven, wat de mogelijkheden zijn voor realisatie van natuurdoelstellingen elders en welke financieel-economische en maatschappelijke gevolgen dit met zich meebrengt. De gemaakte keuzen moeten dan ook slechts als indicatie worden beschouwd, met als doel te onderzoeken wat de mogelijkheden zijn om het gat tussen de landbouw (ammoniak) en de natuur te verkleinen.

Op dit moment zijn de kosten die gemaakt moeten worden bij de verschillende scenario's niet in te schatten. Wat hierbij onder andere een rol speelt is het feit dat

het verlagen van het ambitieniveau voor de natuur moeilijk, zo niet onmogelijk in geld is uit te drukken.

De vraag kan worden gesteld of de beschikbare gelden ten behoeve van OBN/EGM niet beter kunnen worden ingezet voor het bewerkstelligen van emissiereducties. OBN/EGM is toch 'slechts' een tijdelijk hulpmiddel waarbij de natuur door gebruikmaking van noodmaatregelen wordt beschermd, totdat de milieucondities zijn verbeterd. Dit terwijl de kosten die gemaakt worden aan de landbouwkant ten behoeve van emissiereducties structurele verbetering van de situatie oplevert.

Wanneer de ruimtelijke verdeling behouden blijft, zal naast vergaande emissiereducties een verlaging van het ambitieniveau ten aanzien van de natuurdoelstelling noodzakelijk zijn. De keuze van de natuurdoelstellingen om te komen tot scenario's voor de optimalisatieberekeningen zijn zeer belangrijk. De hier gemaakte keuzen zijn slechts bedoeld om te laten zien wat voor mogelijkheden er zijn om het grote spanningsveld tussen landbouw (ammoniak) en natuur te verkleinen. De keuzen zijn zoveel mogelijk afgestemd op de discussie rond de ruimtelijke indeling van Nederland in 2030. Het verdient aanbeveling om de keuzen beter te onderbouwen en de maatschappelijke acceptatie ervan te toetsen in een nadere uitwerking van dergelijke oplossingsrichtingen.

Indien wordt gezocht naar een andere functieverdeling van het landelijk gebied en landbouw en natuur ruimtelijk worden ontkoppeld lijkt de spanning tussen landbouw en natuur oplosbaar. Dit komt omdat naast emissiereducties de ruimtelijke ligging van natuurgebieden en (intensieve) landbouwgebieden ten opzichte van elkaar wordt gewijzigd. Het spanningsveld kan voor een groot gedeelte worden weggenomen door de afstand tussen de twee zo groot mogelijk te maken. Desondanks zal toch de totale emissie nog terug moeten, maar in veel mindere mate dan bij handhaving van de ruimtelijke structuur. Bij een andere ruimtelijke verdeling van de ammoniakemissies zouden alle gebieden voldoende beschermd zijn, zonder extra maatregelen als EGM en gebiedsgerichte maatregelen. Bronnen zouden dan wel verplaatst moeten worden naar Zeeland, West-Nederland en de Flevopolder. Daarbij moet ervoor worden gewaakt dat die verplaatsingen weer nieuwe problemen veroorzaken of bestaande versterken, zoals de hoeveelheid nitraat in het grondwater, fijn stof of N_2O in de lucht of de belasting van de natuur in het buitenland.

Totaal stikstofbeleid

Recentelijk is duidelijk geworden dat het niet zinvol is om het mest- en ammoniakbeleid los te zien van de totale stikstofproblematiek. Door de accumulatie van stikstof in het milieu wordt het optimale stikstof niveau overschreden, hetgeen tot ongewenste effecten leidt. Een integraal bestrijdingsbeleid is nodig. Een nadere beschouwing van de stikstofproblematiek toont aan dat er een groot verschil bestaat tussen het terugdringen van de emissie van reactief stikstof naar het milieu en het terugdringen van de totale hoeveelheid geproduceerd reactief stikstof. Maatregelen die alleen zijn gericht op het terugdringen van de emissie zien de kern van het probleem over het hoofd. De overmaat aan reactief stikstof in Nederland maakt het

noodzakelijk dat dit als uitgangspunt voor beleid wordt genomen. De regionale verschillen in belasting zijn zeer groot, vooral door de concentratie van de landbouw in sommige delen van het land. Daarnaast is ook de natuur in Nederland niet homogeen verdeeld, hetgeen leidt tot grote regionale verschillen in gevoeligheid voor stikstofbelasting. Waar tot voor kort de milieudoelen vaak voor heel Nederland werden vastgesteld, leidt het voorgaande tot de conclusie dat er regionale doelen gesteld zouden moeten worden, die rekening houden, onder meer, met de huidige belasting en de te bereiken milieu- en natuurdoelen.

Het huidige beleid voor stikstof heeft tot dusver niet de reducties bewerkstelligd die het beoogd had op het gebied van stikstofemissies. Verder is het zo dat op sommige plaatsen ook ongewenste neveneffecten optreden. Voorbeelden hiervan zijn extra nitraatuitspoeling als gevolg van mestinjectie, extra broeikasgasemissies als gevolg van mestopslag en emissies van N_2O door toepassing van de driewegkatalysator bij auto's. In principe is het mogelijk om de kritische limieten voor verschillende effecten terug te rekenen tot plafonds voor reactief stikstof verdeeld over regio's in het land. De definitie van stikstofplafond is *de maximale hoeveelheid reactief stikstof die in een regio in het milieu mag komen zonder dat dit leidt tot overschrijding van kritische limieten of daaruit afgeleide doelstellingen binnen of buiten deze regio*. Het realiseren van zulke regionale stikstofplafonds zou de garantie geven dat op verschillende gebieden de doelen gehaald zouden worden, zoals de nitraatrichtlijn, de kritische stikstofdepositiewaarden voor de natuur, reductie in fijn stof, ozon en N_2O -emissies.

Dit zou een basis kunnen zijn om de verschillende beleidsthema's rond de stikstofproblematiek te koppelen. Deze basis kan vertaald worden in stikstofplafonds per gebied in Nederland, die gerelateerd zijn aan kritische limieten (of daarvan afgeleide doelstellingen) voortvloeiend uit thema's zoals verzuring, vermesting, klimaatverandering en fijn stof. De stikstofplafonds zorgen expliciet voor het realiseren van alle (stikstofgerelateerde) doelen in deze thema's omdat ze teruggerekend zijn vanuit de kritische limieten binnen de thema's. Hiermee leggen zij een basis voor een integraal beleid. De plafonds zouden als toetsingskader kunnen dienen voor het sturen van nieuwe ontwikkelingen. Hierbij worden maatregelen getoetst aan de realisatie van de plafonds en dus aan de effectiviteit in termen van integratie. Een andere mogelijkheid is dat de plafonds een wettelijke status zouden krijgen en daarmee een beleidsinstrument vormen voor de regulering van de stikstofproblematiek. Op dit moment is de wetenschappelijke kennis en het instrumentarium om tot stikstofplafonds te komen niet toereikend om een dergelijke aanbeveling te doen. De specifieke invulling van stikstofplafonds zal het nodige aan onderzoek vergen: wat kan regionaal worden uitgewerkt en wat moet als landelijke randvoorwaarden worden opgelegd. Een mogelijke optie zou kunnen zijn om te starten met stikstofplafonds in de landbouw gebaseerd op kritische limieten voor nitraatuitspoeling en stikstofbelasting voor natuur, met MINAS als regulerend instrument op bedrijfsniveau en op gebiedsniveau. MINAS zou dan wel uitgebreid moeten worden met N-binding door gewassen en de netto-mineralisatie om het totale stikstofbudget in de landbouw in beeld te

brengen. Er zou bekeken moeten worden of ook andere componenten ‘meegenomen’ kunnen worden zodat van een totaal geïntegreerd milieubeleid sprake kan zijn.

Het voordeel van stikstofplafonds is dat ze voor de lange termijn duidelijk maken wat gerealiseerd moet worden om uiteindelijk de doelen te halen. In tussenfasen kunnen intermediaire doelen worden afgeleid, bijvoorbeeld op basis van tussendoelen voor natuur, grond- en oppervlaktewater. Verder maakt het een systeem van afwegingen mogelijk op regionale schaal binnen de plafonds, zoals keuzen voor landschapsbehoud in ruil voor industriële maatregelen.

De maatregelen noodzakelijk voor het realiseren van stikstofplafonds moeten worden gezocht in de vermindering van de vorming van reactief stikstof, verplaatsing ervan van overschot- naar tekortgebieden en/of de verwerking van reactief stikstof voordat het in het milieu terechtkomt. Een voor de handliggende maatregel is het verbeteren van de efficiency op bedrijfsniveau. Het verbeteren van de stikstofbenutting door gras en vee, als gevolg van een verbetering van het bodemleven en de organische fractie in de bodem heeft bewezen te kunnen leiden tot een aanzienlijke reductie in het gebruik en emissie van reactief stikstof (zie ook hoofdstuk 5). Vooral het kunstmestgebruik kan dan aanzienlijk verminderen. In het verkeer en in de huishoudelijke energievoorziening kunnen brandstofcellen in de toekomst de NO_x-emissies sterk terugdringen. Bovengenoemde maatregelen zijn niet nieuw, maar het moet wel duidelijk zijn in een situatie met een overmaat aan reactief stikstof dat maatregelen die niet leiden tot vermindering van de hoeveelheid reactief stikstof in een regio minder goede maatregelen zijn om de doelstellingen te halen. Maatregelen dienen hierop dus te worden getoetst.

Slotbeschouwing

Nederland heeft een cultuurlandschap, wij kennen geen onontgonnen gebieden meer. De oude ‘woeste gronden’ zijn al lang geleden beplant met bos of bemest en omgezet in landbouwgrond. Wat wij nu als natuur bestempelen is ooit door mensenhanden aangelegd. Maar die wetenschap maakt de vraag hoe we met deze ‘natuur’ moeten omgaan niet gemakkelijker te beantwoorden. Is bescherming geboden door prehistorische verontreinigingsniveaus na te streven of kunnen we naar hartelust doortuinieren? Geen van beide natuurlijk. In dit boek is kennis bijeengebracht, ook historische, die kan helpen een haalbaar compromis te vinden. Het spanningsveld tussen natuur en ammoniak uit landbouw en veeteelt is zo groot dat concessies onafwendbaar zijn. Of de natuurdoelstellingen moeten worden verlaagd, of het mes moet in de (intensieve) veehouderij, of beide.

Het is duidelijk dat er zich teveel NH_3 in de atmosfeer bevindt. De vraag is welke effecten op de ecosystemen nog acceptabel zijn. Als ‘veranderingen in biodiversiteit’ als criterium wordt aangehouden, zullen emissies verder teruggedrongen moeten worden dan wanneer het criterium een bepaalde mate van ‘bodemverzuring en nitrauitspoeling’ of ‘optimale groei’ mag zijn. De keuze van het criterium legt de milieugebruiksruimte vast, en daarmee de toelaatbare emissies. De discussie zal moeten gaan over welk criterium waar moet worden toegepast. Het onderzoek zal de komende jaren gericht moeten zijn op het toepasbaar maken van kritische depositiewaarden voor de verschillende typen natuurdoelstellingen en het verbeteren van lokale emissie- en depositieschattingen van reactief stikstof (dat is alle (gebonden) stikstof behalve N_2), om een goede afweging te kunnen maken waar en hoe de meest effectieve maatregelen tegen zo laag mogelijke kosten kunnen worden ingezet.

De problematiek kan ook via twee andere vragen worden benaderd: wat is duurzame landbouw en kan de voedselbehoefte in ons land met zijn enorme bevolkingstoename en beperkte ruimte wel met duurzame landbouw – en al dan niet met inzet van genetische manipulatie – worden gedekt? De eerste vraag is gemakkelijk te beantwoorden. Het nastreven van gesloten nutriëntenkringlopen is in feite wat duurzame landbouw zou moeten inhouden. Het voedsel moet daar geproduceerd worden waar de nutriënten zijn, de efficiëntie van nutriëntengebruik moet optimaal zijn en het deel ongebruikte nutriënten moet worden hergebruikt. Het antwoord op de tweede vraag is waar alles om draait. Hieronder een persoonlijke visie op de ammoniak- en stikstofproblematiek in Nederland en mogelijkheden voor oplossingen.

Probleem

Tot een halve eeuw geleden was veel van de agrarische vervuiling van voorbijgaande aard. De meststoffengift lag naar onze huidige maatstaven laag. Bovendien was de efficiëntie van de bemesting hoog. In feite was er sprake van een sterk geperfectioneerde kringloop voor meststoffen. Tot de industriële revolutie zijn er maar weinig meststoffen weggelekt naar het grondwater, zoals afgeleid kan worden uit analyses van het diepe grondwater.

Van oudsher was de beschikbare hoeveelheid reactief stikstof limiterend voor de groei van gewassen. Om de productie van gewassen te vergroten is men kunstmest gaan maken en dieren gaan fokken voor de mest. Zo kon een tekort aan reactief stikstof relatief snel veranderen in een overmaat. De groei van de bio-industrie heeft hier sterk aan bijgedragen. Energetisch gezien is het produceren van vlees een slechte keus: productie van plantaardig voedsel is enkele malen rendabeler. Bij de productie van vlees ontstaat bovendien nog een grote hoeveelheid afval, namelijk mest. Helaas is onze cultuur momenteel ingesteld op de consumptie van vlees in plaats van hoogwaardig plantaardig voedsel. Overigens bestaat er, afgezien van de verstoorde ecologische balansen, over het algemeen geen grote zorg over de voedselvoorziening, ondanks de sterke bevolkingsgroei van de laatste decennia en het niet verder beschikbaar komen van landbouwgronden. Door technologische verbeteringen, het kweken van nieuwe rassen, verbeterde nutriënten, watervoorziening en ziektebestrijding is de productie sterk toegenomen [Fresco, 1998].

De overheidsbemoeienis met de landbouw is altijd groot geweest en is dat nog steeds. Ging het tot eind jaren 1970 nog om uitsluitend stimuleren, ondertussen remt de overheid op veel onderdelen af. Niet alleen de Rijksoverheid speelt een grote rol in de landbouwontwikkelingen, ook de invloed van de EU wordt steeds belangrijker.

