



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

# Stand van zaken ‘Ammoniak van Zee’

Tussenrapportage april 2023



## **Stand van zaken 'Ammoniak van Zee'**

Tussenrapportage april 2023

RIVM-briefrapport 2023-0308

## Colofon

© RIVM 2023

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

Het RIVM hecht veel waarde aan toegankelijkheid van zijn producten. Op dit moment is het echter nog niet mogelijk om dit document volledig toegankelijk aan te bieden. Als een onderdeel niet toegankelijk is, wordt dit vermeld. Zie ook [www.rivm.nl/toegankelijkheid](http://www.rivm.nl/toegankelijkheid).

DOI 10.21945/RIVM-2023-0308

A. Bleeker (auteur), RIVM  
M. Poelhuis (auteur), RIVM  
A. van Pul (auteur), RIVM  
K. Siteur (auteur), RIVM  
A. Stolk (auteur), RIVM  
R. Verwij (auteur), RIVM  
R. Wichink-Kruit (auteur), RIVM

Contact:

A. Bleeker  
Stoffen Monitoring & Onderzoek Stikstof  
[albert.bleeker@rivm.nl](mailto:albert.bleeker@rivm.nl)

Dit onderzoek werd verricht in opdracht van Ministerie van LNV in het kader van Programma 36.

Dit is een uitgave van:  
**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**  
Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven  
Nederland  
[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

## Publiekssamenvatting

### **Stand van zaken ammoniak van zee.**

Tussenrapportage april 2023

Het RIVM brengt elk jaar kaarten uit waarop staat aangegeven hoeveel stikstof in Nederland op de bodem neerslaat (depositie). Deze kaarten kunnen gebruikt worden om het stikstofbeleid te monitoren. Bekend is dat de concentratie ammoniak aan de kust volgens berekeningen lager is dan volgens metingen. Dit verschil wordt gecorrigeerd door aan de berekeningen een extra ammoniakbron toe te voegen in de vorm van ammoniak uit de zee. Maar deze toegevoegde hoeveelheid ammoniak blijkt veel groter te zijn dan de hoeveelheid die in theorie uit zee kan verdampen.

Het RIVM onderzoekt daarom verder naar de oorzaken van het verschil tussen de berekende en gemeten ammoniakconcentraties aan de kust. Daartoe zijn drie mogelijke oorzaken onderzocht: metingen, modelberekeningen en ontbrekende bronnen. Uit deze tussenrapportage blijkt dat het verschil niet aan de metingen kan liggen. Er zijn een paar kleine invloeden gevonden die de metingen kunnen verstoren, maar deze hebben geen groot effect. Ook zijn er geen grote bronnen over het hoofd gezien die vanuit zee grote hoeveelheden ammoniak uitstoten, zoals de scheepvaart. De bijdrage van de scheepvaart is heel klein en kan het verschil tussen de berekeningen en metingen niet verklaren.

Waarschijnlijk is de oorzaak van het verschil dat het rekenmodel niet helemaal rekening kan houden met de complexe weersituatie en de aard van het landschap aan de kust. Dit heeft mogelijk invloed op de hoeveelheid ammoniak die in de kuststrook neerslaat. Hoe groot die invloed precies is, wordt verder onderzocht.

Het is nog niet zeker of deze inzichten zo kunnen worden gebruikt om tot een betere modellering te komen en daarmee kan leiden tot aanpassingen in de berekende concentratie- en de depositiekaarten. Elk jaar wordt het AERIUS-model aangepast aan nieuwe inzichten. Eventuele aanpassingen zullen in deze cyclus worden meegenomen zodra duidelijk is hoe dat het beste kan worden gedaan. Tot die tijd wordt het huidige model gebruikt. Over uiterlijk een half jaar wordt een update gegeven van de voortgang van het onderzoek.

Kernwoorden: ammoniak, stikstofdepositiekaarten, kust, rekenmodel, emissiebronnen, zee, zee-emissies



## Synopsis

### **State of affairs: Ammonia from the sea**

Interim report April 2023

Each year, RIVM publishes maps showing the amount of nitrogen deposited onto the surface in the Netherlands. These maps can be used to monitor nitrogen policy. It is a known fact that the concentration of ammonia along the coast according to model calculations is lower than the concentration actually measured. This difference is corrected by adding an additional source of ammonia to the model in the form of ammonia from the sea. However, this additional amount of ammonia appears to be much larger than the amount that can evaporate from the sea in theory.

That is why RIVM is investigating the causes of the difference between the modelled and measured ammonia concentrations along the coast further. It is looking at three possible causes: measuring artefacts, missing sources of ammonia and causes related to model calculations. From this interim report, it is clear that the difference is not caused by the measurements. Some minor influences that disturb the measurements were found, but these have no significant effect. Also, no major sources emitting large amounts of ammonia from the sea (e.g. shipping) have been overlooked. The shipping contribution is very small and cannot explain the difference between calculations and measurements.

The likely cause of the difference is that the model is not fully able to take into account the complex weather and terrain conditions along the coast. This may have a considerable effect on the amount of ammonia deposited in the coastal region. The impact of the effect is being investigated further.

It is not yet clear what these insights mean in terms of possible adjustments to the model, and thus for the calculated concentration and deposition maps. The AERIUS model is updated using new insights annually. Possible adjustments will be included in this update cycle as soon as it is clear how this can be done in the best way. Until then, the current model will be used. A further update about the progress of the investigation will be released within the next six months.

**Keywords:** ammonia, nitrogen deposition maps, coast, model, emission sources, sea, sea emissions





## Inhoudsopgave

### **Samenvatting — 9**

#### **1      **Introductie — 11****

#### **2      **Metingen — 15****

2.1      Langere meetreeks — 15

2.2      Invloed aërosolen op de gemeten ammoniakconcentratie — 16

2.2.1    Opzet — 17

2.2.2    Resultaten — 17

#### **3      **Ontbrekende bronnen — 21****

3.1      Emissies uit water — 21

3.1.1    Schatting van NH<sub>3</sub> emissies uit Nederlandse kustwateren — 21

3.1.2    Onderzoek met het EMEP-model — 22

3.2      Zeescheepvaart — 23

3.3      Smalle strook met emissies vlak voor de kust — 24

#### **4      **Modelberekeningen — 27****

4.1      Modelberekeningen met EMEP en OPS — 27

4.2      Depositie op water — 28

4.3      Zee-land overgang en geaccidenteerd terrein — 30

4.4      Meteorologische gegevens — 32

#### **5      **Conclusies — 37****

5.1      Conclusies metingen — 37

5.2      Conclusies ontbrekende bronnen — 37

5.3      Conclusies modelberekeningen — 37

5.4      Conclusies samengevat — 39

#### **6      **Literatuur — 41****

#### **7      **Appendix A — 43****



## Samenvatting

Dit rapport beschrijft de tussenresultaten van een onderzoek naar de mogelijke oorzaken van een geconstateerd verschil tussen de gemeten en berekende concentraties van ammoniak langs de Nederlandse kust. In het RIVM rapport 'Ammoniakdepositie in de duinen langs de Noordzee- en Waddenzeekust' (Noordijk et al., 2014) is een analyse gemaakt van dat verschil. Om het verschil te verkleinen is in het model een emissiebron 'ammoniak vanuit zee' geïntroduceerd. Daarbij werd een Chlorofyl-a kaart gebruikt om de betreffende emissies ruimtelijk te verdelen. Nader onderzoek heeft intussen laten zien dat de omvang van deze emissies te hoog is ingeschat.

Met het wegvallen van 'ammoniak uit zee' als volledige verklaring voor het verschil langs de kust is er verkennend onderzoek gestart om mogelijke verklaringen voor het verschil te vinden. In dit rapport zijn drie hypothesen onderzocht: 1) het ligt aan de metingen, 2) het ligt aan ontbrekende bronnen en/of 3) het ligt aan de modelberekeningen.

Ten aanzien van de metingen is de mogelijke invloed van aërosolen op de meetresultaten onderzocht. Hiervoor zijn acht maanden lang aanvullende metingen gedaan. Dit onderzoek laat zien dat verdamping van aërosolen van de filters op de passieve samplers tot iets hogere ammoniakconcentraties kan leiden (max. 7% concentratietoename na kalibratie aan de LML-metingen). Dit beeld is echter niet consistent; er zijn ook meetpunten die geen concentratietoename laten zien.

Ten aanzien van de ontbrekende bronnen blijkt dat er wel ammoniak vrij kan komen uit zee, echter de hoeveelheid ammoniak die uit het zeewater vrijkomt is aanzienlijk kleiner dan nu in het model wordt aangenomen. Een gevoeligheidstest laat zien dat ook met een kleinere strook van emissies voor de kust, het verschil tussen metingen en modelberekeningen verkleind kan worden. Het lijkt er echter op dat de emissies in die strook dan nog steeds erg hoog moeten zijn om het volledige verschil te kunnen verklaren. Verder onderzoek en vergelijking met metingen van Rijkswaterstaat moeten hier uitsluitsel over geven. Daarnaast zou er mogelijk een proces op het (droogvallend) strand en slikken kunnen zijn dat voor emissie van ammoniak kan zorgen. Het RIVM wil deze mogelijke emissieoorzaak samen met het NIOZ verder onderzoeken. Onderzoek naar ontbrekende bronnen op de Noordzee laat zien dat het niet aannemelijk is dat zeescheepvaart een significante bron van ammoniak is.

Ten aanzien van de modelberekeningen zijn er een aantal mogelijke verklaringen onderzocht. Allereerst geeft een reductie van de depositie op zee (door een hogere pH en ammoniumconcentratie in het zeewater) een hogere ammoniakconcentratie langs de kust. Hoe realistisch deze hogere ammoniumconcentraties in het zeewater zijn, moet uit de vergelijking met metingen van Rijkswaterstaat komen. Daarnaast houdt het OPS-model geen rekening met het veranderende stromingspatroon bij de overgang van zee- naar landoppervlak en met het geaccidenteerde duingebied. Dit kon nog niet in detail worden

uitgezocht. Om een indruk van een mogelijk effect van geaccidenteerd terrein en het veranderde stromingspatroon zijn gevoeligheidstests gedaan naar de variatie in de hoogte waarop de concentratie berekend wordt (receptorhoogte) en het gebruik van andere meteorologische gegevens.

Een vergelijking van berekeningen op verschillende hoogtes laat zien dat het verschil tussen de berekeningen en de metingen kleiner wordt als er naar een grotere receptorhoogte gegaan wordt. Dit zou voor een aantal duintoppen kunnen gelden maar zeker niet voor alle meetlocaties in het duingebied. Een gevoeligheidstest met meteorologische omstandigheden die meer representatief zijn voor landinwaarts gelegen gebieden laat zien dat de meteorologie een belangrijke invloed heeft op de berekende concentraties aan de kust. Beide aspecten tonen aan dat dit mogelijk het gevolg is van een ander stromingspatroon bij de duinen. Hier wordt verder onderzoek naar gedaan. Daarbij zal ook gekeken worden naar de representativiteit van de depositieparametrisatie voor het duingebied.

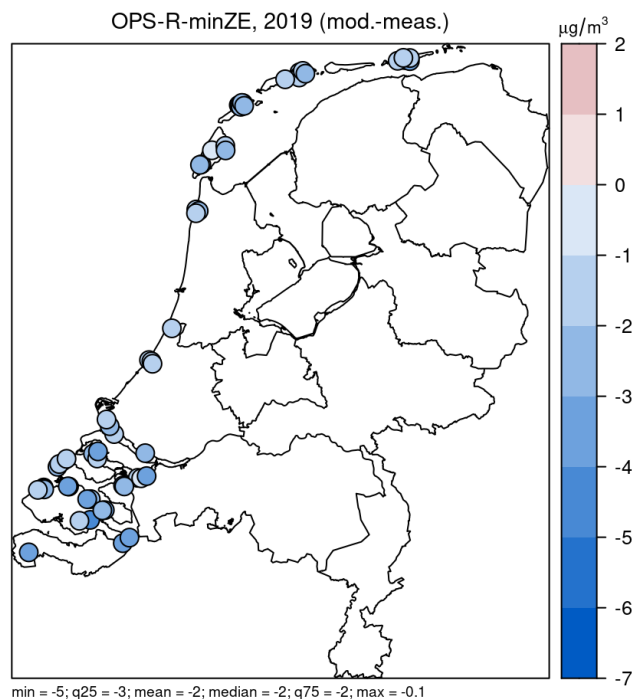
Er is op voorhand niet te zeggen wat de uiteindelijke gevolgen zijn voor de berekende depositie langs de kust. Dit komt omdat een aantal mogelijke aanpassingen in het model alleen effect kunnen hebben op de concentratie, waarbij de berekende depositie vrijwel gelijk blijft, en andere aanpassingen ook of alleen de berekende depositie beïnvloed.

Het is nog niet zeker of deze inzichten zo kunnen worden gebruikt om tot een betere modellering te komen en daarmee kan leiden tot aanpassingen in de berekende concentratie- en de depositiekaarten. Elk jaar wordt het AERIUS-model aangepast aan nieuwe inzichten. Eventuele aanpassingen zullen in deze cyclus worden meegenomen zodra duidelijk is hoe dat het beste kan worden gedaan. Tot die tijd wordt het huidige model gebruikt. Over uiterlijk een half jaar wordt een update gegeven van de voortgang van het onderzoek.

## 1 Introductie

### *Algemeen*

In het RIVM-rapport 'Ammoniakdepositie in de duinen langs de Noordzee- en Waddenzee kust' is een analyse gemaakt van het verschil tussen gemeten en de met het OPS-model berekende ammoniakconcentraties (Noordijk et al., 2014). Dit verschil is ook niet overal hetzelfde, zoals in Figuur 1 te zien is. Het verschil varieert van 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (op Texel) tot 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (meer landinwaarts in Zeeland), met een gemiddeld verschil voor de kuststations van 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (gemodelleerd is daarmee ca. 60% van de gemeten concentraties)

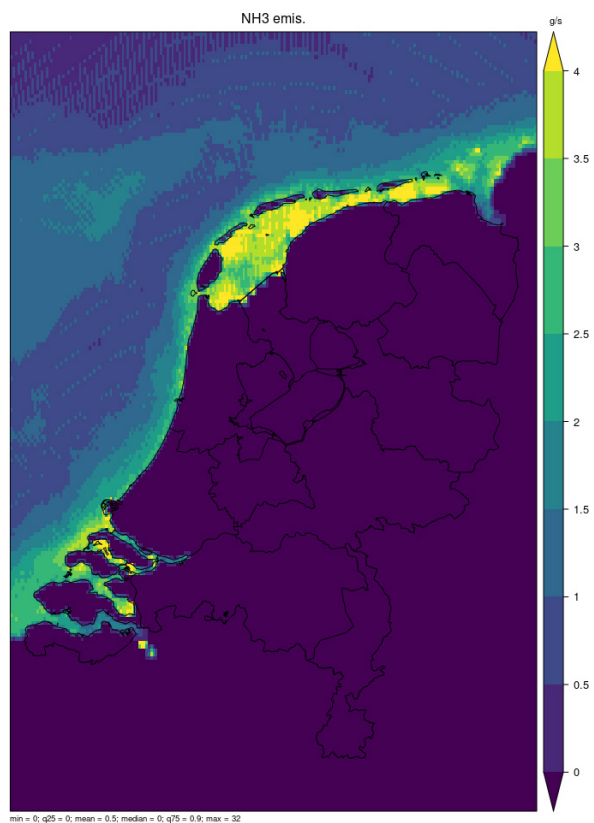


*Figuur 1* Verschil tussen gemodelleerde en gemeten ammoniakconcentratie voor 2019 voor het duingebied (en Zeeland). Berekening met OPS, zonder bijdrage uit zee.

Noordijk et al. geven aan dat een oorzaak voor dat verschil zou kunnen voortkomen uit het feit dat de emissie van ammoniak vanuit de kustzone naar de atmosfeer niet in het OPS-model is meegenomen. Aan het model is vervolgens een emissie voor ammoniak uit zee toegevoegd, op basis van het gemiddelde algenpatroon (via chlorophyl-a concentratie in het zeewater) in de Noord- en Waddenzee. Dit met de randvoorwaarde dat door deze toevoeging het verschil tussen de berekende en gemeten ammoniakconcentraties in de duingebieden uiteindelijk minimaal zou zijn. Noordijk et al. geven in hun rapport al aan dat er 'nog geen volledige causale onderbouwing van het proces beschikbaar is'. Hierbij is volgens Noordijk et al. ook niet met zekerheid te zeggen of de door hen gepresenteerde resultaten in de toekomst blijven gelden. Om de procesmatige onderbouwing van de

ammoniakstroom uit zee naar de duinen te verbeteren, zou nader onderzoek aldus Noordijk et al. nodig zijn.

De emissie 'vanuit zee' was dus in eerste instantie een middel om het verschil tussen de gemeten en berekende concentratie van ammoniak te minimaliseren. Hierbij werd de chlorofyl-kaart alleen gebruikt om de emissies ruimtelijk te kunnen verdelen. De concentratie van algen in het zeewater is daarbij niet gebruikt om de grootte van de emissies te bepalen. Figuur 2 laat de verdeling van de ammoniakemissie zien, zoals die sinds het Noordijk et al. rapport is meegenomen in de OPS-berekeningen.



Figuur 2  $\text{NH}_3$  emissies vanuit zeewater zoals toegepast in het OPS model.

Zowel de ruimtelijke verdeling als de omvang van de emissie zijn door de jaren heen constant verondersteld in de berekeningen. De emissie vanuit zee, zoals aangenomen op basis van het verschil tussen de gemeten en berekende concentratie, kwam daarbij uit op ca. 30 kton ammoniak voor het Nederlandse deel van de Noordzee.

Deze emissies, en de op basis daarvan berekende concentratie en depositie, waren dus in eerste instantie bedoeld om 'het gat' tussen gemeten en berekende concentratie van ammoniak te dichten. Deze bijdrage werd als een aanvulling op de zogenaamde 'meetcorrectie' meegenomen in de berekeningen van de concentratie- en depositiekaarten (GCN/GDN<sup>1</sup>, AERIUS). Echter, de emissies zijn daarbij

<sup>1</sup> Zie hiervoor bijvoorbeeld: Hoogerbrugge et al. R (2019) Grootschalige concentratie- en depositiekaarten Nederland, Rapportage 2019. RIVM Rapport 2019-0091.

als aparte broncategorie meegenomen in de berekeningen en kregen daarmee ook een naam: 'ammoniak uit zee'. Hiervan kon vervolgens ook de bijdrage aan de depositie berekend worden, die met name in de kuststrook tientallen procenten kan bedragen.