Dan de rol van NH_3 zelf. Ammoniak heeft een vermestende werking in oppervlaktewater en natuurgebieden en kan bijdragen aan nitraatbelasting van het grondwater. Door zijn basische werking neutraliseert het zure gassen en deeltjes waardoor de stikstof verder weg wordt getransporteerd. Eenmaal gedeponeerd kunnen deze deeltjes alsnog bijdragen tot verzuring door hun deelname aan bepaalde bodemprocessen. De deeltjes die gevormd zijn kunnen bijdragen aan de fijn-stof-blootstelling van mensen, die de gezondheid nadelig beïnvloedt. De deeltjes spelen ook een rol in de klimaatproblematiek omdat ze directe en indirecte invloed hebben op de stralingsbalans van onze planeet. Verder vormt ammoniak bij hoge concentraties een acuut gevaar voor de menselijke gezondheid. En in situaties waarin een grote overmaat aan reactief stikstof aanwezig is in het milieu, zoals in Nederland, kan een molecuul NH_3 een cascade van effecten veroorzaken. Aangezien dit voor elk molecuul reactief stikstof geldt en het uiteindelijk niet uitmaakt in welke vorm de stikstof in de cascade is terechtgekomen, is de stikstofproblematiek terug te voeren op het probleem van vorming of import van reactief stikstof. Maatregelen moeten dan ook gericht zijn op vermindering van de vorming van reactief stikstof, verplaatsing ervan van overschot- naar tekortgebieden en/of op de verwerking van reactief stikstof voordat het in het milieu terechtkomt.

Zoals dit boek laat zien zijn de huidige ingezette technische maatregelen minder effectief dan wordt aangenomen: er bestaat een ammoniakgat. Daarom zijn ook de forse investeringen, gedaan om de maatregelen uit te voeren, minder effectief dan oorspronkelijk aangenomen. Dit is natuurlijk een trieste conclusie. De oorzaak ligt niet alleen in de efficiëntie van de techniek zelf of in de wijze van toepassing in het veld, maar komt ook voort uit getroffen maatregelen die juist emissieverhogend kunnen werken, zoals mestverplaatsing naar niet-concentratiegebieden en het instellen van een verbod op het uitrijden van mest in de winter.

Het is zeer waarschijnlijk dat de huidige maatregelen falen omdat deze er te veel voor zorgen dat de ammoniakstikstof in de mest blijft totdat deze in de grond gebracht is, en te weinig bewerkstelligen dat het ammoniak in onschadelijke atmosferisch stikstof wordt omgezet of vastgelegd in een vorm waarin het niet meer kan vervluchtigen. Het ammoniak in de mest houden betekent dat de potentieel emitteerbare ammoniakpoel blijft bestaan. Ook door het onderwerken van mest blijft deze poel grotendeels bestaan in een situatie van overbemesting. De emissie wordt dan dus alleen vertraagd en niet voorkomen. Door diffusie kan het ammoniak alsnog, zij het veel langzamer, emitteren. Of het zal, als de planten het ammoniak opnemen, via de huidmondjes weer gedeeltelijk in de atmosfeer terechtkomen, dan wel later wanneer de plant vergaat. In 1 kilogram rundveemest zit een hoeveelheid ammoniak opgelost van 300 milligram. Dit is dus de maximale potentiële emissie. Wanneer geen maatregelen zijn getroffen – gewone stal en gewoon bovengronds aanwenden, zoals vroeger – emitteert ongeveer 10%, ofwel 30 mg ammoniak uit deze ene kilo mest. De overige 270 milligram blijft als potentiële bron aanwezig. Een deel hiervan wordt vastgelegd in de bodem en in het plantenmateriaal, een ander deel spoelt als nitraat uit naar het grondwater na nitrificatie in de bodem, of het wordt geëmitteerd als NO_x of N_2O wanneer het in de bodem wordt gedenitrificeerd. Wanneer dezelfde kilogram mest in een Groen Label stal wordt geproduceerd, afgedekt opgeslagen en met een zodebemester ondergewerkt op grasland, dan wordt de totale emissie zo 70–80% teruggebracht tot 5–10 mg. De potentiële ammoniakbron in de grond bedraagt nu 290 mg in plaats van 270. Maar die 20 mg die nu niet in de lucht zit komt daar voor een significant gedeelte toch wel in terecht. Doordat er meer potentieel emitteerbare ammoniak in de bodem wordt gebracht zal er op termijn ook meer uit de grond kunnen emitteren. Dit proces wordt nog gestimuleerd door de lage luchtconcentratie die het – gewenste – gevolg is van de maatregelen. (Als de evenwichtsconcentratie afneemt wordt de flux groter, zie hoofdstuk 6). Deze processen hebben plaats wanneer er een teveel aan reactief stikstof aan de bodem wordt toegevoegd waardoor het gewas niet profiteert van de extra stikstof die wordt toegevoegd.

Gevolgen voor het beleid

Het ammoniakbeleid is erop gericht de emissie van iedere afzonderlijke bron te reduceren en de grootste winst te behalen door de mest emissiearm aan te wenden daar waar het voor de gewasgroei gebruikt zou kunnen worden. De emissiearme mesttoediening is echter pas volledig effectief wanneer de som van de stikstofgift via dierlijke mest (met meer ammoniakstikstof als gevolg van langere opslagduur, afgedekte mestopslag en emissiearme toediening) en kunstmest zo exact mogelijk is afgestemd op de gewasbehoefte. Verder is aangetoond dat in de rundveehouderij de stikstof-efficiëntie fors omhoog kan door de N-kringloop tussen dier, mest en gras te optimaliseren en te zorgen dat er weinig ongebruikte eiwitten worden geproduceerd (zie hoofdstuk 6). Deze inzichten hebben consequenties voor de extrapolaties van het beleid naar de toekomst. Hoewel de bediscussieerde hypothesen nader onderzocht en gekwantificeerd zullen moeten worden, mag worden aangenomen dat bij een ongewijzigde situatie de emissiereducties in 2010 lager zullen uitvallen dan

bijvoorbeeld in de Nationale Milieuverkenningen-4 door RIVM is becijferd, tenzij extra maatregelen worden genomen. Zowel nader onderzoek als extra maatregelen zijn noodzakelijk. Nader onderzoek betreft vooral het bepalen van emissies na aanwending, het kwantificeren van de afwijking tussen praktijk en onderzoek, het analyseren van de manier waarop emissiearme technieken in de praktijk worden gebruikt en het aanreiken van handvatten voor verbetering van het gebruik. Daarnaast zou het, voor toekomstige maatregelen, goed zijn om de stikstofcyclus in zijn geheel te beschouwen, waarbij verliezen worden afgestemd op de behoefte aan en de input van stikstof, en de N-efficiëntie dus sterk geoptimaliseerd wordt. Sinds 1998 zijn maximale verliesnormen voor stikstof ingevoerd om de nitraatuitspoeling te bestrijden. Dit zijn effectieve maatregelen om ook de ammoniakemissie te reduceren, tenminste als de uitspoeling door verlaging van de stikstofgiften wordt bestreden. De normen kunnen worden aangepast en aangescherpt tot verliesnormen per grond-gewas-combinatie. Een verdergaande waardering van het nutriëntengehalte (met name stikstof) van dierlijke mest en een toenemende bewustwording van de economische waarde ervan moet leiden tot een betere afstemming van stikstofgift op gewasbehoefte en op een verbeterde stikstofefficiëntie van het gehele systeem (inclusief bodemleven, nuttig eiwitgebruik en dergelijke). Het is daarbij niet ondenkbaar dat het milieutechnisch optimum lager ligt dan het bedrijfseconomisch optimum. In Nederland is kunstmest verantwoordelijk voor ongeveer 40% van de stikstofgift. Dit aandeel kan fors worden teruggebracht.

Andere mogelijkheden voor de reductie van ammoniakemissies zouden gericht moeten zijn op het omzetten van NH_4 in de mest in de stal (verwerking) en/of op het afgassen van NH_3 en CH_4 om te verwerken of te gebruiken voor energieproductie. Zulke opties hebben potentie wanneer ze zijn toegesneden op individuele eisen en mogelijkheden en zijn afgestemd op de markt. Voorbeelden van mogelijkheden zijn het scheiden van feces en urine bij melkkoeien, waarbij de fosfaatvrije feces gebruikt wordt voor bemesting van bouwland en de stikstof(NH_4)-rijke urine voor bemesting van grasland. Ook varkensmest kan gescheiden in urine en vaste fase worden opgevangen. De urine kan in de industrie gebruikt worden, terwijl de feces voor energieproductie kunnen dienen. Verschillende van deze opties worden nu onderzocht. Een mogelijk andere technische maatregel is het omzetten van ammoniak in oplossing in atmosferisch stikstof door de inzet van bacteriën. In aanmerking komt *Brocadia anammoxidans* die thans door de TU Delft wordt bestudeerd.

Het treffen van harde maatregelen ligt politiek gevoelig. Allereerst is de landbouw en de bio-industrie een economisch belangrijke sector, voortgekomen uit een primaire menselijke behoefte: voldoende voedsel. Een grote politieke partij heeft de sector jarenlang door dik en dun gesteund. Het gaat om veel kleine, individuele bedrijven met eigen karakter en eigen (lokale) problematiek. Voor elk bedrijf moet een technische of sociaal acceptabele oplossing worden gevonden. Op een enkele uitzondering na levert zo'n klein bedrijf op zichzelf geen milieuproblemen op. Maar de som van al die kleine bronnetjes en erin gehuisveste dieren doet dat inmiddels wel. Maatregelen aan één broncategorie hebben invloed op de emissie uit andere catego-

rieën. Als de stallen emissievrij worden gemaakt blijft er meer reactief stikstof achter in de mest. Dan moeten ook de opslag en de aanwending emissievrij worden gemaakt omdat anders alsnog vervluchtiging optreedt. Mocht het lukken om alle N in de mest te houden totdat deze in de grond is gebracht, dan blijft er nog altijd een nitraatprobleem wanneer de N onvoldoende wordt benut door de planten.

De twee belangrijkste bronnen van reactief stikstof zijn de chemische productie door vastlegging van atmosferisch stikstof (N_2) en het transport van nutriënten uit stikstofarme gebieden naar gebieden waar een overmaat aan reactief stikstof aanwezig is, voor productie van voedsel. Minder toepassing van kunstmest en minder invoer van nutriënten (krachtvoer) zijn dan ook voor de hand liggende en effectieve oplossingen. Aangezien er een teveel aan reactief stikstof wordt aangewend in Nederland, gemiddeld zo'n 400–500 kg/ha teveel, kan de kunstmesttoepassing zonder meer fors omlaag. Voorwaarde is slechts dat de organische mest goed over Nederland kan worden verdeeld. Dit betekent dat we weer terug zouden moeten naar het systeem van gemengde (grondgebonden) bedrijven: het voedsel voor de dieren komt van eigen land en de aanwending van de mest komt het eigen land ten goede. Import van nutriënten wordt zo teruggedrongen. Een methode om de komst van meer gemengde bedrijven te bewerkstelligen is de import (maar ook de export) van nutriënten te belasten.

In hoofdstuk 8 zijn beschouwingen opgenomen over de ruimtelijke structuur in Nederland waarbij de parallelle ligging van landbouw en natuur wordt doorbroken. Dit levert inzicht in randvoorwaarden voor groei- en krimpgebieden en in de gevolgen van bepaalde keuzes omtrent natuurbehoud en ontwikkeling ten aanzien van de landbouwemissies. Deze beschouwingen geven aan dat er een zeer groot spanningsveld bestaat tussen landbouw en natuur dat onoplosbaar is met de huidige maatregelen. Een integrale stikstofbenadering met opties voor ruimtelijke veranderingen gecombineerd met efficiëntieverhoging, krachtvoer- en kunstmestvermindering moet een groot deel van het spanningsveld kunnen wegnemen. Om het resterende deel te bestrijden blijven alleen nog volumemaatregelen over of het ontwikkelen van een 'duurzame' bio-industrie: een gesloten systeem waarin zowel dieren worden gefokt als het afval – de mest – verwerkt en de ongebruikte energie nuttig wordt toegepast. Dus vleesfabrieken met afvalverwerking.

In de toekomst kijkend zie ik de landbouw zich langs twee sporen ontwikkelen. Er zullen inderdaad 'agro-complexen' ontstaan waar de grootschalige productie van vlees plaatsheeft, met een geoptimaliseerd energiegebruik en in gesloten kringlopen van de essentiële stoffen, en dus met een absoluut minimum aan emissies naar lucht, bodem en water. Ondanks het sterke fabriekskarakter van de nieuwe bio-industrie zal het welzijn van de dieren aanzienlijk beter zijn geregeld dan thans. Daarnaast zal de bodem weer extensief gebruikt worden. En met een sterk geoptimaliseerde stikstofefficiëntie zullen de schaarse landbouwgronden toch weer hoogwaardige producten voortbrengen.