Verschillende vragen over deze bijdrage vanuit zee waren de aanleiding om deze bron van ammoniak nader te beschouwen. Een onderzoek door Dr. Martin Johnson (Univ. van East Anglia, UK) laat zien dat (in lijn met wat Noordijk et al. constateren) er een bijdrage vanuit zee verwacht kan worden. Er bestaat een chemisch evenwicht tussen ammonium en ammoniak in zeewater, waarbij het uiteindelijke evenwicht mede afhankelijk is van de temperatuur van het zeewater (Asman et al., 1994; Johnson et al, 2008, 2010). Zo kunnen hogere zeewatertemperaturen leiden tot een verschuiving van het evenwicht en uiteindelijk tot meer ammoniak in de lucht leiden. Op basis van informatie over dit evenwicht en de heersende concentraties van ammonium in de kustwateren kan een inschatting van de emissie gemaakt worden. Dr. Johnson komt op een emissie die 50-100 ton NH<sub>3</sub> bedraagt, hetgeen een vele malen kleinere emissie is dan waarvan in de berekeningen wordt uitgegaan (zie 3.1.1 voor de uitgebreide versie van de rapportage van Dr. M. Johnson). Het verschil tussen de gemeten en berekende concentratie voor de meetlocaties langs de kust kan dus niet volledig verklaard worden door ammoniak uit zee.

Met het wegvallen van 'ammoniak uit zee' als volledige verklaring voor het verschil is er nader onderzoek nodig om een sluitende verklaring voor dit verschil te vinden. Wat zijn dan mogelijke verklaringen voor het verschil tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties aan de kust en wat betekent dit voor de depositiecijfers?

#### *Mogelijke verklaring verschil*

De bepaling van de stikstofdepositie gebeurt in Nederland op basis van metingen en modelberekeningen. In deze bepaling zitten onzekerheden die voortkomen uit onzekerheden in emissies, modelbenaderingen, metingen etc. Bij alle berekeningen die plaatsvinden in het domein van luchtkwaliteit en depositie komt dit voor en zijn de onzekerheden gewoonlijk in de orde van tientallen procenten.

Er kunnen diverse oorzaken zijn voor het geconstateerde verschil tussen de berekende en gemeten ammoniakconcentraties aan de kust. Afhankelijk van de oorzaak van deze verschillen zijn de implicaties voor de depositiebepaling aan de kust anders.

#### *Wat zijn de hypotheses?*

Voor het verschil tussen de berekende en gemeten concentraties kan gekeken worden naar de beide onderdelen van deze 'vergelijking': de metingen en de modelberekeningen. Het verschil kan veroorzaakt worden door deze beide aspecten afzonderlijk of een combinatie ervan. Hieronder zijn drie mogelijke hypotheses verder uitgewerkt.

#### **Hypothese A: Het ligt aan de metingen**

Over het algemeen wordt er van uit gegaan dat de metingen correct zijn. Toch kennen ook de metingen onzekerheden. Zo kan een

ammoniakmeting met Gradko-buisjes namelijk te hoog uitvallen. Een te hoge meting kan worden veroorzaakt door nalevering van ammoniak dat in de vorm van ammoniumaerosol op het filter zit. Met aanvullende experimenten is nagegaan wat het effect van deze nalevering zou kunnen zijn. In Hoofdstuk 2 worden de opzet en de resultaten van dit experiment beschreven.

**Hypothese B: Het ligt aan ontbrekende bronnen**

Voor de modelberekeningen is informatie over ammoniakbronnen nodig. Het kan zijn dat er bronnen die zich in de buurt van de metingen of dichtbij de kust bevinden en die niet bij de emissieregistratie bekend zijn. Een voorbeeld zou kunnen zijn emissies van lokale (water)vogelkolonies. In Hoofdstuk 3 wordt verder ingegaan op de mogelijke ontbrekende bronnen.

**Hypothese C: Het ligt aan de modelberekening.**

Er kan zich de situatie voordoen waarbij het OPS model langs de kust systematisch te lage concentraties berekent. Dit kan verschillende oorzaken hebben, waarbij de complexe situatie langs de kust mogelijk een grote rol speelt. Zo is het model misschien onvoldoende in staat om de land-zee-overgangen en de sterk variërende meteorologische omstandigheden goed te beschrijven. Eerste resultaten van het lopende onderzoek naar de rol van de modelberekeningen in het verschil tussen berekende en gemeten ammoniakconcentraties aan de kust worden in Hoofdstuk 4 beschreven.

In de volgende hoofdstukken gaan we verder in op de resultaten van het vervolgonderzoek dat uitgevoerd is binnen de verschillende hypothesen en wat daar de (voorlopige) conclusies bij zijn.



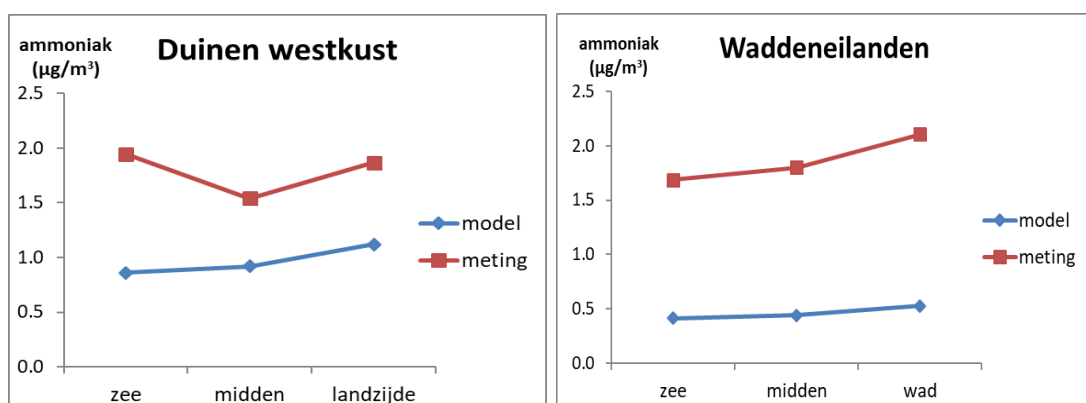
## 2 Metingen

In dit hoofdstuk worden verschillende aspecten rond de metingen langs de kust behandeld. Sinds de publicatie van het rapport van Noordijk et al. (2014) zijn de metingen langs de kust doorgegaan. Mogelijk kunnen de langere meetreeksen meer (of ander) inzicht verschaffen in de situatie met betrekking tot de ammoniakconcentraties in het kustgebied (2.1). Vervolgens wordt in 2.2 ingegaan op het experiment waarbij de mogelijke invloed van aërosolen op de meetresultaten is onderzocht.

### 2.1 Langere meetreeks

In het rapport van Noordijk et al. (2014) zijn de onderstaande grafieken te vinden, waarin voor het duingebied aan de westkust en voor de Waddeneilanden de gemeten en berekende ammoniakconcentraties zijn weergegeven. Voor de westkust<sup>2</sup> betreft het drie meetpunten in een rij dwars op de kust; een zogenaamd transect vanaf de zee naar meer landinwaarts. Voor de Waddeneilanden<sup>3</sup> gaat het om transecten vanaf de Noordzee naar de Waddenzee.

Deze figuren voor de westkust en de Waddeneilanden waren een belangrijke aanwijzing voor het feit dat er een relatief groot verschil was tussen de gemeten en berekende ammoniakconcentratie, en dat er sprake zou kunnen zijn van een bron van ammoniak die op zee zou liggen. Mede naar aanleiding van deze informatie is 'op zee' gezocht naar een bron van ammoniak waarmee het verschil tussen gemeten en berekende concentratie grotendeels teniet gedaan kon worden. De manier waarop dit vervolgens gedaan is, is beschreven in het rapport van Noordijk et al. (2014).



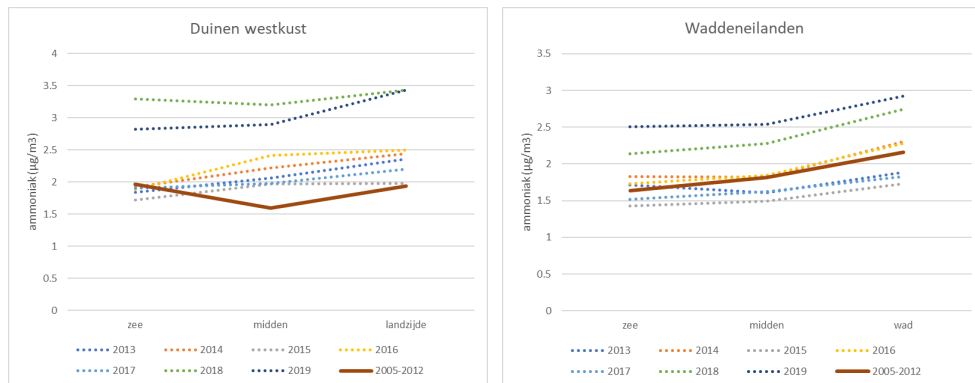
Figuur 3 Gemeten en gemodelleerde ammoniakconcentratie voor de periode 2005-2012 voor de duinen aan de westkust (links) en de Waddeneilanden (rechts). Bron: Noordijk et al. (2014).

De volgende grafieken (Figuur 4) geven eenzelfde soort overzicht van de gemeten concentraties voor de beide gebieden, maar dan aangevuld met metingen uit de periode 2013-2019. Voor de westkust is het patroon van de concentraties na 2012 veranderd. In vrijwel alle jaren na 2012 lopen de concentraties landinwaarts op. Voor de Waddeneilanden is

<sup>2</sup> Voor de westkust wordt in Noordijk et al. (2014) uitgegaan van het Zwanenwater, Kennemerland en Meijendel

<sup>3</sup> Voor de Waddeneilanden wordt uitgegaan van Vlieland en Terschelling en twee transecten op elk eiland

het patroon wel consistent in de tijd: oplopende concentraties vanaf de Noordzeekust naar de Waddenzee. Doordat de concentraties in het duingebied aan de westkust geen duidelijke verhoging meer laten zien aan de zeezijde zou er nu mogelijk minder reden zijn om aan te nemen dat er sprake is van een bijdrage vanuit zee. Het blijft echter opvallend dat de concentraties in de gehele kuststrook te laag worden berekend.