Afkortingen

AMANDA	Ammonia measurement by annular denuder sampling with on-line analysis
AMOR	Ammoniak-monitor
AMvB	Algemene Maatregel van Bestuur
APV	Additioneel Programma Verzuringsonderzoek
ARP	Ammoniakreductieplan
BAP	Bemestingsadvies-programma
CBS	Centraal Bureau voor de Statistiek
CFK's	chloorfluorkoolwaterstoffen
CORINAIR	Coordination Information Air
DEADM	Dutch Empirical Acidic Deposition Model
DLO	Dienst Landbouwkundig Onderzoek
ECN	Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland
EEG	Europese Economische Gemeenschap
EGM	Effectgerichte maatregelen
EHS	Ecologische Hoofdstructuur
EU	Europese Unie
EZ	Ministerie van Economische Zaken
gve	grootvee-eenheid
ha	hectare
IAV	Interimwet Ammoniak en Veehouderij
IBN	Instituut voor Bos en Natuur (tegenwoordig onderdeel Alterra)
IMOU	Instituut voor Meteorologie en Oceanografie Utrecht (tegenwoordig IMAU)
IN	Integrale Notitie mest- en ammoniakbeleid
KNMI	Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut
LEI	Landbouw Economisch Instituut
LML	Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit
LNv	Ministerie van Landbouw, Natuur en Visserij
LUW	Landbouw Universiteit Wageningen (tegenwoordig Wageningen Universiteit)
MAC	Maximaal Aanvaardbare Concentratie
mg	milligram
MINAS	Mineralen Aangifte Systeem
mph	miles per hour
MV-4	Milieuverkenningen 4 (RIVM)
µm	micrometer
µg	microgram
NMP	Nationaal Milieubeleidsplan

Afkortingen

NRC	National Research Council
OBN	Overlevingsplan Bos en Natuur
OPS	Operationeel Prioritaire Stoffen model
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
ROM	Ruimtelijke Ordening en Milieu
STOP	Stikstofonderzoekprogramma
TNO	Ned. Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
UN-ECE	United Nations – Economic Commission Europe
VAMIL	Regeling willekeurige afschrijving milieu-investeringen
VROM	ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieu
WHO	World Health Organisation

Verklarende woordenlijst

Achtergronddepositie

depositie op een bepaalde locatie die wordt veroorzaakt door andere dan de lokale bronnen (bijvoorbeeld depositie afkomstig uit andere delen van Nederland of afkomstig uit het buitenland)

Aërosolen

totaal van in de atmosfeer zwevende vaste en vloeibare deeltjes

Aëroob/anaëroob

situatie waarin zuurstof beschikbaar is voor chemische reactie; situatie waarin zuurstof niet beschikbaar is

Ammonia

oplossing van ammoniak in water, ook geest van salm(on)iak, vliegende geest genoemd

Ammoniak

reactief basisch gas, verbinding van stikstof en waterstof, weergegeven door de formule NH_3 ; ammoniak komt vrij bij de afbraak van stikstofhoudende verbindingen in dierlijke mest; hoofdonderwerp van dit boek

Ammonium

geprotoneerde vorm van NH_3 , in water of andere protische oplossingen, weergegeven door de formule NH_4^+

Antropogeen

door de mens veroorzaakt

Assimilatie(-snelheid)

proces waarbij planten anorganische stikstof omzetten in organische verbindingen

Basische kationen

positief geladen deeltje (bijv. Mg^{2+} , Ca^{2+}) met een zuurneutraliserende werking

Biodiversiteit

de mate van verscheidenheid in het voorkomen van planten- en diersoorten

Buffercapaciteit

mate waarin de bodem zuur kan neutraliseren en een toename van de zuurgraad wordt voorkomen/vertraagd; de buffercapaciteit is onder meer afhankelijk van de aanwezigheid van aluminium, humus, kalk, en ijzeroxiden; door toevoer van zuur worden deze bufferende stoffen verbruikt

Condensatiekern

zeer klein stofdeeltje waaromheen verdichting plaatsheeft, zoals bij wolkenvorming waar condensatie van water op de deeltjes optreedt

Denitrificatie

omzetting door bacteriën van nitraat (NO_3^-) en nitriet (NO_2^-) tot de gasen distikstofoxide (N_2O) en vrije stikstof (N_2)

Denuder

ronde holle glazen buis met een coating aan de binnenkant waarin gasen kunnen worden opgenomen of geadsorbeerd

Depositie

het neerslaan (in natte of droge vorm) van een bepaalde stof uit de lucht op bodem, water, planten, dieren, gebouwen

Direct / indirect effect

directe effecten houden verband met de bovengrondse opname van luchtverontreiniging door de bladeren of naalden van een plant; indirecte effecten zijn het gevolg van processen die optreden in de bodem na depositie van verzurende en eutrofiërende stoffen.

Doorval

het regenwater dat via het kronendak de bosbodem bereikt; door de interactie met het kronendak neemt het regenwater een deel droog gedeponiseerd materiaal op, waardoor het gebruikt kan worden als maat voor de totale depositie

Ecosysteem

een systeem van een levensgemeenschap (planten en dieren) en de omgeving (bodem, water, lucht) waarmee deze gemeenschap in wisselwerking staat; een bosecosysteem is dus veel meer dan alleen de bomen in een bepaald gebied

Effectgerichte maatregelen

maatregelen die worden genomen om de gevolgen van verzuring en eutrofiëring tegen te gaan (bijvoorbeeld het plaggen van de heide, en daarmee het afvoeren van overtollige voedingsstoffen in de bodem, om te voorkomen dat heide wordt verdrongen door gras)

Emissie(-bron)

uitstoot of uitworp van (verontreinigende) stoffen, door verschillende categorieën vervuilers, zoals verkeer, landbouw, raffinaderijen

Eudiometer

instrument om het (soortelijk)gewicht van gasen te bepalen

Eutrofiëring

proces waarbij een overmaat aan voedingsstoffen (nitraat, fosfaat) ontstaat in bodem of water, zodat de voedingsstoffenbalans verstoord raakt; hierdoor gaat de natuurwaarde achteruit omdat het aantal plant- en diersoorten in een ecosysteem vermindert

Flux

stroom; hier gebruikt voor de hoeveelheid materiaal die gedeponiseerd wordt per oppervlakte- en tijdseenheid

Huidmondjes of stomata

openingen in het blad van planten, waarmee de assimilatie geregeld wordt; door de huidmondjes heeft de uitwisseling van gassen en vocht tussen de atmosfeer en de plant plaats

Immobilisatie

vastleggen van stikstof in microbiologisch celmateriaal, in de vorm van nitraat; wanneer het microbiologische celmateriaal afsterft komt de vastgelegde stikstof weer vrij

Kation/kationen-omwisseling

positief geladen deeltje (bijv. K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}); dergelijke deeltjes kunnen worden vastgelegd (geadsorbeerd) in de bodem (bijv. aan kleideeltjes of in de humuslaag); daarbij kan het ene kation door het andere kation worden vervangen

Kritische depositiewaarde

de hoeveelheid neerslag van verzurende (of eutrofiërende) stoffen die een ecosysteem ook gedurende langere tijd kan verdragen zonder dat er veranderingen in de chemische samenstelling van bodem, water of bladeren/naalden optreden die leiden tot schade aan het ecosysteem

Kroprotatie

het regelmatig wisselen van gewassen op een bepaald stuk grond om uitputting van de bodem te voorkomen

Micrometeorologie

de leer van de fysisch/chemische uitwisselingsprocessen tussen atmosfeer en biosfeer

Milieugebruiksruimte

de maximale hoeveelheid door mensen geproduceerde afvalstoffen waarbij nog geen onacceptabele milieueffecten optreden

Mineralisatie(-snelheid)

het proces waarbij organisch gebonden stikstof wordt omgezet in anorganische stikstofverbindingen, zoals ammonium en nitraat; dit proces wordt beïnvloed door aanwezigheid van substraat en micro-organismen, temperatuur, pH, vochtgehalte, mate van anaërobie-gehalten van voedingsstoffen; de hoogste mineralisatiesnelheden vinden we in voorjaar en vroege zomer; de mineralisatiesnelheid in loofbossen is hoger dan in naaldbossen

Mol

vast aantal deeltjes van een stof, dat afhangt van het atoom- of molecuulgewicht van die stof; te vergelijken met andere eenheden die een vaste hoeveelheid aangeven zoals dozijn of gros; in het verzuringbeleid wordt gerekend met molen H^+ , ook wel zuurequivalenten genoemd; in die eenheid wordt het mogelijk de verzurende bijdrage van verschillende stoffen met elkaar te vergelijken en op te tellen

Mycorrhiza

schimmels die op de boomwortels leven en de boom helpen bij de opname van water en mineralen

Natuurdoeltypen

klassering van de verschillende in Nederland voorkomende ecosystemen

Nitrificatie

de omzetting van ammonium in nitraat door bacteriën; voorwaarde is dat er voldoende zuurstof aanwezig is; andere factoren die nitrificatie beïnvloeden: aanwezigheid van water (teveel betekent zuurstofgebrek, te weinig betekent geen microbiologische activiteit), temperatuur en pH

Nutriënten

voedingsstoffen

pH-waarde

maat voor de zuurgraad van een vloeistof; de negatieve logaritme van de concentratie van waterstofionen; een lagere waarde betekent een hogere zuurgraad; een verlaging van de pH met 1 betekent een verhoging van de zuurgraad met een factor 10

Oligotroof

een toestand waarin ecosystemen ontwikkelen in omstandigheden zeer arm aan voedingsstoffen

Omzettingssnelheid

de snelheid waarmee chemische reacties in de atmosfeer plaatsvinden

Potentieel zuur

een maat voor de totale potentiële zuurbelasting van de natuur, een optelsom van de totale stikstof- en zwavelbelasting gecorrigeerd voor de hoeveelheid basische kationen; het deel gereduceerd stikstof draagt bij aan de werkelijke verzuring wanneer het bacteriologisch wordt genitrificeerd

Radikalen

restatoom of -atoomgroep van een verbinding die als zodanig in een andere verbinding kan overgaan

Secundaire stressfactoren

stressfactoren die eerder of sterker kunnen optreden wanneer een plant reeds door andere oorzaken is verzwakt (bijvoorbeeld een insektenplaag die zich eerder zal voordoen als een boom al is verzwakt door een tekort aan voedingsstoffen)

Troposfeer

onderste laag van de dampkring waarin weersveranderingen nog merkbaar zijn

Vermesting

proces dat optreedt bij een overmaat aan stikstof; hierbij worden planten die niet veel stikstof nodig hebben verdrongen door soorten die onder invloed

van veel stikstof juist snel groeien (bijv. brandnetel en braam); meestal leidt dit tot verarming van de natuur en verlies aan biodiversiteit

Verzuring

het proces met negatieve effecten voor mens, natuur en cultuur, dat optreedt door de depositie van verzurende stoffen als zwaveldioxide, stikstofoxiden en ammoniak; in het milieubeleid verstaan we hieronder verzuring in ruime zin (een toename van de zuurgraad), eutrofiëring en de effecten van ozon; verzuring tast de buffercapaciteit van de bodem aan waardoor onder meer het grondwater vervuult, de voedingbalans voor de vegetatie verstoord raakt en monumenten worden aangetast

Verzuringsgevoelig gebied

bossen, natuurterreinen en landschapselementen die zijn gelegen op voor verzuring gevoelige grond (bijv. kalkloze zandgronden) en een oppervlakte hebben van tenminste 5 ha, of zijn aangewezen als beschermd natuurmonument of als staatsnatuurmonument, of via bestemmingsplan of aparte verordening tot beschermd gebied zijn verklaard

Vitaliteit

gezondheidstoestand

Voedingsstoffenbalans

de verhouding tussen de verschillende voedingsstoffen in de bodem

Zuurequivalent

eenheid waarin hoeveelheden van de verschillende zuurvormende stoffen (SO_2 , NO_x en NH_3) aangegeven kunnen worden; een zuurequivalent komt overeen met 32 gram SO_2 , 46 gram NO_x of 17 gram NH_3

Referenties en andere literatuur

- Aben, J.M.M. en A.L.M. Dekkers (1996). *Some aspects of ammonia concentrations in the Netherlands*. In: 'Atmospheric Ammonia: Emission, Deposition and Environmental Impacts', Poster proceedings, M.A. Sutton, D.S. Lee, G.J. Dollard en D. Fowler (red.), ITE, Edinburgh, Engeland, p. 57–61.
- Aben, J.M.M., P.S.C. Heuberger, R.C. Acharya en A.L.M. Dekkers (1995). *Preliminary validation of ammonia emission data using a combination of monitoring and modelling*. In: 'Acidification; Do we have enough answers?', G.J. Heij en J.W. Erisman (red.), Studies in Environmental Science 64, Elsevier, Amsterdam, p.81–90.
- Acharya, R.C. (1994). *From emission to concentration: Analysis of ammonia predictions by the OPS model*. Ph.D. Thesis, International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering, IHE, Delft, The Netherlands.
- Aerts, R. en F. Berendse (1988). *The effect of increased nutrient availability on vegetation dynamics in wet heathlands*. Vegetatio 76, p. 63–69.
- Aerts, R. en G.W. Heil (1993). *Heathland: Patterns and Processes in a changing environment*. Geobotany 20, Kluwer, Dordrecht.
- Allen, A.G., R.M. Harrison en J.W. Erisman (1989). *Field measurements of the dissociation of ammonium nitrate and ammonium chloride aerosols*. Atmospheric Environment 23, p. 1591–1599.
- Arens, K. (1934). Jahresbuch Wiss. Botanik 80, p. 248–300.
- Arts, G.H.P. (1987). *Geschiedenis van de verzuring van zwak gebufferde wateren in Nederland onder invloed van atmosferische depositie*. Rapport 28-01, Nationaal Verzuuringsprogramma. In opdracht van Ministerie VROM. 50 p. + 5 bijlagen.
- Asman, W.A.H. en H.F.M. Maas (1987). *Schatting van de depositie van ammoniak en ammonium in Nederland t.b.v. het beleid in het kader van de Hinderwet*. R-86-8, IMOU, Universiteit Utrecht.
- Asman, W.A.H. en J.A. van Jaarsveld (1990). *A variable-resolution statistical transport model applied for ammonia and ammonium*. Rapport No. 228471007, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Austin, M. (1787). *Experiments of the formation of volatile alkali, and on the affinities of the phlogisticated and light inflammable airs*. Philos. Trans. Royal Soc. London 78, p. 379–387.
- Bauer, C.F. en A.W. Andren (1985). *Emissions of vapor-phase fluorine and ammonia from the Columbia coal-fired power plant*. Environ. Sci. Technol. 19, p. 1099–1103.
- Barral (1852). *Influence des eaux de pluie sur la végétation*. Jour. d'Agr. Prat., [iii] 4, p. 490.
- Beljaars, A.C.M. en A.A.M. Holtslag (1990). *Description of a software library for the calculation of surface fluxes*. Environ. Software 5, p. 60–68.
- Berendse, F. (1990). *Organic matter accumulation and nitrogen mineralization during secondary succession in heathland ecosystems*. J. Ecol. 78, p. 413–427.
- Bieleman, J. (1996). *Van traditionele naar technologische vruchtbaarheid en verder. Frisse kijk op mest*, KLV, Wageningen.

- Bineau, A. (1856). *Observations sur l'absorption de l'ammoniaque et des azotates par les végétation cryptogramiques*. Ann. Chem. Phys. 3 Ser. 46, p. 60–66.
- Bloemendaal, F. (1995). *Het mestmoeras*. SDU, Den Haag.
- Bobbink, R. (1991). *Effects of nutrient enrichment in Dutch chalk grassland*. Journal of Applied Ecology 28, p. 1–41.
- Bobbink, R., L. Bik en J.H. Willems (1988). *Effects of nitrogen fertilization on vegetation structure and dominance of Brachypodium pinnatum (L.) Beauv. in chalk grasslands*. Acta Bot. Neerl. 37, p. 231–242.
- Bobbink, R. en J.G.M. Roelofs (1995B). *Nitrogen critical loads for natural and semi-natural ecosystems: the empirical approach*. Water Air Soil Poll. 85, p. 2413–2418.
- Bobbink, R., D. Boxman, E. Fremstad, G. Heil, A. Houdijk en J. Roelofs (1992). *Critical loads for nitrogen eutrophication of terrestrial and wetland ecosystems based upon changes in vegetation and fauna*. In: P. Grennfelt and E. Thornelof (red.), 'Critical loads for nitrogen'. Rapport van een workshop in Lökeberg, Zweden, 6–10 April 1992. Nordic Council of Ministers report 1992 41, p. 111–161.
- Bobbink, R., M. Hornung en J.G.M. Roelofs (1995). *The effects of air-borne pollutants on vegetation – critical loads*. WHO-Europe 1995. Updating and revision of the air quality guidelines for Europe. Kopenhagen, Denemarken.
- Bobbink, R., M. Hornung en J.G.M. Roelofs (1996). *Empirical nitrogen critical loads for natural and semi-natural ecosystems*. In: 'Manual on methodologies for mapping critical loads/levels and geographical areas where they are exceeded'. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution.
- Bode, M.J.C. de (1991). *Odour and ammonia emissions from manure storage*. In: 'Odour and ammonia emissions from livestock farming' (V.C. Nielsen, J.H. Voorburg, en P. L'Hermite, red.). Elsevier Applied Sciences, Londen.
- Boermans, G.M.F. en J.W. Erisman (1993). *Final report in the Additional Programme on Ammonia*. Rapport nr. 222105002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Bömer, M., E. Haselhoff en J. König (1892). *Über die Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniakgas auf die Vegetation*. Landw. Jahrb. 21, p. 407–425.
- Boot, H. (1994). *Sectorstudie kunstmestindustrie*. Needis, Petten.
- Boussingault (1855). *De l'action du salpêtre sur la végétation*. Ann. Sci. Nat. Bot. (Ser. 4) 4, p. 32–46.
- Boussingault (1856). *Recherches sur la végétation. Troisième mémoire. De l'action du salpêtre sur le développement des plants*. Ann. Chim. Phys. 3 Ser. 46, pp. 5–41.
- Boxman, A.W., H.F.G. van Dijk en J.G.M. Roelofs (1994). *Soil and vegetation responses to decreased atmospheric nitrogen and sulphur inputs into a Scots pine stand in the Netherlands*. Forest Ecology and Management 68, p. 39–45.
- Brandes, R. (1826). *Beiträge zur Kenntniss der Meteorwasser*. Schweigger's Jour. Chem. Phys. 48, p. 153–183.
- Bredemann, G. (1931). *Jahresbericht des Instituts für angewandte Botanik*. Hamburg, 171S.
- Brimblecombe, P. en D.H. Stedman (1984). *Historical evidence for a dramatic increase in the nitrate component of acid rain*. Nature 298, p. 460–462.
- Brimblecombe, P. (1989). *The big smoke*. Londen, Engeland.

- Buijsman, E., J.F.M. Maas en W.A.H. Asman (1984). *Een gedetailleerde ammoniak-emissiekaart van Nederland*. Report No.V-84-20, Instituut voor meteorologie en oceanografie, Universiteit Utrecht.
- Buijsman, E., J.F.M. Maas en W.A.H. Asman (1987). *Anthropogenic NH₃ emissions in Europe*. Atmospheric Environment 21, p. 1009–1022.
- Cass, G.R., S. Gharib, M. Peterson en J.W. Tilden (1982). *The origin of ammonia emissions to the atmosphere in an urban area*. Open file report 82-6. California Institute of Technology, Pasadena, USA.
- CBS (1997). *Boeren in een veranderend milieu*. CBS, Voorburg/Heerlen.
- CBS (1998). *Statistisch jaarboek*. CBS, Voorburg/Heerlen.
- Chameides, W.L. (1987). *Acid dew and the role of chemistry in the dry deposition of reactive gases to wetted surfaces*. J. Geophys. Res. 92, p. 895–908.
- Chevallier, A. (1827). Journ. Chim. Méd. 10, p. 33.
- Chevallier, A. (1827). Ann. Chim. Phys. (2) 34, p. 107.
- Chevallier, A. (1827). Quart. Journ. Science 1, p. 481.
- Cowling, E.B. (1982). *Acid precipitation in historical perspective*. Environ. Sci. Technol. 16, 110A–123A.
- Craanen (1803). *Algemeene Konst en Letter Bode* 23, p. 361–365
- De Graaf, M.C.C., P.J.M. Verbeek, M.J.R. Cals, en J.G.M. Roelofs, (1994). *Effectgerichte Maatregelen in matig mineraalrijke heide en schraallanden*. Eindrapport monitoringsrapport eerste fase. Vakgroep Oecologie, Katholieke Universiteit Nijmegen.
- De Raad, A. (1997). *Analyse van de mestproblematiek in Nederland*. ECN-CX--97-124. ECN, Petten.
- De Ruijter de Wildt, H.O. (1906). *Wetenschappelijke bijdrage tot de literatuur der II. Biologische en electrochemische binding der atmosferische stikstof*. B. van de Watering, Rhenen.
- De Saussure, T. (1804). *Recherches chimiques sur la végétation*, Vol. V. Nyon, Paris. (Facsimile edition 1957, Cauthier-Villars, Paris).
- De Visser, P.H.B. en L.J.M. van der Eerden, (1997). *Effecten van ammoniak op planten in de directe omgeving van stallen*. Rapport 72, AB-DLO, Wageningen.
- De Vries, C. (1990). *Mest & Milieu. De praktische aanpak van een actueel probleem*. Teleac, Utrecht.
- De Vries, W. (1994). *Soil response to acid deposition at different regional scales. Field and laboratory data, critical loads and model predictions*. Proefschrift, Wageningen Universiteit.
- De Vries, W., E.E.J.M. Leeters, C.M.A. Hendriks, H. van Dobben, J. van den Burg en L.J.M. Bouwmans (1995). *Large scale impacts of acid deposition on forests and forest soils in The Netherlands*. In: 'Acid Rain: Do we have enough answers?' (G.J. Heij en J.W. Erisman, red.), Studies in Environmental Sciences 64, Elsevier, Amsterdam.
- De Vries, W. (1996). *Critical loads for acidity and nitrogen for Dutch forests on a 1 km x 1 km grid*. Rapport 113, DLO Winand Staring Centrum, Wageningen.
- De Wit, C.T. (1972). *Food production: past, present and future*. Dutch nitrogeneous fertilizer review 15, p. 68–80.
- Deiman en Paets van Troostwijk (1781). *Verhandelingen van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam* 5, p. 1–96.

- Derham, J. (1704). *Observations on the late great storm*. Philos. Trans. Royal Soc. London. Ab. v. 60.
- Dise, N.B. en R. F. Wright (1995). *NITREX: responses of coniferous forest ecosystems to experimentally-changed deposition of nitrogen*. For Ecol. Manage 71, p. 153–161.
- Draaijers, G.P.J. (1993). *The variability of atmospheric deposition to forests*. Proefschrift, Universiteit Utrecht.
- Draaijers, G.P.J., J.W. Erisman, N.F.M. van Leeuwen, F.G. Römer, B.H. te Winkel, A.C. Veltkamp, A.T. Vermeulen, G.P. Wyers (1996). *The impact of canopy exchange on differences observed between atmospheric deposition and throughfall fluxes*. Atmospheric Environment 31, p. 399–409.
- Driessen, J.C. (1822). Schweigger's Journ. 36, p. 139.
- Duyzer, J.H., H.L.M. Verhagen, J.H. Weststrate, F.C. Bosveld en A.W.M. Vermetten (1992). *The dry deposition of ammonia onto a Douglas fir forest in the Netherlands*. Environ. Pollut. 75, p. 3–13.
- Duyzer, J.H. (1995). *Dry deposition of nitrogen compounds to semi-natural ecosystems*. Proefschrift, Universiteit Utrecht.
- Duyzer, J.H., J.H. Weststrate, J.W. Erisman, A. Bleeker en J.A. van Jaarsveld (1998). *Karakterisering van regionale concentratievelden van ammoniak 2e fase: overzicht*. Rapport R98/004, TNO-MEP, Apeldoorn.
- Duyzer, J.H. en W.A.S. Nijenhuis (2000). *Een vergelijking tussen berekende en gemeten concentraties van ammoniak in een studiegebied in Noord-Brabant: Betekenis voor de gehanteerde schattingen van de emissie*. TNO-MEP - R 2000/166. TNO-MEP, Apeldoorn.
- Dyllum (1803). *Algemeene Konst en Letter Bode* 2, p. 26 en 27.
- Eichhorn, W. (1866). *Bericht der Central-Kommission für das agrikulturchemische Versuchswesen über die in den Jahren 1864-1865 ausgeführten Messungen der mit Regenwasser niederfallenden Ammoniak- und Salpetersäuremengen, an den Minister für landw. Angelegenheiten, Herrn von Selchow*. Ann. Landwirtschaft 24, p. 97–141; 1867, p. 249–278.
- Ellenberg, H. (1985). *Veränderungen der Flora Mitteleuropas unter dem Einfluss von Düngung und Immissione*. Schweiz Z. Forstwesen 136, p. 19–39.
- Elzakker, B.G. van, J. Aben, J.W. Erisman en M.G. Mennen (1995). *Het interim meetnet ammoniak*. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Elzakker, B.G. van, E. Buijsman, G.P. Wyers en R.P. Otjes (1995). *The measurement of ammonia in the National Air Quality Monitoring Network*. In: 'Acid Rain research: Do we have enough answers?', Studies in Environmental Sciences 64, Elsevier, Amsterdam.
- Eriksson, E. (1952a). *Composition of atmospheric precipitation: A. Nitrogen compounds*. Tellus 4, p. 215–232.
- Eriksson, E. (1952b). *Composition of atmospheric precipitation: II. Sulfur, chloride, iodine compounds*. Tellus 4, p. 280–303.
- Erisman, J.W., A.W.M. Vermetten, W.A.H. Asman, W. Mulder, J. Slanina en A. Waijers-Ijpelaar (1986). *Concentrations of ammonia and ammonium over the Netherlands*. Rapport R-86-3, Instituut voor Meteorologie en Oceanografie, Universiteit Utrecht.

- Erisman, J.W., A.W.M. Vermetten, W.A.H. Asman, J. Slanina en A. Waijers-Ijpelaar (1988). *Vertical distribution of gases and aerosols: the behaviour of ammonia and related components in the lower atmosphere*. Atmospheric Environment 22, p. 1153–1160.
- Erisman, J.W. (1989). *Ammonia emissions in the Netherlands in 1987 and 1988*. Rapport 228471006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Erisman, J.W. (1992). *Atmospheric deposition of acidifying compounds in the Netherlands*. Proefschrift, Universiteit Utrecht.
- Erisman, J.W. (1993). *Acid deposition onto nature areas in the Netherlands; Part I. Methods and results*. Water Soil Air Pollut. 71, p. 51–80.
- Erisman, J.W. en G.P. Wyers (1993). *Continuous measurements of surface exchange of SO₂ and NH₃; implications for their possible interaction in the deposition process*. Atmospheric Environment 27A, p. 1937–1949.
- Erisman, J.W., B.G. van Elzakker, M. G. Mennen, J. Hogenkamp, E. Zwart, L. van den Beld, F.G. Römer, R. Bobbink, G. Heil, M. Raessen, J.H. Duyzer, H. Verhage, G.P. Wyers, R.P. Otjes en J.J. Möls (1994). *The Elspeetsche Veld experiment on surface exchange of trace gases: summary of results*. Atmospheric Environment 28, p. 487–496.
- Erisman, J.W. (1995). *Atmospheric Input: Thematic report VI*. Dutch Priority Programme on Acidification, phase 3. RIVM rapport 722108007, RIVM, Bilthoven.
- Erisman, J.W. en G.P.J. Draaijers (1995). *Atmospheric deposition in relation to acidification and eutrophication*. Studies in Environmental Research 63, Elsevier.
- Erisman, J.W., A. Bleeker, R. van de Velde, A.H. Bakema, J.J.M. van Grinsven, J. Wiertz en N.J.P. Hoogervorst (1996a). *Indikatieve studie naar de ammoniakproblematiek in het ROM gebied Zuid-Oost Friesland*. RIVM rapport 722108011, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Erisman, J.W., A. Bleeker, P.S.C. Heuberger, A.H. Bakema, G.B. Makaske en A.F. Bouwman (1996b). *Emissieplafonds voor ammoniak en maximale stikstofgiften per gemeente in Nederland; een eerste orde benadering*. RIVM rapport 722108019, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Erisman, J.W., R. Bobbink en L.J. van der Eerden (Eds.) (1996c). *Nitrogen pollution on the local and regional scale: the present state of knowledge and research needs*. RIVM rapport 722108010, RIVM, Bilthoven.
- Erisman, J.W. en N.D. van Egmond. *Van een depositie- naar een emissiebenadering voor de ammoniakproblematiek*. Milieu 12, p. 25–35.
- Erisman, J.W., A. Bleeker, A.H. Bakema, M.J.A. van Adrichem, P.S.C. Heuberger, M.H.J. Klein, H.M. Beijer, J. Latour, N.J.P. Hoogervorst, P.M. van Egmond en R. Reiling (1997). *Perspectieven voor de oplossing van de ammoniakproblematiek in de Nederlandse natuur*. RIVM rapport 722108021, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Erisman, J.W. en R. Bobbink (1997). *Wetenschappelijke achtergronden bij de ammoniakproblematiek*. Landschap 14(2), p. 87–104.
- Erisman, J.W. en A. Bleeker (1997). *Emission, concentration and deposition of acidifying substances*. In: 'Acid atmospheric deposition and its effects on terrestrial ecosystems in the Netherlands'. In: Heij, G.J en J.W. Erisman, (red.). Studies in Environmental Sciences 69, Elsevier, Amsterdam.