Figuur 4 Gemeten ammoniakconcentratie voor de periode 2005-2019 voor het duingebied aan de westkust (links) en de Waddeneilanden (rechts).

## 2.2 Invloed aerosolen op de gemeten ammoniakconcentratie

Zoals in de inleiding al genoemd, is de directe aanleiding voor de extra metingen het verschil tussen de gemeten en berekende ammoniakconcentraties langs de kust. Een deel van dit verschil kan te maken hebben met de metingen. In het verleden is er namelijk al geconstateerd dat er zich, bij de door het RIVM gebruikte monsterbuisjes, de situatie voordoet dat er hogere concentraties worden gemeten wanneer het filter onderin het buisje aanwezig blijft na de meetperiode en tijdens het transport. In eerdere publicaties wordt er melding van gemaakt dat dit te maken zou kunnen hebben met een mogelijke vervluchtiging van ammoniumnitraat wat zich op het filter kan verzamelen<sup>4</sup>. Bij veranderende temperatuur/vochtigheid/etc. kan dit ammoniumnitraat weer uiteen vallen en vervolgens als ammoniak gemeten worden in het buisje.

Om een eerste inschatting te maken van dit fenomeen is in de eerste helft van 2021 gedurende zes maanden een meetcampagne gestart in het Zwanenwater. Daarbij is een standaard triplo (met filter) en een triplo zonder filter op de vier locaties in het Zwanenwater opgehangen. De resultaten van deze campagne lieten inderdaad duidelijke verschillen zien tussen de beide varianten, waarbij het gemiddelde verschil voor bepaalde maanden op kon lopen tot ca. 30%. De metingen zonder filter gaven een lagere concentratie dan de metingen met filter. Naar aanleiding van deze campagne in het Zwanenwater is er besloten om de metingen uit te breiden naar zes locaties langs de kust en de zes LML stations. Dit om meer duidelijkheid te krijgen over de reikwijdte van het verschil. Wanneer dit fenomeen zich voordoet op meerdere stations langs de kust is er sprake van een situatie waarbij (een deel van) de geconstateerde afwijking door de metingen wordt veroorzaakt. Wanneer direct langs de kust sprake is van een ontbreken te hoog gemeten

<sup>4</sup> Sutton et al. (2001) Comparison of low cost measurement techniques for long-term monitoring of atmospheric ammonia. *Journal of Environmental Monitoring* **3**, pp. 446-453.

ammoniakconcentratie met 15-30% zal dit voor een deel vertaald worden in een lagere ammoniakdepositie. Met andere woorden: de huidige berekende deposities zijn langs de kust dan te hoog, hetgeen niet het geval is voor de overige gebieden meer landinwaarts. Hoeveel hoger hangt er vanaf hoe groot de afwijking in de ammoniakconcentratie na de ijking nog is (en of dit tijdens de ijking ook daadwerkelijk wordt meegenomen).

### 2.2.1

#### *Opzet*

Zoals hierboven al aangegeven zijn extra metingen uitgezet op twaalf locaties: zes MAN-gebieden langs de kust en zes LML stations. Tabel 1 geeft een overzicht van de twaalf locaties.

*Tabel 1 Meetstations meegenomen in deze meetcampagne.*

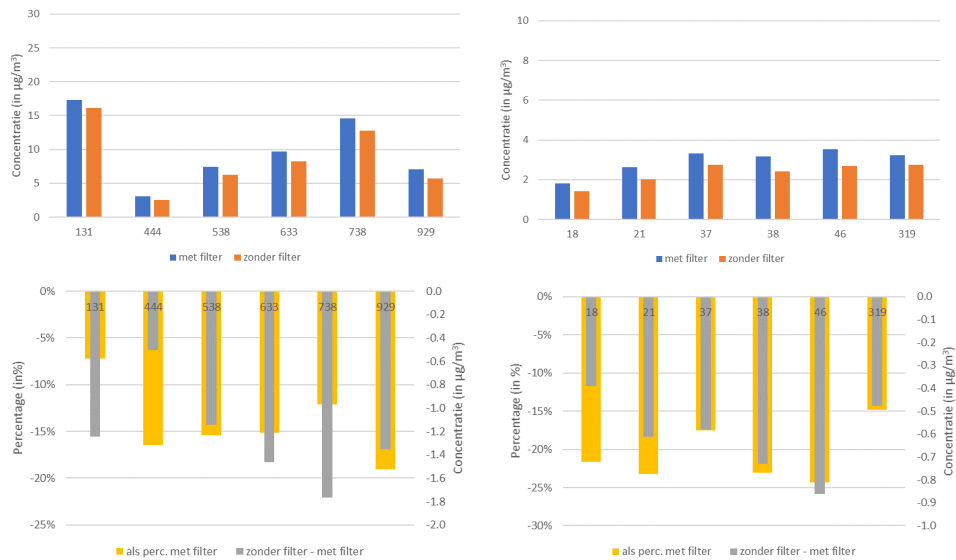
Type	Stationsnummer	stationsnaam
MAN	18	Terschelling
MAN	21	Zwanenwater
MAN	37	Kennemerland
MAN	38	Kop van Schouwen
MAN	46	Meyendel
MAN	319	Texel
LML	131	Vredepeel
LML	444	De Zilk
LML	538	Wieringerwerf
LML	633	Zegveld
LML	738	Wekerom
LML	929	Valthermond

De metingen zijn eind december 2021 gestart en liepen door tot en met augustus 2022. De verwachting is dat op basis van deze meetreeks al een duidelijk beeld gevormd kan worden in hoeverre het al dan niet verwijderen van het filter doorwerkt in de uiteindelijke MAN-meetresultaten. Voor een vergelijking van deze MAN-metingen met de LML metingen (o.b.v. miniDOAS), is gebruik gemaakt van de ongevalideerde gemiddelde maandconcentraties.

### 2.2.2

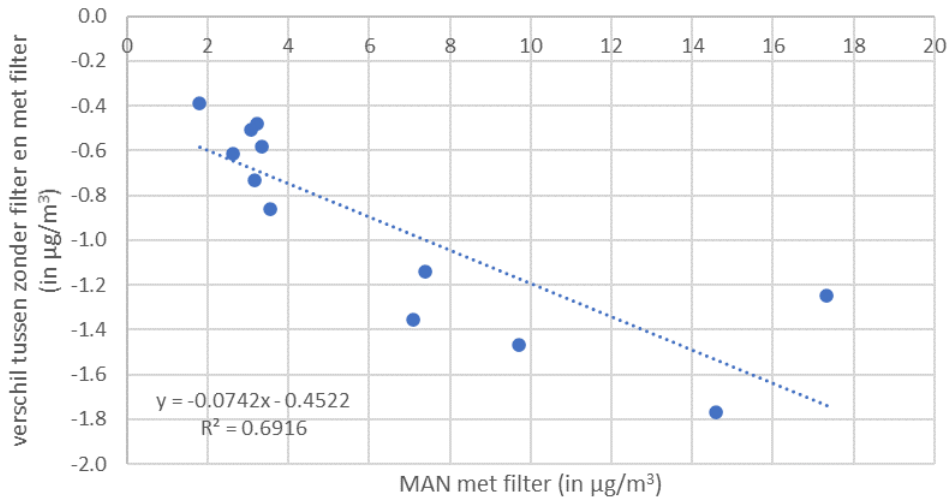
#### *Resultaten*

In de onderstaande figuren (Figuur 5) is voor de LML- (links) en MAN- (rechts) stations de gemeten concentratie weergegeven voor de situatie met en zonder filter. Het gaat hier om de gemiddelde concentratie voor de hele meetperiode (acht maanden). De bovenste figuren laten daarbij de absolute concentraties zien voor de beide situaties, terwijl de onderste figuren niet alleen het absolute verschil weergeven maar ook het verschil als percentage van de standaardmeting (met filter). Voor de LML-stations varieert het gemeten verschil tussen de beide varianten van 0,40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (De Zilk) tot 1,60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Vredepeel en Wekerom). Dit verschil is 7-19% van de totale gemiddelde concentratie van de standaard MAN-metingen (dus inclusief filter). Voor de MAN-stations zijn de concentraties op het niveau als die op het LML-station De Zilk (444). Ook hier varieert het absolute concentratieverschil en ligt tussen 0,20 en 0,80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De bijdrage van dit verschil aan de totale standaard concentratie bedraagt circa 8-25%.



Figuur 5 Gemiddelde concentraties (voor de hele meetperiode) voor de LML- (links) en MAN- (rechts) stations voor de metingen met en zonder filter.

Wanneer de hierboven genoemde concentratieverschillen uitgezet worden tegen de totale 'standaard' concentratie (met filter), is er een duidelijke relatie tussen beide te zien. Hoe hoger de concentratie, hoe groter het verschil en dus de bijdrage van de ammoniak/ammonium op het filter (Figuur 6).