- Erisman, J.W., A. Bleeker en J.A. van Jaarsveld (1998). *Atmospheric deposition of ammonia to semi-natural vegetation in the Netherlands; methods for mapping and evaluation*. Atmospheric Environment 32, p. 481–490.
- Erisman, J.W., J.J. Möls, G.P. Wyers en G.P.J. Draaijers (1997). *Throughfall monitoring during one year at 14 ICP Forest Level II sites in the Netherlands*. ECN-C--97-090, ECN, Petten.
- Erisman, J. W., A. Bleeker, en J.A. van Jaarsveld (1998). *Evaluatie van de effectiviteit van het ammoniakbeleid met metingen en modelberekeningen*. Milieu 13, p. 58–70.
- Erisman, J.W. en G.J. Monteny (1999). *Mogelijke oorzaken van tegenvallende afname van de ammoniakemissie in Nederland*. Milieu 14, p. 2–10.
- Erisman, J.W. en L.J. van der Eerden (red.) (1999). *Stikstofonderzoekprogramma STOP. De stikstofproblematiek op lokale en regionale schaal*. ECN-C--99-094. ECN, Petten.
- Ewert, E. (1978). *Vegetationsschäden in der Umgebung Landwirtschaftlicher Tierproduktion*. Luft- und Kältetechnik 14, p. 218–220.
- Ferm, M. (1979). *Method for the detection of atmospheric ammonia*. Atmospheric Environment 13, p. 1385–1393.
- Ferm, A., J. Hytonen, P. Lahdesmaki, P. Pietilainen en A. Patila (1989). *Effects of high nitrogen deposition on Forests: case studies close to fur animal farms*. In: Kauppi et al. (red.) 'Acidification in Finland', Springer Verlag Berlijn/Heidelberg.
- Fodor, J. (1881). *Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. I. Die Luft*. Braunschweig, Duitsland.
- Fong, P.K.N. (1997). *Stikstof in Nederland, 1995*. Kwartaalbericht Milieustatistiek 97/3, p. 20–26.
- Fresco, L.O. (1998). *Schaduwdenkers & Lichtzoekers*. Bert Bakker, Amsterdam, p. 63
- Freyer, H.D. (1978). *Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany*. Tellus 30, p. 83–92.
- Garber, K. en B. Schürmann (1971). *Wirkung und Nachweis von Ammoniak-Imissionen in der Nähe von Großstallungen*. Landwirtschaftliche Forschung 26, p. 36–40.
- Garber, K. (1935). *Über die Physiologie der Einwirkung von Ammoniakgasen auf die Pflanze*. Landwirtsch. Vers. Stat. 123, p. 277–344.
- Georgii, H.W. en W.J. Müller, (1974). *On the distribution of ammonia in the middle and lower troposphere*. Tellus 26, p. 180–184.
- Goppelsroeder, F. (1869). *Über eine schnell ausführbare und genaue Methode der Bestimmung der Salpetersäure, sowie über deren Menge in den Trinkwassern Basels*.
- Groot-Koerkamp, P.W.G. (1994). *Review on emissions of ammonia from housing systems for laying hens in relation to sources, processes, building design and manure handling*. J. Agric. Engng. Res. 59, p. 73–87.
- Gundersen, P. (1992). *Mass balance approaches for establishing critical loads for nitrogen in terrestrial ecosystems*. In: 'Critical loads for nitrogen' (P. Grennfelt en E. Thörnelöf, red.), Nord 1992:41, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denemarken.
- Hales, S. (1727). *Vegetabel Staticks: Or, an account of some statical experiments on the sap in vegetabels*. Oldbourne Book Co. Ltd., 1961, Jarrold & Sons, Ltd, Norwich, Engeland.
- Hall, A.D. en N. H. J. Miller (1911). *On the absorption of ammonia from the atmosphere*. J. Agr. Sci. 4, p. 56–68.

- Hannessen, H. (1987). *Geen dank voor stank*. Lucht en Omgeving 4, p. 132–135.
- Harkins, J.H. en S.W. Nicksic (1967). *Ammonia in auto exhaust*. Environ. Sci. Techn. 1, p. 751–752.
- Harrison, R.M. en C.A. Pio (1983). *An investigation of the atmospheric HNO_3 – NH_3 – NH_4 – NH_4NO_3 equilibrium relationship in a cool humid climate*. Tellus 35B, p. 155–159.
- Haselhoff, E. en G. Lindau, (1903). *Ammoniak*. In: ‘Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch’, p. 279–287. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Leipzig.
- Heij, G.J., J.W. Erisman en J.H. Voorburg (1991). *Ammonia emissions and abatement*. In: ‘Acidification research in the Netherlands’ (G.J. Heij en T. Schneider, red.). Studies in Environmental Science 46, Elsevier, Amsterdam.
- Heij, G.J. en T. Schneider (1991). *Acidification research in the Netherlands*. Studies in Environmental Science 46, Elsevier, Amsterdam.
- Heij, G.J. en T. Schneider (1996). *Final report, Dutch Priority Programme on Acidification, Third Phase*. Studies in Environmental Science 46, Elsevier, Amsterdam.
- Heij, G.J. en J.W. Erisman (1997). *Research into acid atmospheric deposition and its effects on terrestrial ecosystems in the Netherlands*. Studies in Environmental Science 69, Elsevier, Amsterdam.
- Heinrich, R. (1881). *Über die Ammoniakmengen welche der Atmosphäre im Laufe eines Jahres durch Salzaure entzogen werden*. Wollnys Forschungen 4, p. 446–452.
- Heil, G.W. en W.H. Diemont (1983). *Raised nutrient levels change heathland into grassland*. Vegetatio 53, p. 113–120.
- Heuberger, P.S.C. en J.M.M. Aben (1995). *Betrouwbaarheidsanalyse van de berekeningen voor 1992 van de NH_x concentraties en droge deposities met het OPS model*. Rapport 714701013, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Heuberger, P.S.C., J.M.M. Aben en A.L.M. Dekkers (1995). *Evaluatie van de berekeningen van de atmosferische ammoniak-concentraties in Nederland: aanpassing van modelparameters en emissies op basis van meetgegevens*. Rapport 723301002, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Heuberger, P.S.C., A.H. Bakema en M.J.A. van Adrichem (1997). *Optimalisatie milieurendement, methodiek en berekeningen voor optimale emissiereducties*. RIVM rapport 408143001 (in prep.), Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Hilgen, P. (Ed.) (1995). *De vitaliteit van het Nederlandse bos, 12*. Verslag van de landelijke inventarisatie 1995. Informatie en Kennis Centrum -N. Rapport 3, Utrecht.
- Hogervorst, N.J.P. (1996). *Trends in ammonia emissions from agriculture in Europe and in the Netherlands*. US-Dutch conference, in druk.
- Holmes, F.L. (1973). *Justus von Liebig*. Dict. Sci. Biogr. 8, p. 329–350.
- Hooke, R. (1687). *An account of several curious observations and experiments concerning the growth of trees*. Philos. Trans. Royal Soc. London 16, p. 307–313.
- Houdijk, A.L.F.M. en J.G.M. Roelofs (1991). *Deposition of acidifying and eutrophycating substances in Dutch forests*. Acta Botany Neerl. 40, p. 245–255.

- Houdijk, A.L.F.M., P.J.M. Verbeek, H.F.G. van Dijk en J.G.M. Roelofs (1993). *Distribution and decline of endangered herbaceous heathland species in relation to the chemical composition of the soil*. Plant Soil 148, p. 137–143.
- Hudig, J. (1912). *The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid (and nitrous) in the rainwater collected at Vithuizermeeden, Groningen*. J. Agr. Sci. 4, p. 260–269.
- Hudig, J. (1914). *Über Stickstoffgehalt des Regenwassers in Uithuisermeeden*. Jahresbericht Agriculturchemie, Berlin, 3. Folge XVIII 1914, 1916, p. 3–4.
- Hunger, W. (1978). *Über Absterbeerscheinungen an älteren Fichtenbeständen in der Nähe einer Schweinemasteloge*. Beiträge f.d. Forstwirtschaft 4, p. 188–9.
- Hutchinson, G.L. (1944). *Nitrogen in the biogeochemistry of the atmosphere*. Amer. Sci. 32, p. 178–195.
- IAV (1994). *Interimwet Ammoniak en Veehouderij. Handreiking ammoniakreductieplannen. Wetstekst Uitvoeringsregeling*, 94655/h/12-94, 2096/045, Ministerie van VROM en LNV, Den Haag.
- Ingham, G. (1950). *The mineral content of air and rain and its importance to agriculture*. J. Agric. Sci., London 40, p. 55–61.
- Ingham, G. (1950). *Effect of material absorbed from the atmosphere in maintaining fertility*. Soil Science 70, p. 205–212.
- Junge, C.E. en T.C. Ryan (1958). *Study of the SO₂ oxidation in solution and its role in atmospheric chemistry*. Q. J. Roy. Meteorol. Soc. 84, p. 46–55.
- Kasting, J.F. (1982). *Stability of ammonia in the primitive terrestrial atmosphere*. J. geophys. res. 87, p. 3091–3098.
- Kellner, O., J. Savano, T. Yoshii en R. Makina (1886). *I. Untersuchungen über der Gehalt den Atmosphärischen Niederslagen an Stickstoffverbindungen. II. Über das Maximum an gebundenen Stickstoff welches des Ackerboden der Atmosphäre zu entziehen vermag*. Landwirtschaftliche Jahrb. 15, p. 701–711.
- Keuken, M. P., F.P., Bakker, J.J. Mols, B. Broersen en J. Slanina (1990). *Atmospheric deposition and conversion of ammonium to nitric acid on a historic building: a pilot study*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 38, p. 47–62.
- Kirchner (1902). *Jahresbericht des Sonderaussusses für Pflanzenschutz 1901*. Arb. D.L.G. H71, p. 230.
- Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology, second completely revised edition.
- Klein, M.H.J., H.M. Beije, A. Bleeker, J.W. Erisman, H.H. Luesink, D.A. Oudendag en L. Lekkerkerk (1996). *De effecten van de Integrale Notitie Mest- en Ammoniakbeleid op de ammoniakproblematiek in relatie tot natuur en bos in de ecologische hoofdstructuur*. IKC Natuurbeheer, C-9, Wageningen.
- Klugkist, H.G., J.J. Battjes en A.J.M. Schoot Uiterkamp (1996). *Een nutriënten- en energiestromenonderzoek van de Nederlandse landbouw met het model MENSA*. Milieu 1, p. 2–11.
- Kolenbrander, G.J. en L.C.N. de la Lande Cremer (1967). *Stalmest en gier; waarde en mogelijkheden*. H. Veenman & Zonen, Wageningen.
- König, J. (1896). *Der Schutz gegen Flurschädigung durch gewerbliche Einwirkungen*. Arb. Dt. Landwirtschaft.-Ges. H. 14, p. 22–.
- Knop, W. en W. Wolf (1861). *Untersuchung über das Vorkommen und Verhalten des Ammoniaks in der Ackererde*. Landw. Versuchs-stat. 3, p. 116.

- Knop, W. (1863). *Über das Vorkommen des Salpetersaure in Wassern, Ackererden und das Verhalten des Ammoniaks und der salpetersauren Salze in der Ackererde*. Landw. Versuchs-Stat. 5, p. 139.
- Knop, W. (1868). *Kreislauf des Stoffes*.
- Kühne, H. (1966). *Absterbeerscheinungen an Koniferen in der Nähe von Hühnerställen mit Entlüftung durch Ventilatoren*. Nachbl. Dt. Pflanzenschutzd. 8, p. 121–3.
- Lampadius, W.A. (1834). Über die Quellwasser des sächsischen Erzgebirges, so wie über die atmosphärischen Wasser. Jour. Prakt. Chem. 1:100 en 2:28; 1835: 6:365; 1838, 13:244.1
- Larson, T.V., D.S. Covert, R. Frankand en R.J. Charlson (1977). *Ammonia in the human airways: neutralization of inspired acid sulphate aerosols*. Science 197, p. 161–163.
- Lawes, J.B. en J.H. Gilbert (1851). *On agricultural chemistry*. J. Roy. Agr. Soc. 12, p. 1–40.
- Lee, D.H.K. (1970). *Nitrates, nitrite and methemoglobinemia*. Environ. Res. 3, p. 484–511.
- Leeftang, K.W.H. (1938). *De chemische samenstelling van den neerslag in Nederland*. Chemisch Weekblad 35, p. 658–664.
- Leeuwen, N.P.M. van, W. Bleuten en K. Hansen (1994). *Deposition of acidifying and basic compounds measured at the Speulder forest by means of the throughfall method*. Rapport van de Vakgroep Fysische Geografie, Universiteit Utrecht.
- Lekkerkerk, L.J.A., G.J. Heij en M.J.M. Hootsmans (1995). *Ammoniak: de feiten*. Rapport 300-06, Dutch Priority Programme on Acidification, RIVM, Bilthoven.
- Leneman, H., D.A. Oudendag, K.W. van der Hoek en P.H.M. Janssen (1998). *Gevoeligheidsanalyse berekening ammoniakemissie*. Mededeling 602, LEI-DLO, Den Haag.
- Lersch (1864). *Hydro-Chemie oder Handbuch der Chemie der natürlichen Wasser*. Berlin.
- Leuven, R.S.E.W. (1988). *Impact of acidification on aquatic ecosystems in the Netherlands*. Proefschrift Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Levy, A. (1877). *Dossages d'ammoniaque dans l'air et les eaux meteoriques faits a Montsouris*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Academie des Sciences 82, p. 273–279.
- Levy, A. (1880). *Ammoniaque de l'air et des eaux*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences 91, p. 94–97.
- Lies, K.H., A. Hartung, A. Postulka, H. Gringen en J. Schulze (1986). *Composition of diesel exhaust with particular reference to particle bound organics including formation and artefacts*. In: 'Carcinogenic and mutagenic effects of diesel exhaust'. Proc. Int. Satellite Symp. On Toxical effects of emissions from diesel engines, Tsukuba Science City, Japan. Elsevier, Amsterdam.
- LNV (1990). *Plan van aanpak beperking ammoniakemissie uit de landbouw*. Rapport 00512/10-90, 8457/136, Ministerie LNV en VROM, Den Haag:
- LNV (1996). *Feiten en cijfers 1996*. Min. LNV, Den Haag.
- Locht, J.V. en R.M. van Aalst (1988). *Depositie van verzurende stoffen op de Nederlandse bodem van niet antropogene herkomst*. TNO Report R 88/458, Delft.
- Lohnis, F. (1913). *Vorlesungen über landwirtschaftliche Bakteriologia*. Bornträger, Berlin.