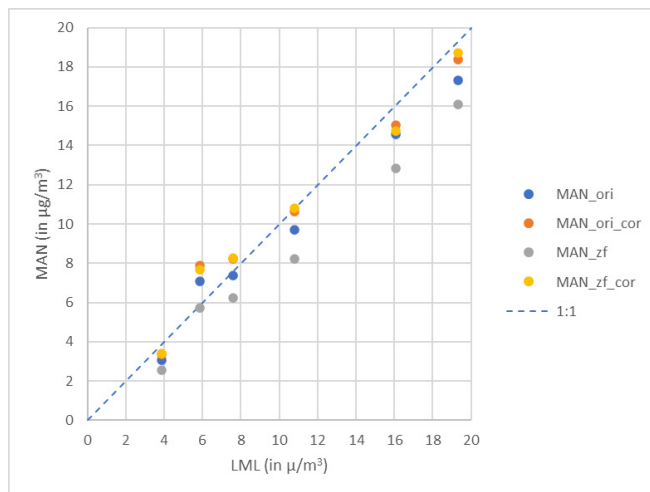


Figuur 6 Concentratieverschil (met en zonder filter) als percentage van de totale concentratie (met filter), uitgezet tegen de totale concentratie (met filter).

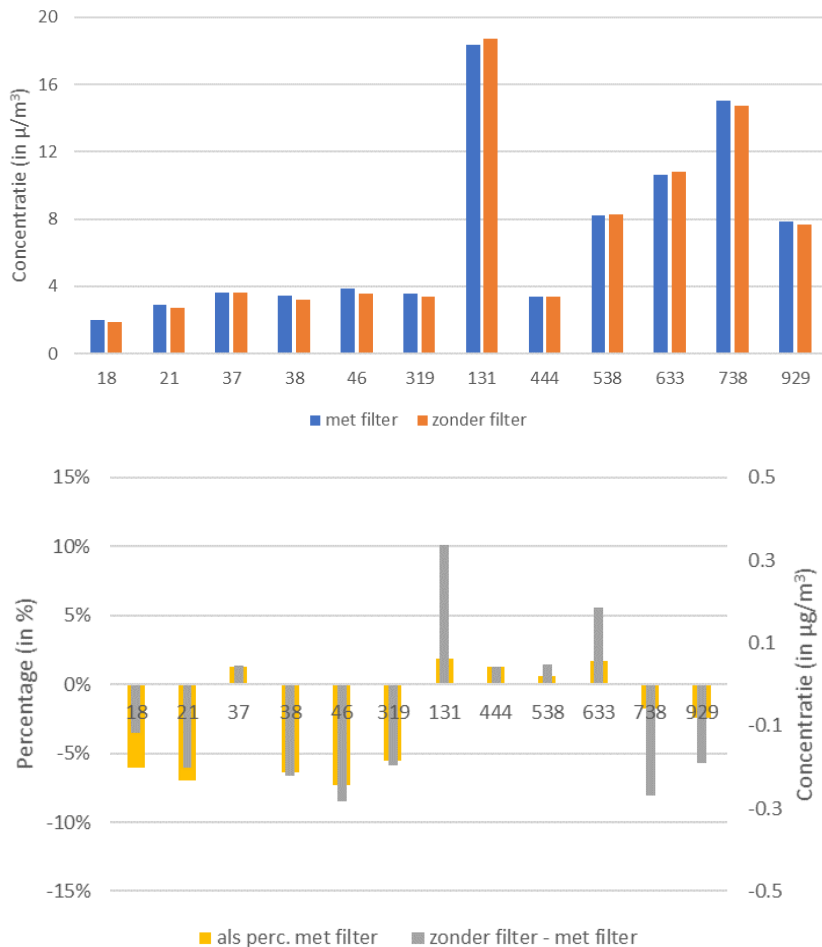
Wanneer we wat specifiek kijken naar De Zilk, dan lijkt daar de concentratie eerder toe dan af te nemen. Daarbij moet nog rekening gehouden worden met het feit dat ook na kalibratie er een verschil met de miniDOAS metingen blijft bestaan. Dat betekent dat de concentraties voor De Zilk in werkelijkheid nog ca. 10% hoger zijn dan de MAN-metingen voor die locatie (na kalibratie) weergegeven. De miniDOAS-metingen zijn beschouwd als de referentie metingen voor ammoniak en

worden gebruikt in het LML (zie voor beschrijving Berkhout et al., 2018).

Uiteindelijk gaat het om de concentratie na kalibratie. In de onderstaande figuur zijn de verschillen tussen de varianten met en zonder filter en voor en na de kalibratie voor de metingen met de MAN-buisjes weergegeven.



*Figuur 7 Vergelijking tussen MAN- en LML-concentratie voor en na kalibratie voor de varianten met en zonder filter.*



*Figuur 8 Verskil tussen de metingen met en zonder filter na kalibratie voor de MAN- en LML-stations, met: boven – de gemiddelde concentratie en onder – het absolute en relatieve verschil tussen de beide varianten.*

Het onderzoek naar een mogelijk effect van ingevangen aërosolen op het filter heeft een wisselend beeld laten zien van stijgende en dalende concentraties (na kalibratie) voor de 12 meetstations. Voor vijf van de zes meetpunten langs de kust geeft de variant 'zonder filter' een verlaging van de concentratie tot maximaal  $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (7%) gedurende de hele meetperiode. Dit is ongeveer 10-20% van het geconstateerde verschil tussen de gemeten en berekende concentraties en daarmee geen volledige verklaring voor dat verschil.

### 3 Ontbrekende bronnen

Dit hoofdstuk behandelt een aantal aspecten die te maken hebben met de mogelijke emissie uit of van zee. Voor de emissies uit het zeewater wordt daarbij wordt gekeken naar een studie van Dr. Martin Johnson, waarbij een onafhankelijke inschatting gemaakt is van de emissie uit zee (3.1.1). Dit is aangevuld met een inschatting van deze emissie op basis van berekeningen met EMEP-model (3.1.2). Vervolgens is de mogelijk (extra) bijdrage door de zeescheepvaart (3.2) en het effect van een andere ruimtelijke verdeling van de emissies langs de kust (3.3) bekeken.

#### 3.1 Emissies uit water

##### 3.1.1 *Schatting van NH<sub>3</sub> emissies uit Nederlandse kustwateren*

(Deze analyse is gebaseerd op een rapportage van Dr. Martin Johnson (UK) die op verzoek van RIVM is uitgevoerd. Zie voor de gehele rapportage Bijlage x).

De uitwisseling van ammoniak tussen het zee-oppervlak en de atmosfeer hangt af van de ammoniakconcentratie in de lucht en ammonium in het zeewater, de temperatuur, zuurgraad (pH) en windsnelheid. De flux wordt bepaald door het effectieve concentratieverschil tussen zee en atmosfeer, mede bepaald door de Henry-constante, KH. In het geval van ammoniak moet ook het evenwicht tussen moleculair NH<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> daarin meegenomen worden. Bij een typische pH, temperatuur en saliniteit is er slechts een paar procent van de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> beschikbaar voor het transport over de lucht-zee overgang als opgelost ammoniak. De mate van uitwisseling wordt gecontroleerd door de uitwisselingssnelheid – in het geval van ammoniak de transportsnelheid naar de lucht. De onderliggende processen van deze uitwisseling zijn complex en in hoge mate variabel, maar parametrisaties van de uitwisselingssnelheid geven een redelijke schatting, zeker wanneer gekeken wordt naar lange-termijn gemiddelden.

In deze analyse is het uitwisselingsschema van Johnson (2010) gebruik om de temperatuur, pH en saliniteits-afhankelijke uitwisselingssnelheden, de oplosbaarheid van ammoniak volgens de Henry-constante en pKa van ammonium te berekenen, dit voor het bepalen van de verdeling tussen NH<sub>3</sub> en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in het water aan het zee-oppervlak. Het bepalen of en in welke mate de Nederlandse kustwateren een bron van ammoniak voor de Nederlandse kuststrook kunnen zijn is uitgevoerd op basis van de MAN-gegevens voor NH<sub>3</sub> van het RIVM, de zee oppervlaktetemperatuur en de windvelden van het ECMWF. Zeewater concentraties zijn geschat op basis van literatuurwaarden. Deze simpele analyse kan de MAN-luchtconcentraties niet verklaren vanuit het zee-oppervlak als een mogelijke bron. Een ruwe schatting van de emissie vanuit zee, suggereert dan een wateroppervlak van 5000 km<sup>2</sup> langs de Nederlandse kust verantwoordelijk zou kunnen zijn voor ca. 100 ton NH<sub>3</sub>.

### 3.1.2 *Onderzoek met het EMEP-model*

Met het EMEP-model is ook onderzocht wat de mogelijke omvang van de zee-emissies zou kunnen zijn (Hazelhorst, 2019). Het EMEP-model is een model dat binnen de Conventie voor grensoverschrijdende luchtverontreiniging in Europa van de VN (UN-ECE CLRTAP) gebruikt wordt (EMEP, 2022). Hiervoor is er een speciale bi-directionele gasuitwisselingsroutine (BiDir) ingebouwd in het EMEP-model. Hieronder worden de conclusies van dat onderzoek beschreven.

#### *Vergelijking van de BiDir zee-emissies met GCN-emissies voor de Noordzee*

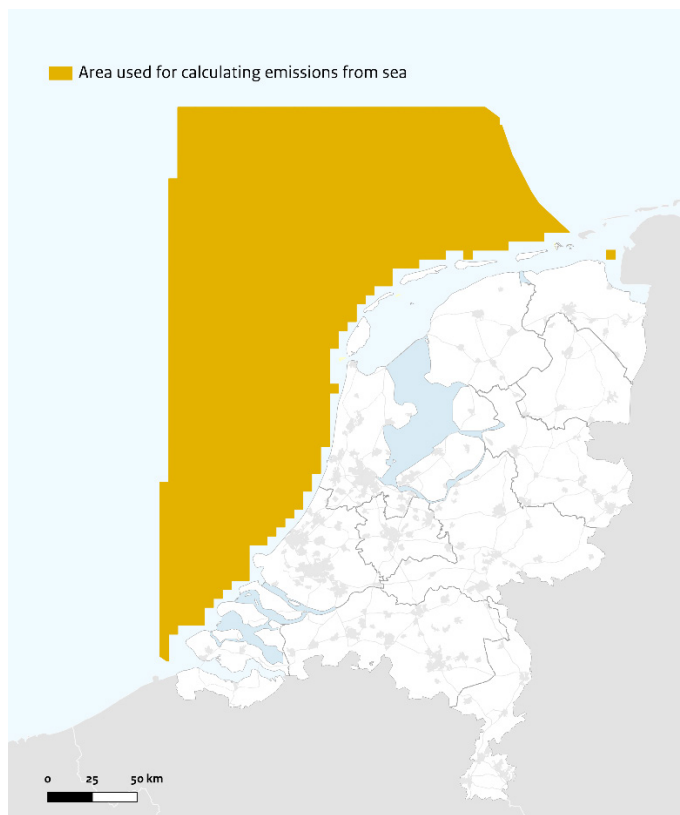
De emissies voor de Noordzee, zoals berekend met de BiDir-routine, zijn vergeleken met de emissies zoals gebruikt in de jaarlijkse RIVM-berekeningen van de concentratie- en depositiekaarten (GCN/GDN). Omdat de emissies voor GCN/GDN niet dezelfde resolutie hebben als het EMEP-grid, is de vergelijking alleen uitgevoerd voor het aangegeven gebied in Figuur 97. Dit gebied is een combinatie van de GCN 5x5 km<sup>2</sup> gridcellen boven water en het EMEP-grid. De emissies voor het betreffende gebied zijn geaggregeerd, waarmee de resultaten in Tabel 2 bepaald zijn.

De hoeveelheid NH<sub>3</sub> zee-emissies, berekend via de BiDir-routine, is ongeveer een factor 90 kleiner dan de emissies die nu gebruikt worden voor het maken van de GCN/GDN kaarten. Wanneer dit geschaald wordt naar een oppervlak van 5000 vierkante kilometer, dan is de totale BiDir-emissie 23 ton NH<sub>3</sub>. Voor de GCN/GDN-emissies is dit ongeveer 2000 ton NH<sub>3</sub>. Ter vergelijking, voor een oppervlak van 5000 km<sup>2</sup> berekende M. Johnson (3.1.1) een totale emissie van ongeveer 100 ton NH<sub>3</sub> per jaar. Deze emissie is ongeveer een factor 4 hoger dan de emissie op basis van de BiDir-routine. Dit kan verklaard worden doordat in BiDir CMEMS-invoergegevens voor oceaan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentraties zijn gebruikt, die een factor 2 tot 10 kleiner zijn dan op basis van metingen verwacht mag worden. Echter, zowel de resultaten van M. Johnson, als de resultaten op basis van EMEP/BiDir, laten zien dat de emissies als gebruikt voor de GCN/GDN-kaarten veel te hoog zijn.

*Tabel 2 Vergelijking van de totale emissies o.b.v. de BiDir-routine in EMEP en zoals gebruikt voor GCN/GDN voor een bepaald gebied. De 33204 km<sup>2</sup> is het gebied zoals weergegeven in Figuur 97. De 5000 km<sup>2</sup> is de hoeveelheid berekend voor het totale gebied, maar dan geschaald naar een oppervlak van 5000 km<sup>2</sup>.*

<b>Areaal (km<sup>2</sup>)</b>	<b>GCN-emissies (ton NH<sub>3</sub> j<sup>-1</sup>)</b>	<b>BiDir-emissies (EMEP) (ton NH<sub>3</sub> j<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ratio emissies GCN/emissies BiDir (-)</b>
33204	13369	152	88.2
5000	2013	23	88.2

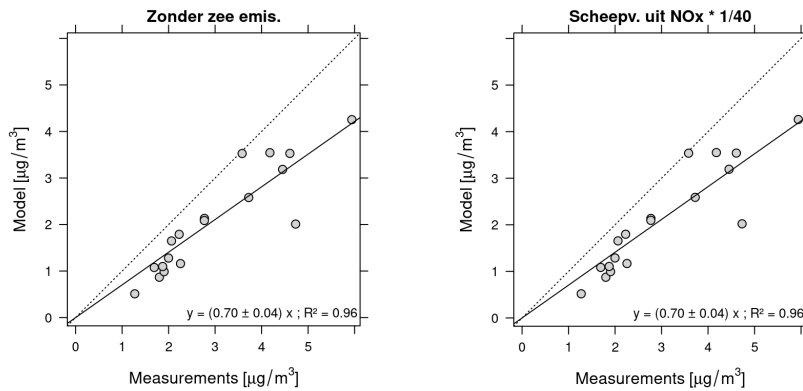




Figuur 9 Het oranje vlak is het gebied zoals gebruikt in de vergelijking van de  $\text{NH}_3$ -emissies. Het totale gebied is 33204  $\text{km}^2$ .

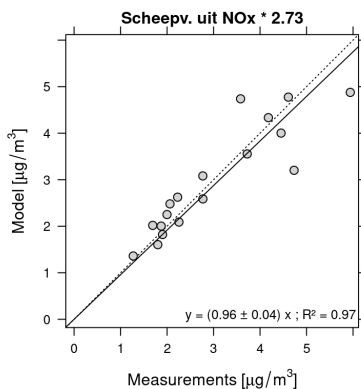
### 3.2 Zeescheepvaart

Er is onderzocht wat de gevoeligheid is van de bijdrage van de zeescheepvaart aan de ammoniakconcentratie langs de kust. De Emissieregistratie geeft voor 2021 een emissieverhouding van 1:2500 ( $\text{NH}_3:\text{NO}_2 = 1,6 \text{ ton NH}_3\text{-N}:4000 \text{ ton NO}_2\text{-N}$ ) voor de zeescheepvaart op het NCP ([www.emissieregistratie.nl](http://www.emissieregistratie.nl)), wat meegenomen wordt in de huidige berekeningen. Er is een extra berekening gedaan waarbij er verondersteld is dat de  $\text{NH}_3$ -emissies vanuit de zeescheepvaart 1:40 van de  $\text{NO}_x$ -emissies zijn ( $\sim$  ratio  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$  voor vrachtverkeer). Dit blijkt nauwelijks verandering in de berekende  $\text{NH}_3$ -concentraties op te leveren (Figuur 10).



*Figuur 10 Gemeten en berekende NH<sub>3</sub>-concentraties op de MAN-meetpunten langs de kust (waarbij voor de scheepvaartemissies is aangenomen dat er 1/40x zoveel NH<sub>3</sub> als NO<sub>x</sub> wordt uitgestoten, dit is de ratio NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> die ongeveer voor vrachtverkeer wordt gevonden). Met links zonder extra scheepvaartemissies en rechts met de extra emissies.*

Pas als er 2.73 x zoveel NH<sub>3</sub> als NO<sub>x</sub> uit de zeescheepvaart zou komen, worden de concentraties langs de kust goed gemodelleerd (Figuur 11). Gelet op de huidige schattingen van de emissies is het echter niet aannemelijk dat er zoveel NH<sub>3</sub> door de zeescheepvaart wordt uitgestoten.

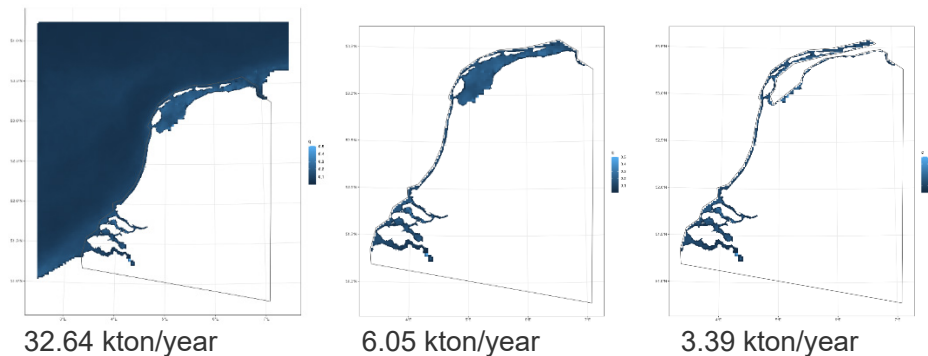


*Figuur 11 Gemeten en berekende NH<sub>3</sub>-concentraties op de MAN-meetpunten langs de kust (waarbij voor de scheepvaartemissies is aangenomen dat er 2.73x zoveel NH<sub>3</sub> als NO<sub>x</sub> wordt uitgestoten). Dit is een onaannemelijk hoge verhouding.*