- Longhurst, J.W.S., D.W.Raper, D.S.Lee, B.A.Heath, B. Conlan en H.J. King (1993). *Acid deposition: a select review 1852–1990*. Fuel 72, p. 1261–1280.
- Loonen, J.W.G.M. (1994). *Naar veehouderij en milieu in balans; 10 jaar FOMA onderzoek (samenvatting)*. DLO, Wageningen.
- Ludwig, H. (1862). *Die natürlichen Wasser in ihren chemischen Beziehungen zu Luft und Gesteinen*. Atmosphärwasser, p. 1–29.
- Luesink, H.H. (1996). *Mestoverschotten en ammoniakemissie in 2005 en 2015; achtergrond document bij: 'Voorbij het verleden, drie toekomstbeelden voor de Nederlandse Agribusiness, 1990-2015'*. LEI-DLO, Interne nota 443, Den Haag.
- Maas, M.P. van, N. van Breemen en I. van Langenvelde (1991). *Estimation of atmospheric deposition and canopy exchange in two Douglas fir stands in the Netherlands*. Dept. of soil science and geology, Wageningen Universiteit.
- Marggraf, A.S. (1753). *Examen chymique de l'eau*. Hist. de l'Acad. des Scienc. de Berlin, a., p. 131–157.
- Marr, T. (1891). *Over Nitreuse Stikstof in het Regenwater*. East Java Exp. Sta. Contr. 38. (of: Proefstation Oost-Java, No. 47).
- Marr, T. (1891). *Stickstoffgehalt des Regenwassers in Java*. Zuckerindustrie, 18, 1521.
- Marr, T. (1893). *Over den regenval en het stikstofgehalte van het regenwater*. East Java Exp. Sta. Contr. 47, p. 63–67.
- Maschhaupt, J.G. (1941). *Lysimeter-onderzoekingen aan het Rijkslandbouwproefstation te Groningen en elders. II. De scheikundige samenstelling van het drainwater*. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen nr. 47, (4) A.
- Mayer, A. (1874). *Über die aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzenteile*. Landw. Vers. Stat. 17, p. 329–397.
- Mayer, A. (1889). *Stickstoffgehalt verschiedener Wassersorten in der Umgegend der Versuchsstation Wageningen*. J. Landw. 1889, 37.
- McConnell, J.C. (1973). *Atmospheric ammonia*. J. Geophys. Res. 78, p. 7812–7821.
- McKay, H.A.C. (1971). *The atmospheric oxidation of sulphur dioxide in water droplets in presence of ammonia*. Atmospheric Environment 5, p. 7–14.
- Mellor, J.W. (1953). *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Volume VIII*. Longmans, Green and Co, Londen, Engeland.
- Miller (1905). *The amounts of nitrogen as ammonia and as nitric acid, and chlorine in the rainwater collected at Rothamsted*. J. of Agric. Sci., p. 280–303.
- Monteny, G.J. (1996). *Technical possibilities to reduce ammonia emissions from animal husbandry; A review of research in The Netherlands*. In: Van Cleemput e.a. (eds.), 'Progress in Nitrogen Cycling Studies', p. 483–490.
- Monteny, G.J. en M.C.J. Smits (1998). *Factoren die bij het ontstaan en ontwijken van ammoniak in de stalperiode van melkvee een rol spelen: veevoeding*. IMAG-DLO, Wageningen.
- Monteny, G.J. en J.W. Erisman (1999). *Ammonia emission from dairy cow buildings: a review of measurement techniques, influencing factors and possibilities for reduction*. Netherlands Journal of Agricultural Sciences 46, p. 225–247.
- Moraal, L.G. (1996). *50 jaar monitoring van insectenplagen op bomen en struiken*. Nederlands Bosbouw Tijdschrift, p. 194–203.
- Mulder, G.J. (1845). *Proeve eener algemeene physiologische scheikunde*. Kramers, Rotterdam.

- Mulder, G.J. (1832). *Quaeritur accurata Analysis Chemica aquarum pluviae, fontium et fluvium etc.*, Annales Academiae Rheno-Trajectinae, p. 1823–4.
- Mulder, E.M. en J.F.M. Huijsmans (1994). *Beperking ammoniakemissie bij mesttoediening*. Onderzoek inzake de mest- en ammoniakproblematiek 18, DLO, Wageningen
- Müller, A. (1866). *Über den Ammoniakgehalt der Atmosphärischen Luft*. Erdmann's Jour. prakt. Chem. 1866, 96, 339.
- Müntz, A. en E. Aubin (1882). *De la distribution de l'ammoniaque dans la météores aqueux aux grandes altitudes*. Compt. Rend. 95, p. 788 en 919–921.
- NRC (1979). *Ammonia*. National Research Council, University Park Press, Baltimore, USA.
- Oden, S. (1958). Ecol. Committee Bull. 1, 68.
- Otjes, P.P., P. Jongejan en J.W. Erisman (1998). *Bepaling van de emissie bij geruimde varkensstallen*. ECN-C--98-018. ECN, Petten.
- Pinksterboer, E.F., J.W. Erisman, J.F.M. Maas, W.A.H. Asman, A. Waijers-Ijpelaar en J. Slanina (1987). *Horizontal gradients of ammonia: comparison of model results with measurements*. Rapport R-87-11, Instituut voor Meteorologie and Oceanografie, Universiteit Utrecht.
- Plantaz, M. A. H. G., A. T. Vermeulen en G.P. Wyers (1994). *Surface exchange of ammonia over grazed pasture*. In: F.G. Römer en B.W. te Winkel (red.), 'Droge depositie van aerosolen op vegetatie: verzurende componenten en basische kationen'. Rapport 63591-KES/MLU 93-3243. KEMA, Arnhem.
- Plantaz, M.A.H.G., J. Slanina en G.P. Wyers. (1996). *Surface/atmosphere exchange of ammonia over grazed pasture*. Rapport ECN-C--96-085. ECN, Petten.
- Priestley, J. (1774). *Experiments and observations on different kinds of air*. Londen.
- Priestley, J. (1778). *Proeven en waarnemingen op verschillende soorten van lucht*. (Amsterdam, 2 delen, 1781)
- Quinn, P.K., R.J. Charlson en T.S. Bates (1988). *Simultaneous observations of ammonia in the atmosphere and ocean*. Nature 335, p. 336–388.
- Rautenberg, F. en G. Kühn (1864). *Vegetationsverfuche im Sommer 1863*. Landwirtsch. Vers.-Stn. 6, p. 355–359.
- Reijnders, L. (1997). *Het boerenbedrijf in de lage landen*. Van Gennep, Amsterdam.
- Reuss, J.O. (1976). *Chemical and biological relationships relevant to the effect of acid rainfall on the soil-plant system*. In: 'Acid precipitation and the forest ecosystem' (red. L.S. Dochinger en T.A. Seliga), U.S.D.A. Forest Service Northeastern Forest Experiment Station, Upper Darby, USA, p. 791–813.
- Ridder, T.B. (1978). *Over de chemie van de neerslag: vergelijking van meetresultaten*. Scientific Report W.R. 78-4, KNMI, De Bilt.
- RIVM (1991). *Nationale Milieuverkenning 2, 1990 - 2000*. Samsom Tjeenk Willink, Alphen aan de Rijn.
- RIVM (1994). *Jaarrapport 1993*. Rapport 222101006, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- RIVM (1996). *Milieubalans 96; het Nederlandse milieu verklaard*. Samsom Tjeenk Willink, Alphen a/d Rijn.
- RIVM (1997). *Milieuverkenning 4*. Samsom Tjeenk Willink, Alphen a/d Rijn.
- RIVM (1997). *Milieubalans 97*. Samsom Tjeenk Willink, Alphen a/d Rijn.

- RIVM (1999). *Evaluatie van verzuringsdoelstellingen: de onderbouwing*. RIVM-notitie LLO/1118/99.
- RIVM/CBS (1999). *Milieucompendium 1999*. RIVM, Bilthoven.
- RIVM/CBS (2000) *Milieucompendium 1999* (geactualiseerde versie). RIVM, Bilthoven.
- Roelofs, J.G.M. (1983). *Impact of acidification and eutrophication on macrophyte communities in soft waters in the Netherlands I: Field observations*. Aquatic Botany 17, p. 139–155.
- Roelofs, J.G.M., J.A.A.R. Schuurkes, en A.J.M. Smits (1984). *Impact of acidification and eutrophication on macrophyte communities in soft waters in the Netherlands II: Experimental studies*. Aquatic Botany 18, p. 389–411.
- Roelofs, J.G.M., A.J. Kempers, L.F.M. Houdijk en J. Jansen (1985). *The effect of airborne ammonium sulphate on Pinus nigra var. maritima in the Netherlands*. Plant and Soil 84, p. 45–56.
- Roelofs, J.G.M. (1986). *The effect of airborne sulphur and nitrogen deposition on aquatic and terrestrial heathland vegetation*. Experientia 42, p. 372–377.
- Roelofs, J.G.M. (1991) *Vegetation under chemical stress: effects of acidification, eutrophication and alkalization*. Proefschrift, Katholieke Universiteit Nijmegen.
- Russel, E.J. en E.H. Richard (1919). *The amounts and composition of rain and snow falling at Rothamsted*. J. Agr. Sci. 9, p. 309–337.
- Schaefer, J. (1973). *Onderzoek van de voor stank van de varkenshouderijen verantwoordelijke componenten*. TNO rapport R 4265, Delft.
- Schaminée, J.H.J., A.H.F. Stortelder en E.J. Weeda (1996). *De vegetatie van Nederland Deel 3. Plantengemeenschappen van graslanden, zomen en droge heiden*. Opulus Press, Uppsala/Leiden.
- Scheele, C.W. (1777). *Chemische Abhandlung von der Luft und Feuer*. Zweden.
- Schjørring, J.K. (1997). *Plant-atmosphere ammonia exchange; Quantification, physiological regulation and interactions with environmental factors*. Proefschrift. KVL, Royal Veterinary and Agricultural University, Kopenhagen, Denemarken.
- Schlösing, T. (1874). *Sur l'Ammoniaque de l'atmosphère*. Compt. Rend. 80, p. 175–178.
- Schloessing, Th. (1874). *Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par les végétaux*. C. R. Acad. Sci. (Paris) 78, p. 1700–1703.
- Schneider, T. en A.H.M. Bresser (1988). *Evaluatierapport verzuring*. Rapport 00-06. Rijksinstituut voor de Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Bilthoven.
- Schuurkes, J.A.A.R., C.J. Kok en C. den Hartog (1986). *Ammonium and nitrate uptake by aquatic plants from poorly buffered and acidified waters*. Aquat. Bot. 24, p. 131–146.
- Schuurkes, J.A.A.R., M.A. Elbers, J.J.F. Gudden, en J.G.M. Roelofs (1987). *Effects of simulated ammonium sulphate and sulphuric acid rain on acidification, water quality and flora of small-scale soft water systems*. Aquatic Botany 28, p. 199–225.
- Slicher van Bath, B.H. (1960). *Duizend jaar landbouw in de Nederlanden in vogelvlucht (800-1800)*. In: LNV, Landbouwgeschiedenis, Hoofdafdeling documentatie en publikaties, Den Haag.
- Slicher van Bath, B.H. (1990). *De agrarische geschiedenis van West-Europa 500–1850*. Het Spectrum, Utrecht.
- Smith, R.A. (1852). *On the air and rain of Manchester*. Manchester Literary and Philosophical Society 10, p. 207–217.

- Smith, R.A. (1870). *Chemical climatology*. Journal of the Scottish Meteorological Society, Edinburgh, N.S. 3, 2-11.
- Smith, R.A. (1872). *Air and rain. The beginnings of a chemical climatology*. Longmans, Green and Co., Londen, Engeland.
- Snelders, H.A.M. (1984). *Landbouw en scheikunde in Nederland in de voor-Wageningse periode (1800-1876)*.
- Sneller, Z.W. (red.) (1943). *Geschiedenis van den Nederlandschen landbouw 1795-1940*. J.B. Wolters, Groningen.
- Söderlund, R. (1982). *Ammonia compounds in the atmosphere*. Proefschrift, University of Stockholm, Zweden.
- Söderlund, R. en L. Granat (1982). *Ammonium in precipitation – A presentation of data from the European air chemistry network*. Report CM-59, dept. of Meteorology, University of Stockholm, Zweden.
- Sorauer, P. (1877). *Fremde und eigene Beobachtungen auf dem Gebiete der Pflanzenkrankheiten in Jahre 1875. Einfluss von Ammoniakgas*. Landw. Jahrb. 6, Suppl. II, p. 213-214.
- Stoklassa, J. (1923). *Die Beschädigungen der Vegetation durch Rauchgasse und Fabriksexhalationen*. Urban & Schwarzenberg, Berlijn.
- Sutton, M.A., C.E.R. Pitcairn en D. Fowler (1993). *The exchange of ammonia between the atmosphere and plant communities*. Advances in Ecological Research Vol. 24, p. 301-393.
- Sutton, M, J.K. Schjørring en G.P. Wyers (1995). *Plant-atmosphere exchange of ammonia*. Philos. Trans. Royal Soc. London 351, p. 261-278.
- Tessink, J. (1987). *Blootstelling van dieren aan NH₃/NH₄ en effecten daarvan*. In: A.W. Boxman, en J.F.M. Geelen, 'Effecten van NH₃ op organismen'. Laboratorium voor Aquatische Ecologie, Katholieke Universiteit Nijmegen, p. 62-70.
- Trumph (1736). Comm. litt. Norimb. a., hebd. 38
- Tsunogai, S. (1971). *Ammonia in the oceanic atmosphere and the cycle of nitrogen components through the atmosphere*. Geochem. 5, p. 57-67.
- Van Breemen, N., P.A. Burrough, E.J. Velthorst, H.F. van Dobben, T. de Wit, T.B. Ridder en H.F.R. Reinders (1982). *Soil acidification from atmospheric ammonium sulphate in forest canopy throughfall*. Nature 299, p. 548-550.
- Van Dam, D. (1990). *Atmospheric deposition and nutrient cycling in chalk grassland*. Proefschrift, Univeriteit Utrecht.
- Van Dam, D., H.F. van Dobben, C.F.J. ter Braak, en T. de Wit (1986). *Air pollution as a possible cause for the decline of some phanerogamic species in the Netherlands*. Vegetatio 65, p. 47-52.
- Van den Burg, J. en H.P. Kiewit (1988). *Veebezetting en de naaldsamenstelling van grove den, Douglas en Corsicaanse den in het Peelgebied in de periode 1956 t/m 1988: een onderzoek naar de betekenis van de veebezetting voor het optreden van bosschade*. Rapport De Dorschkamp 559, Wageningen.
- Van Dobben, H.F. (1991). *Integrated effects (Low vegetation)*. In: G.J. Heij, en T. Schneider, 'Acidification research in the Netherlands'. Final report of the Dutch Priority Programme on Acidification. Elsevier, Amsterdam, p. 464-524.
- Van Grinsven, J.J.M., C.T. Driscoll en A. Tiktak (1995). *Comparison of Forest-Soil-Atmosphere models and application to the Norway spruce site in Solling (FRG)*. In:

- J.J.M. van Grinsven (ed.). 'Modelling water, carbon and nutrient cycles in forests: application of 16 simulation models to a spruce stand at Solling, Germany'. Ecological Modelling.
- Van den Nieuwenhof, R. (1995). *Vermesting en water: de overlast voor gebruikers*. Babylon-De-Geus, Stichting Natuur en Milieu, Amsterdam.
- Van der Eerden, L.J., Th. A. Dueck, J.J.M. Berdowski, H. Greven, en H.F. van Dobben (1991). *Influence of NH₃ and (NH₄)₂SO₄ on heathland vegetation*. Acta Bot. Neerl. 40, p. 281–297.
- Van der Eerden, L.M.J. (1992). *Fertilizing effects of atmospheric ammonia on semi-natural vegetations*. Proefschrift, Vrije Universiteit Amsterdam.
- Van der Eerden, L.J., H. Harssema en J.V. Klarenbeek (1981). *Stallucht en planten; de relatie tussen bedrijfsomvang en de kans op beschadiging van gewassen rondom intensieve veehouderijbedrijven*. IPO rapport R-254, Wageningen.
- Van der Hoek, K.W. (1994). *Berekeningsmethodiek ammoniakemissies in Nederland voor de jaren 1990, 1991 en 1992*. Rapport 773004003, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Van der Molen, H. e.a. *Omstreden Landbouw*. Aula, Het Spectrum, Utrecht.
- Van der Molen, H. en L. Douw (1978). *Een bedrijfstak in ontwikkeling. De Nederlandse landbouw in de jaren 1950-1975*. In: H. van der Molen e.a. 'Omstreden Landbouw'. Aula, Het Spectrum, Utrecht.
- Van Dijk, H. F. G., M. van der Gaag, P. J. M. Perik en J. G. M. Roelofs (1992). *Nutrient availability in Corsican pine stands in the Netherlands and the occurrence of Sphaeropsis sapinea: a field study*. Can. J. Bot. 70, p. 870–875.
- Van Houten, H.J. (1938). *Gierkelders en mestvaalten*. Zomer en Keuning's, Wageningen.
- Van Jaarsveld, J.A. (1995). *Modelling the long-term atmospheric behaviour of pollutants on various spatial scales*. Proefschrift, Universiteit Utrecht.
- Van Jaarsveld, J.A., A. Bleeke en N.J.P. Hoogervorst (2000). *Evaluatie van ammoniak-emissiereducties met behulp van metingen en modelberekeningen*. RIVM Rapport 722108025. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven, Bilthoven.
- Van Leeuwen, N.P.M., W. Bleuten en K. Hansen (1994). *Deposition of acidifying and basic compounds measured at the Speulder forest by means of the throughfall method*. Rapport UU-FG-941001, Vakgroep Fysische Geografie, Universiteit Utrecht.
- Van Leeuwen, C. H.W., B. Schilder en D. Veltman (1940). *Ontdekkers en ontdekkingen*. A.J.G. Strenght's, Amsterdam.
- Van Marum en Paets van Troostwijk (1787). *Verhandelingen van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeert te Rotterdam* 8, p. 1–61.
- Van Pul, W.A.J., R.M. van Aalst en J.W. Erisman (1991). *Deposition of air pollution at a forest edge: a simple approach*. In: J. Slanina (Editor), Eurotrac-Biatex annual report, Garmisch Partenkirchen, Duitsland.
- Van Putten, E.M., M.G. Mennen, T. Regts, en J.W. Uiterwijk (1994). *Performance study of four automatic ammonia monitors under controlled conditions*. Rapport 723101004, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Bilthoven.
- Van Steenvoorden, J.H.A.M., W.J. Bruins, M.M. van Eerdt, M.W. Hoogeveen, N. Hoogervorst, J.F.M., Huijsmans, H. Leneman, H.G. van der Meer, G.J. Monteny en F.J.

- de Ruijter (1999). *Monitoring van nationale ammoniakemissies uit de landbouw*. Reeks Milieuplanbureau 6, Wageningen.
- Vermetten, A.W.M., W.A.H. Asman, E. Buijsman, W. Mulder, J. Slanina en A. Waijers-Ijpelaar (1985). *Concentrations of NH_3 and NH_4 over the Netherlands*. In: VDI Berichte 560, p. 241–251.
- Ville, G. (1850). *Note sur l'assimilation de l'azote de l'air, par les plantes, et sur l'influence qu'exerce l'ammoniaque dans la végétation*. C. R. Acad. Sci. (Paris) 31, p. 578–580.
- Ville, G. (1852). *Recherches experimentales sur la végétation (Troisième partie). Influence de l'ammoniaque, ajoutée a l'air, sur la developpement des plantes*. C. R. Acad. Sci. (Parijs) 35, p. 650–654.
- Volz, A. en D. Kley (1988). *Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century*. Nature 332, p. 240–242.
- Von Liebig, J. (1827). *Sur la nitrification*. Ann. Chim. Phys. 35, p. 329.
- Von Liebig, J. (1840). *Die organische Chemie in ihre Auswendung auf Agricultur und Physiologie*. Brunswick, Duitsland.
- Von Liebig, J. (1843). *Chemistry and its applications to agriculture and physiology*. Taylor & Walton, London.
- VROM (1993). *Nationaal Milieubeleidsplan 2*. 93560/12-93, Ministerie van VROM, Den Haag
- Way, J.T. (1855). *The atmosphere as a source of nitrogen to plants being an account of recent researches on this subject*. J. Roy. Agr. Soc. Engl. 16, p. 249–267.
- Way, J.T. (1856). *On the composition of land-drainage and of rain*. J. Royal Agric. Soc. 17, p. 123–162.
- Willems, J.H. (1987). *Ons krijtland Zuid-Limburg VI. Kalkgrasland in Zuid-Limburg*. K.N.N.V., Utrecht.
- Winkel, K. de (1988). *Ammoniak-emissiefactoren voor de veehouderij*. Publikatiereeks Lucht 76, Ministerie VROM, Den Haag.
- Woodward, J. (1699). *Some thoughts and experiments concerning vegetation*. Philos. Trans. Royal Soc. London, Vol. 21, p. 193–227.
- Wyers, G.P., R.P. Otjes, A.T. Vermeulen, P.J. de Wild en J. Slanina (1992). *Measurement of vertical concentration gradients of ammonia by continuous-flow denuders*. In: G. Angeletti, S. Beilke, J. Slanina (red.), 'Air Pollution Report 39'. CEC, Brussels.
- Wyers, G.P., R.P. Otjes en J. Slanina (1993). *A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface exchange fluxes of ammonia*. Atmospheric Environment 27A, p. 2085–2090.
- Wyers, G.P. en J.W. Erisman (1998). *Ammonia exchange over coniferous forest*. Atmospheric Environment. 32, p. 441–452.
- Zimmermann, W. (1825). *Beitrage zur näheren Kenntniss der wasserigen Meteore*. Archiv für die gesammte Naturlehre, 1, 257–293.

Bijlage A

De geschiedenis van de analyse van water

Belangrijk voor het onderzoek naar de samenstelling van de lucht en het regenwater is de ontwikkeling van de chemische analysetechnieken. Thorben Bergman geeft in zijn dissertatie ‘Analyses van koud water’ uit 1778 een overzicht van de geschiedenis van de analysetechnieken.

“De eerste stervelingen zullen waarschijnlijk al in een heel vroeg stadium ertoe zijn overgegaan de kwaliteit van het water te keuren. Daarbij zal in het begin de smaak het belangrijkste toetsingscriterium geweest zijn. (...) Voor de 17de eeuw worden er nauwelijks betrouwbare sporen gevonden van iets dat lijkt op zorgvuldig, met inachtneming van de onderzoeksregels, onderzoek van water. Tabernaemontanus, of zoals zijn eigenlijke naam luidt, Jacobus Theodorus, geeft tegen het einde van de 16de eeuw weliswaar een opsomming van de waters (soorten) in Duitsland, maar tot enige serieuze vorm van onderzoek is het niet gekomen. Andreas Baccius, een Italiaanse arts wiens werk in 1596 verscheen, vermeldt met geen enkel woord (het bestaan van) een dergelijk onderzoek, zodat (we mogen aannemen dat) vóór zijn tijd niemand met zorg (op wetenschappelijke wijze) over water zal hebben geschreven. (...) De illustere R. Boyle anno 1663 de belangrijkste werking van de meeste ‘reagentia’ gekend. (...) Dominicus Du Clos heeft ongeveer in dezelfde tijd, de beginjaren van de Wetenschappelijke Academie van Parijs, in het jaar 1677 en volgende jaren, zich ingespannen om alle wateren van Frankrijk (Gallië) te onderzoeken. In aansluiting daarop heeft hij een aantal ‘reagentia’ genoemd, bijvoorbeeld, hoe hij stekelnoten in vloeibare of poedervorm en het sap van de bloem de kleine Iridis bijeenvoegde, waaraan hij later ‘vitriolum martis’ en het sap van de Heliotropium toevoegde. Na distillatie heeft hij het residu onderzocht, de vorm met behulp van een microscoop, smaak en oplosbaarheid met behulp van water en de karakteristieke eigenschappen met behulp van witgloeiend ijzer. Lang geleden, zo rond het jaar 1680 publiceerde Urbanus Hierne in ‘Svecia’ over onderzoekingen op dit terrein, die niet onderschat mogen worden. Deze zeer kundige chemicus deelde de ‘zuurachtige’ in drie klassen in, die respectievelijk de zure, de zuur-wijnachtige en de zuurachtige die zich gemakkelijk verbinden met een onbekend zuur omvatten. Hij stelde vast dat sommige een bijzonder mineraal bevatten, dat – hoogstens licht agressief en tegelijk enigszins zwavelhoudend – of duidelijk zichtbaar is zoals in het zure Spa-water, het water uit Pyrmontana en uit andere waterbekkens met water van eenzelfde karakter, of verborgen, opgelost in een

verborgen alkali, of als derde mogelijkheid van het begin af aan van nature aanwezig. Het onderzoeken van het residu op vluchtige deeltjes die te gronde zijn gegaan, acht hij weinig zinvol, terwijl hij ook het wegen dwaas vindt omdat vluchtige dampen (luchten) gewichtloos zijn. Hij beweert dat een in water gedoopte doek aangeeft dat het water verzadigd is van rijpe mineralen, maar geen indicatie over de zuurhoudendheid ervan aangeeft...(.) In het jaar 1685 heeft R. Boyle wederom een grote bijdrage geleverd aan de kennis van het water door een aantal waterbekkens grondig te onderzoeken. Met waardering spreekt hij over de supervluchtige 'Hepar' van zwavel. Deze ontstaat door distillatie uit vaste alkali, zwavel en ammoniakzout, kleurt onder invloed van nu eens groene dan weer blauwgroene vitriool onmiddellijk zwart en Boyle meent dat met behulp van vitriool (de) verborgen zwavel hieruit kan worden vrijgemaakt. Ja zelfs heeft hij waargenomen dat een arsenicum-oplossing onder invloed van vitriool zwart kleurt en uiteenvalt. Hij beweert dat hem een methode bekend is om gewoon keukenzout zonder enige uitwaseming te ontbinden; hij beweert dit wel maar beschrijft het niet! (...) In het begin van de huidige eeuw [17de, red.] zullen zij ook begonnen zijn met het toepassen van andere stoffen. D. Regis en Didier gebruikten anno 1699 tinctuur van de Malva-bloemen (een kruid!) waarvan we weten dat het onder invloed van zuren rood en onder invloed van alkaliën groen kleurt.

In die tijd ook begon D. Boulduc kalkwater en verzadigde azijn toe te passen. Menigeen, door Burleto naar Aken gestuurd, zag daar vol verbazing hoe een zilveren beker waarin gedurende drie dagen water uit de warmwaterbron werd bewaard, als het ware goudkleurig werd. Dit verschijnsel, onlangs door Boyle opgemerkt en toegeschreven aan de werking van zwavel, werd later door Homberg op dezelfde manier verklaard.

Anno 1707 gebruikte Burlet een oplossing van aluin, papier gedoopt in Heliotropium(vocht), papier rood gekleurd door de geest van vitriool, gedistilleerde azijn, tinctuur van rozen uit Damascus, gewonnen zonder gebruik van enig zuur, en sommige andere (hulp)middelen voor hetzelfde doel. Tegen de uitwaseming verving Geoffroi anno 1707 de kannen van melkglas door gesloten distilleerbuizen.