### 3.3 Smalle strook met emissies vlak voor de kust

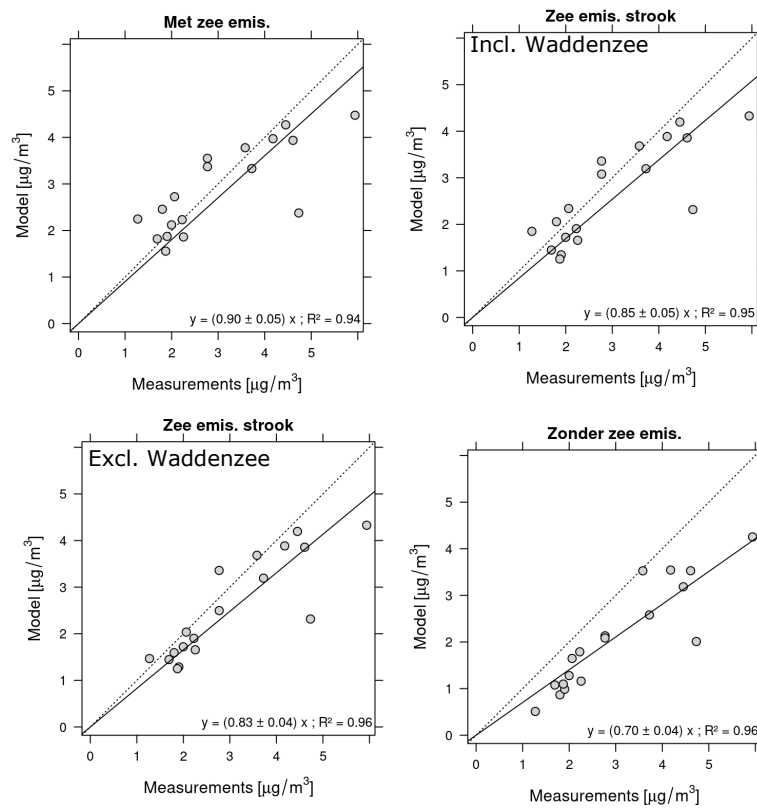
Er is onderzocht of een smalle strook met emissies vlak voor de kust een even goede match met de metingen laat zien als het gebruik van het hele Noordzee emissiebestand. Het idee hierachter is dat er hogere ammoniumconcentraties vanuit de rivieren in een smalle strook langs de kust naar het noorden stromen en dat de emissies in de praktijk dus eigenlijk alleen maar in een smalle strook langs de kust zullen plaatsvinden.

Figuur 12 laat zien met welke emissies (afgeleid vanuit het originele emissiebestand) berekeningen zijn uitgevoerd. De emissietotalen van de gebieden waar de emissies plaatsvinden zijn onder de figuren vermeld.



Figuur 12  $\text{NH}_3$ -emissies zoals die nu in OPS gebruikt worden (links), voor een aangepast gebied van binnenwateren + 1 km vanuit de kust (inclusief Waddenzee) (midden) en voor een aangepast gebied van binnenwateren + 1 km vanuit de kust (zonder de Waddenzee, maar wel inclusief een strook van ca. 1km vanuit de kust) (rechts). Onder de figuren staan de emissietotalen van de emissies in de gekleurde gebieden.

Figuur 13 laat zien dat een kleine strook langs de kust met emissies uit water al voldoende is om de concentraties in de kuststrook redelijk goed te modelleren. Opvallend is daarbij dat als de emissies van de Waddenzee weggelaten worden, de vergelijking net zo goed is, als wanneer de emissies in de hele Waddenzee meegenomen worden. De berekeningen laten in ieder geval zien dat een smalle strook vlakbij de kust voldoende is om de concentraties langs de kust goed te kunnen modelleren. De resultaten van 3.1 hebben echter laten zien dat het niet aannemelijk is dat er grote hoeveelheden ammoniak uit het zeewater verdampen. De vraag blijft nog wel of de relatief hoge (gemeten) ammoniumconcentraties in het zeewater langs de kust misschien hoog genoeg kunnen zijn om in een smalle strook langs de kust toch een significante bijdrage aan de ammoniakemissie te kunnen leveren. Daarnaast zou er mogelijk een (nog onbekend) proces op (droogvallend) strand en slikken kunnen zijn dat voor emissie van ammoniak kan zorgen. Hiervoor zou mogelijk een speciale meetcampagne moeten worden opgezet.



Figuur 13 Gemeten en berekende  $\text{NH}_3$ -concentraties op de MAN-meetpunten langs de kust met zee-emissies (linksboven), met  $\text{NH}_3$ -emissies vanuit binnenwateren en in een smalle strook langs de kust incl. Waddenzee (rechtsboven) resp. excl. Waddenzee (linksonder) en zonder zee-emissies (rechtsonder).

## 4 Modelberekeningen

Dit hoofdstuk behandelt verschillende aspecten die met name te maken hebben met de manier waarop de concentratie langs de kust berekend wordt. Zo wordt er in meer detail gekeken naar de modellering van de concentraties langs de kust met zowel EMEP als met OPS (4.1), is er gekeken naar de depositie op zeewater (4.2), de oppervlakte-atmosfeer uitwisseling boven land (4.3) en de hoogte waarop de concentratie berekend wordt (receptorhoogte) en naar de invloed van de meteo op de berekende concentraties (4.4). Let op: de modelresultaten in dit hoofdstuk zijn **niet** gekalibreerd aan metingen.

### 4.1 Modelberekeningen met EMEP en OPS

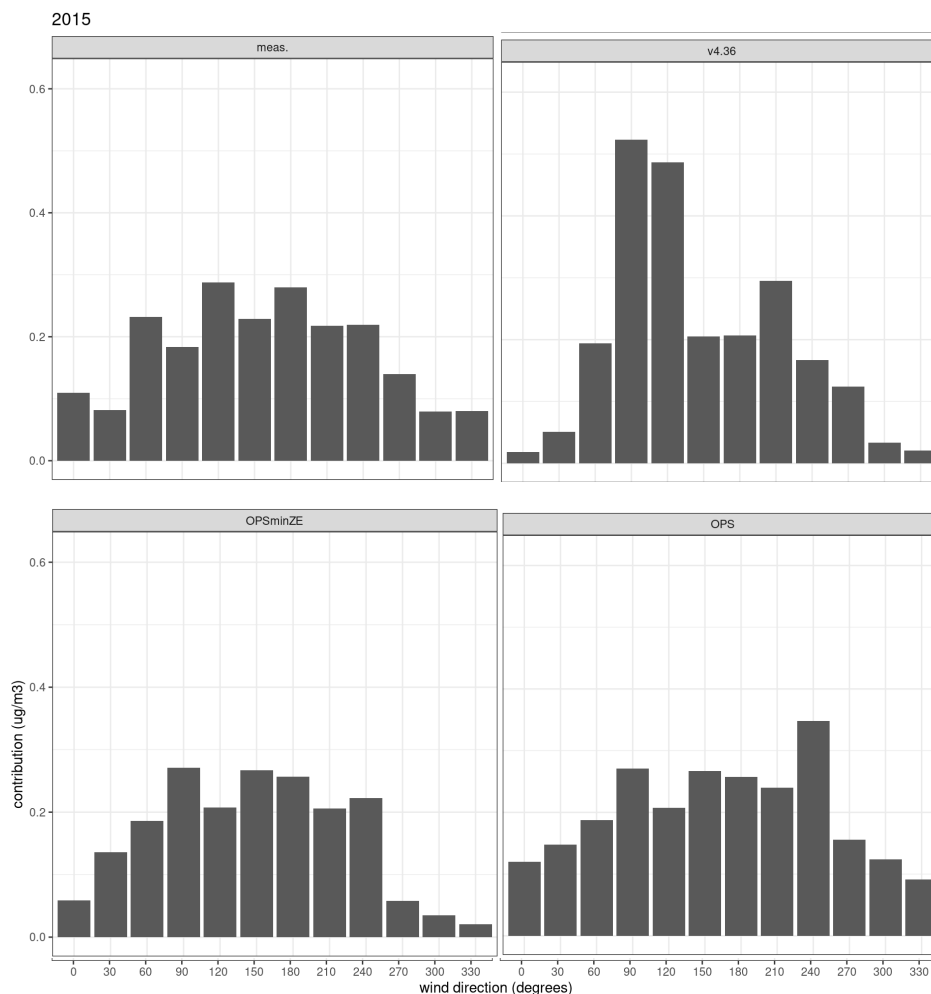
Om een idee te krijgen van de mogelijke oorzaak van de onderschatting van de gemeten concentraties, kan het helpen om een beeld te hebben van de mogelijke herkomst van de ammoniakconcentratie. Hiervoor zijn verschillende berekeningen uitgevoerd met OPS waarin de emissies vanaf zee respectievelijk wel en niet zijn meegenomen. Deze zijn vergeleken met EMEP-berekeningen voor hetzelfde domein. In Figuur 2 zijn de NH<sub>3</sub> emissies vanuit zeewater geplot zoals die standaard in het OPS-model gebruikt worden. De runs waarin de zee-emissies niet zijn meegenomen krijgen in de naam mee 'minZE' (min Zee-Emissies). In de EMEP-runs worden de zee-emissies niet gebruikt.

In Figuur 14 zijn voor LML-station De Zilk de NH<sub>3</sub> concentratiebijdrages uit de verschillende windrichtingen van EMEP en OPS vergeleken met de gemeten concentratiebijdrages uit de verschillende windrichtingen in het jaar 2015. Te zien valt dat de gemeten jaargemiddelde concentratie in de Zilk vooral bepaald wordt door de aanvoer van ammoniak uit oostelijke richting (ondanks de dominante windrichting vanuit het zuidwesten).

Voor OPS zijn berekeningen uitgevoerd met (OPS) en zonder zee-emissies (OPSminZE). In de EMEP-berekeningen zijn geen zee-emissies gebruikt. Zowel EMEP als OPS laten in de windrichting vanaf zee een onderschatting van de concentraties zien. Bij EMEP zien we een overschatting van de concentratiebijdrage vanuit de oostelijke windrichting. Dit zorgt er uiteindelijk voor dat de berekende jaargemiddelde concentratie in EMEP net iets hoger is dan de metingen (en dit compenseert dus de onderschatting vanuit de westelijke windrichting). De berekende concentratie met OPS (incl. zee-emissies) is ongeveer 5% hoger dan de gemeten NH<sub>3</sub> concentratie, terwijl de OPS-berekening zonder de zee-emissies zo'n 17% te laag is.