Bovendien publiceerde Boulduc in de jaren 1726 en 1729 nog andere varianten. Het spreekt voor zich dat de uitwaseming wordt doorgezet totdat de stof volledig droog is; later wordt het deel zout opnieuw losgemaakt (opgelost). Hij was van oordeel dat het een eenvoudige klus was om de hele laag van het residu te scheiden, of de verschillende stoffen naar hun specifieke aard te groeperen, dat laatste juist door gebruik te maken van de uitwaseming. Ook toonde hij aan door het laten neerslaan met behulp van een zoveel mogelijk gerectificeerde geest van wijn, dat water voordat het wordt blootgesteld aan verhitting, altijd zouten bevat. En zo wordt uit de resultaten die hierboven in het kort vermeld zijn voldoende duidelijk dat tenminste rond het midden van de 17de eeuw het merendeel van de toen bekende reagentia ook in gebruik waren, al moeten we na die conclusies grondig bekeken te hebben toegeven dat de resultaten niet altijd (even) nauwkeurig waren maar vaak in meerdere of mindere mate van de werkelijkheid afweken. Het is echter niet de bedoeling van dit werk om alleen maar bezig te zijn met sterk verouderde opvattingen over allerlei vreemde zaken die we in water tegenkomen. (...) Onder

salpeter werd vroeger niets anders verstaan dan natrium, een alkalihoudend mineraal, dat Hierne in 1682 voor het eerst waarnam in Egrensische zuurachtige en dat F. Hofman later in verschillende geneeskrachtige bronnen ontdekte. Anno 1729 heeft Boulduc het karakter ervan uitvoerig uitgelegd. (...) Anno 1628 vond Lister calcium in water en aan het uiteinde van het rivierengebied vond anno 1752 Le Roy eenzelfde zout(achtige stof). In 1756 onderzocht Marggraf Magnesium-zout en calcium-nitraat. Toen water met zwavelzuur onder invloed van galnoten zwart kleurde en veel zuurachtige stoffen dezelfde eigenschap hebben, rees onmiddellijk de verdenking dat dat gebeurde onder invloed van hetzelfde zout. Theostrastus Parcellus geloofde daar onvoorwaardelijk in; anderen echter, die, nadat de uitwaseming ten einde was, tevergeefs naar kristallen van zwavelzuur zochten, begonnen eindelijk te twijfelen maar hun twijfel was zeer divers. Heel wat van hen meenden dat deze waterbekkens noch ijzer noch vitriool bevatten, maar een redelijk zacht mineraal van ijzer en ‘ens’ zodat zij in eerste instantie aan ijzer dachten; anderen echter dachten meer aan vluchtig vitriool; en zo verder.

F. Hoffman probeerde in het begin van onze eeuw een nieuw systeem van mineralen bevattende waterbekkens vast te stellen, waarbij hij uitging van het ontkennen dat zuurachtige stoffen werkelijk zuren in substantiële vorm bevatten. Hij erkende echter het bestaan van een zure damp, die in combinatie met een principe van zeg maar ‘elastische lucht’ – dat als ‘Geest van de Wereld’ (spiritus mundi) werd verkocht – in geneeskrachtig water de geneeskracht tot stand zou brengen; maar het werd geacht vluchtig te zijn en zich gemakkelijk te verspreiden. Zuurachtige zijn vergelijkbaar met alkali-achtige, omdat zij (beide) gemengd met een zuur gaan bruisen en het sap van viooltjes groen kleuren; al zijn deze verschijnselen overigens voor meerdere uitleg vatbaar.

Terwijl er geen ander alkali waargenomen werd dan dat overbleef na verbranding en waarvan men aannam dat het daarbij onstond, onkenden velen de aanwezigheid van andere alkali daarin. Hoffmann meende dat alkali onder invloed van de damp van zwavel (zelf) ontstond, die (zwavel) tesamen met kalk, alkali van een verschillende fijnheid zou produceren, ongeacht of het vuur lang of kort brandde. Henckel maakte alkali uit keukenzout, hoewel hij zegt niet te weten hoe het zuur (van het keukenzout) verdreven wordt.

(...) Als laatste voel ik mij verplicht te wijzen op het feit dat de veelzijdige kennis van water, die wij ons heden ten dage verworven hebben, velen heeft aangezet om de verschillende soorten water te ordenen naar (hun) samenstelling. Uitgaande van dit principe publiceerde de beroemde hooggeleerde en adellijke J.G. Wallerius zijn Hydrologisch Systeem in 1748. F.A. Carthuyser stelde iets dergelijks op in 1758 en D. Monnet in 1772; waarbij ik dan niet noem al diegenen die zich beperkten tot bepaalde gebieden en niet alle bekende (niet bedoeld: ‘bekend’ in de zin van ‘beroemd’, maar ‘die we kennen!’) waterbekkens erbij haalden.”

Het fragmentarisch overzicht van Bergman waaruit hier enkele passages overgenomen zijn geeft inzicht in de ontwikkeling van de analyses van (drink)water. Dezelfde methodieken zijn destijds voor de analyse van regenwater gebruikt.

Bijlage B

*Ammoniakemissiefactoren voor de verschillende diercategorieën,
overgenomen uit de uitvoeringsregeling Interimwet ammoniak en veehouderij
(VROM/LNV, 1996)
GL = Groen-label-stal*

Categorie	Emissie in kg NH ₃ per dierplaats per jaar
<i>Hoofdcategorie A: Rundvee</i>	
A 1. melk- en kalfkoeien ouder dan 2 jaar	
A 1.1 grupstal met drijfmest, ammoniakverdampend oppervlak van grup en kelder max. 1,2 m ² per koe (GL)	3,0
A 1.2 loopstal met hellende vloer en giergoot of met roostervloer; beide met spoelsysteem	4,4
A 1.3 loopstal met hellende, gecoate vloer en giergoot; max. 3 m ² mestbesmeurd oppervlak per koe (GL)	4,4
A 1.4 loopstal met hellende vloer en spoelsysteem; max 3,75 m ² mestbesmeurd oppervlak per koe (GL)	4,4
A 1.5 overige bedrijven	8,8
A 2. zoogkoeien en overig rundvee ouder dan 2 jaar	8,8
A 3. vrouwelijk jongvee tot 2 jaar	3,9
A 4. vleesvarkens van 0 tot 6 maanden	1,5
A 5. vleesstieren en overig vleesvee tot 2 jaar	
A 5.1 van 0 tot 6 maanden	2,3
A 5.2 van 6 tot 24 maanden	8,1
<i>Hoofdcategorie B: Schapen</i>	
B 1. schapen ouder dan 1 jaar, inclusief lammeren tot 45 kg	0,70
<i>Hoofdcategorie C: Geiten</i>	
C 1. geiten ouder dan 1 jaar, inclusief aanfok	2,3

Categorie
Emissie
 in kg NH₃
 per dierplaats per jaar

*Hoofdcategorie D: Varkens***D 1. Fokzeugen inclusief biggen tot 25 kg**

D 1.1 biggenopfok (gespeende biggen)	
D 1.1.1 vlakke gecoate keldervloer met tandheugelschuifstelsysteem (GL)	0,18
D 1.1.2 spoelgotensysteem met dunne mest gedeeltelijk roostervloer (GL)	0,21
D 1.1.3 mestgoot met schuine wand en ontmestingsstelsysteem (GL)	0,13
D 1.1.4 ondiepe mestkelders met water- en mestkanaal (GL)	0,26
D 1.1.5 halfroostervloer met verkleind mestoppervlak	0,34
D 1.1.6 mestopvang in- en uitspoelen met aangezuurde vloeistof (volledig roostervloer) (GL)	0,16
D 1.1.7 mestopvang in- en uitspoelen met aangezuurde vloeistof (gedeeltelijk roostervloer) (GL)	0,22
D 1.1.8 overige bedrijven	0,6
 D 1.2 kraamzeugen (inclusief biggen tot spenen)	
D 1.2.1 spoelgotensysteem met dunne mest (GL)	3,3
D 1.2.2 kunststof schijnvloer met schuif onder de roosters (GL)	3,7
D 1.2.3 vlakke, gecoate keldervloer met tandheugelschuifstelsysteem (GL)	4,0
D 1.2.4 mestschuif met gecoate, hellende keldervloer en giergoot (GL)	3,1
D 1.2.5 mestgoot met ontmestingsstelsysteem (GL)	3,2
D 1.2.6 ondiepe mestkelders met water- en mestkanaal (GL)	4,0
D 1.2.7 kraamopfokhok met hellende plaat	5,0
D 1.2.8 mestopvang in- en uitspoelen met aangezuurde vloeistof (GL)	3,1
D 1.2.9 overige bedrijven	8,3
 D 1.3 guste en dragende zeugen	
D 1.3.1 smalle mestkanalen met metalen driekant roostervloer (GL)	2,4
D 1.3.2 mestgoot met combinatie-roostervloer en frequente ontmesting (GL)	1,8
D 1.3.3 spoelgotensysteem met dunne mest (GL)	2,5
D 1.3.4 mestopvang in- en uitspoelen met aangezuurde vloeistof (GL)	1,8
D 1.3.5 overige bedrijven	4,2

Categorie	Emissie
	in kg NH ₃ per dierplaats per jaar
D 2. dekberen, 7 maanden en ouder	5,5
D 3. vleesvarkens, opfokberen van ca. 25 kg tot 7 maanden, opfokzeugen van ca. 25 kg tot eerste dekking	
D 3.1 volledige roostervloer	3,0
D 3.2 gedeeltelijke roostervloer	
D 3.2.1 gehele dierplaats onderkelderde zonder stankafsluiter	3,0
D 3.2.2 mestopvang in- en uitspoelen met NH ₃ -arme vloeistof (inclusief aanzuren) (GL)	1,4
D 3.2.3 koeldekstelsysteem met metalen driekant roostervloer	1,4
D 3.2.4 mestopvang in met formaldehyde behandelde mestvloeistof in combinatie met metalen driekant roostervloer (GL)	0,8
D 3.2.5 mestopvang in water in combinatie met metalen driekant roostervloer (GL)	1,1
D 3.2.6 koeldekstelsysteem (200% koeloppervlak) (GL)	1,2
D 3.2.7 overige gedeeltelijk roostervloer	2,5
D 3.3 scharrelvarkens	3,0
<i>Hoofdcategorie E: Kippen</i>	
E 1. opfokhennen en hanen van legrassen; jonger dan 18 weken	
E 1.1 open mestopslag onder de batterij al dan niet voorzien van een mestschuif (flat-deck kooien, trapkooien of compactkooien voor natte mest)	0,045
E 1.2 mestbandbatterij voor natte mest met afvoer naar een gesloten opslag (minimaal 2 maal per week ontmesten) (GL)	0,020
E 1.3 compactbatterij waarvan de natte mest 2 maal daags dmv mestschuiven en een centrale mestband afgevoerd wordt naar een gesloten opslag (GL)	0,011
E 1.4 batterij met geforceerde mestdroging (kanalenstal)	0,208
E 1.5 mestbandbatterij voor droge mest met geforceerde mestdroging (GL)	0,020/0,050
E 1.6 grondhuisvesting (strooiselvloer, roostervloer)	0,096
E 2. legkippen evenals (groot-)ouderdieren van legrassen	
E 2.1 open mestopslag onder de batterij al dan niet voorzien van een mestschuif (flat- deckkooien, trap- of compactkooien voor natte mest)	0,083

Categorie	Emissie
	in kg NH ₃ per dierplaats per jaar
E 2.2 mestbandbatterij voor natte mest met afvoer naar een gesloten opslag (minimaal 2 maal per week ontmesten) (GL)	0,035
E 2.3 compactbatterij waarvan de natte mest 2 maal daags dmv mest-schuiven en een centrale mestband afgevoerd wordt naar een gesloten opslag (GL)	0,020
E 2.4 batterij met geforceerde mestdroging (kanalenstal)	0.386
E 2.5 mestbandbatterij voor droge mest met geforceerde mestdroging (GL)	0,035/0,085
E 2.6 grondhuisvesting (strooiselvloer, roostervloer)	0,178
E 3. ouderdieren van vleeskuikens in opfok; jonger dan 19 weken	0,128
E 4. ouderdieren van vleeskuikens	
E 4.1 groepskooi voorzien van mestband en geforceerde mestdroging (GL)	0,080
E 4.2 overige bedrijven	0,58
E 5. vleeskuikens	
E 5.1 zwevende vloer met strooiseldroging (GL)	0,005
E 5.2 geperforeerde vloer met strooiseldroging	0,014
E 5.3 overige vleeskuikenshouderijsystemen	0,05
<i>Hoofdcategorie F: Kalkoenen</i>	
F 1. ouderdieren van vleeskalkoenen in opfok van 0 tot 6 weken	0,15
F 2. ouderdieren van vleeskalkoenen in opfok van 6 tot 30 weken	0,47
F 3. ouderdieren van vleeskalkoenen van 30 weken en ouder	0,59
F 4. vleeskalkoenen	0,40
<i>Hoofdcategorie G: Eenden</i>	
G 1. ouderdieren van vleeseenden van 0 tot 24 maanden	0,32
G 2. vleeseenden	
G 2.1 binnen mesten	0,117
G 2.2 buiten mesten (per afgeleverde eend)	0,019

Categorie	Emissie
	in kg NH ₃ per dierplaats per jaar
<i>Hoofdcategorie H: Pelsdieren</i>	
H 1. nertsen, per fokteef	
H 1.1 open mestopslag onder de kooi	0,58
H 1.2 dagontmesting met afvoer naar een gesloten opslag (GL)	0,25
H 2. zilvervossen, per fokmoer	
	1,35
H 3. blauwvossen, per fokmoer	
	2,7
<i>Hoofdcategorie I: Konijnen</i>	
I 1. voedster inclusief rammen, opfokdieren en vleeskonijnen	
	2,7
<i>Hoofdcategorie J: Parelhoenders</i>	
J 1. parelhoenders voor de vleesproductie	
	0,05
<i>Hoofdcategorie K: Paarden</i>	
K 1. volwassen paarden (3 jaar en ouder)	
K 1.1 in zomer op stal	9,3
K 1.2 in zomer niet op stal	4,6
K 2. paarden in opfok (jonger dan 3 jaar)	
	3,9
K 3. volwassen pony's (3 jaar en ouder)	
K 3.1 in zomer op stal	5,7
K 3.2 in zomer niet op stal	2,9
K 4. pony's in opfok (jonger dan 3 jaar)	
	2,4
<i>Hoofdcategorie L: Struisvogels</i>	
L 1. struisvogelouderdieren	
	2,5