Tabel 3 jaargemiddelde NH<sub>3</sub>-concentraties in 2015 in De Zilk

2015	NH <sub>3</sub> -concentratie
Metingen	2.23
OPS	2.33
OPSminZE	1.86
EMEPv4.36	2.33



Figuur 14 Concentratiebijdrage vanuit verschillende windrichtingen aan de jaargemiddelde concentratie op LML station De Zilk in 2015. (met: linksboven – metingen, rechtsboven – EMEP-model, linksonder – OPS (zonder zee-emissies), rechtsonder – OPS (met zee-emissies)).

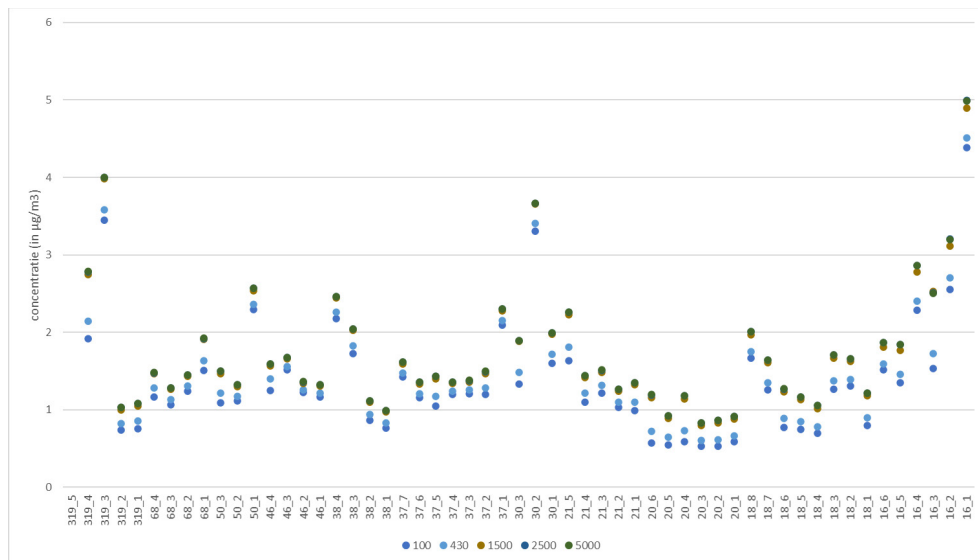
## 4.2 Depositie op water

In het OPS-model is de depositie op zee niet gekoppeld aan de emissie uit zee. Daarom is er ook gekeken naar de depositie op zeewater. Als de berekende depositie op zeewater te hoog zou zijn, dan blijft er minder over van de overzeese aanvoer van ammoniak, waarmee de berekende concentratie in de duinen te laag kan zijn. De depositie op water wordt bepaald door het compensatiepunt van water, dat op zijn beurt weer afhankelijk is van de verhouding tussen  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{H}^+$  in het zeewater en de temperatuur van het zeewater ( $\gamma$ ,  $\gamma$ ). In OPS is de gamma van water vastgezet op 430 [-]. Dit is de representatieve waarde die door Van Zanten et al (2010) is vastgesteld op basis van metingen langs de kust. Een hoger compensatiepunt (of  $\gamma_{\text{water}}$ ) zou tot een lagere depositie moeten leiden en daarmee tot een hogere concentratie.

In Figuur 15 zijn  $\text{NH}_3$  concentraties op een selectie van MAN-meetpunten langs de Nederlandse kust weergegeven waarbij met verschillende waarden voor  $\gamma_{\text{water}}$  is gerekend. Te zien is dat een verhoging van  $\gamma_{\text{water}}$  naar 1500 i.p.v. 430 inderdaad leidt tot een hogere

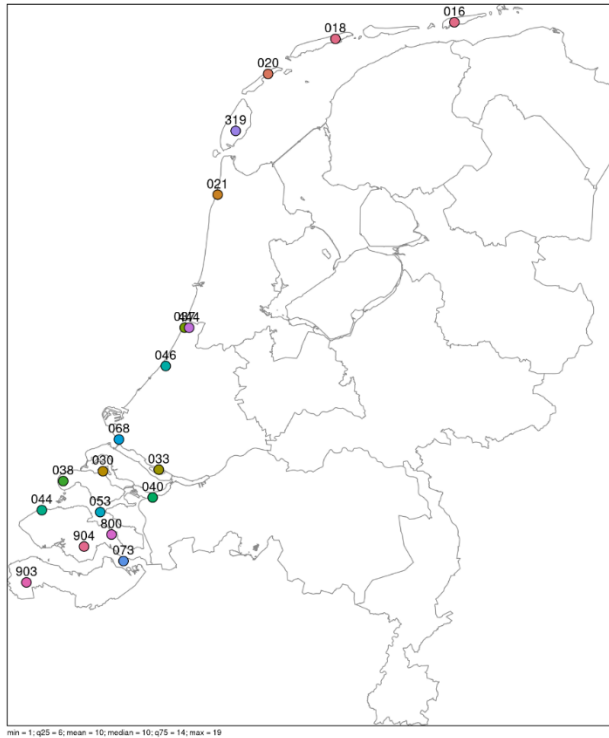
concentratie op de MAN-meetpunten langs de kust. Een verdere verhoging naar 2500 of 5000 heeft geen effect meer op de concentratie. Dit komt omdat bij deze hoge waarden de depositie al maximaal is gereduceerd. Merk op dat bij een dynamische modellering van de compensatiepunten er wel degelijk meer emissie op zou treden bij hogere waarden van  $\gamma_{\text{water}}$  en er dus hogere concentraties verwacht mogen worden bij hogere waarden voor  $\gamma_{\text{water}}$ . Dit is in OPS echter vanwege de modelstructuur niet mogelijk. Verder is te zien dat een verlaging van de gamma naar 100 leidt tot een verlaging van de concentraties omdat een lagere  $\gamma_{\text{water}}$  de depositie juist verhoogt.

Figuur 15 geeft een indruk van de gevoeligheid van de concentraties langs de kust voor de waarde van  $\gamma_{\text{water}}$ . Over het algemeen wordt het verschil tussen de modelberekeningen en de metingen ca.  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  kleiner bij een  $\gamma_{\text{water}}$  van 1500 of hoger, met uitschieters naar  $0,4/0,6$  of zelfs  $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (de laatste voor meetpunt 16\_3).

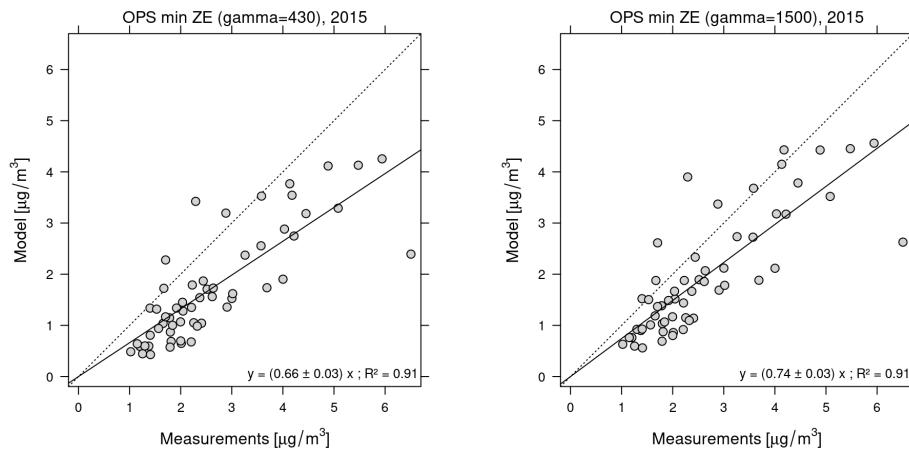


Figuur 15  $\text{NH}_3$  concentratie op een selectie van meetpunten in het MAN die langs de kust liggen bij verschillende waarden voor  $\gamma_{\text{water}}$  (lichtblauw (430) is de defaultwaarde voor water in OPS).

Dit wordt ook nog eens weergegeven in Figuur 17 voor de locaties in Figuur 16. Het is duidelijk dat een aanzienlijke hogere  $\gamma_{\text{water}}$  een deel van het verschil tussen metingen en modelberekeningen langs de kust kan verklaren. Het is echter op basis van de beschikbare informatie niet realistisch te veronderstellen dat de  $\gamma_{\text{water}}$  overal langs de kust zulke hoge waarden kan aannemen. Het is aan te bevelen om hier nader onderzoek naar te doen, want op enkele locaties (bijv. bij monding van rivieren in de kustwateren) is een hogere  $\text{NH}_4^+$  concentratie in het water te verwachten en daarmee een hogere  $\gamma_{\text{water}}$ .



Figuur 16 Locaties met stations-ID's voor MAN-meetpunten langs de Nederlandse kust gebruikt voor de vergelijking tussen metingen en modelberekeningen met OPS.



Figuur 17 Scatterplots met gemodelleerde versus gemeten  $\text{NH}_3$ -concentraties met OPS zonder zee-emissies, met een  $\gamma_{\text{water}}$  van 430 (links) en 1500 (rechts).

### 4.3 Zee-land overgang en geaccidenteerd terrein

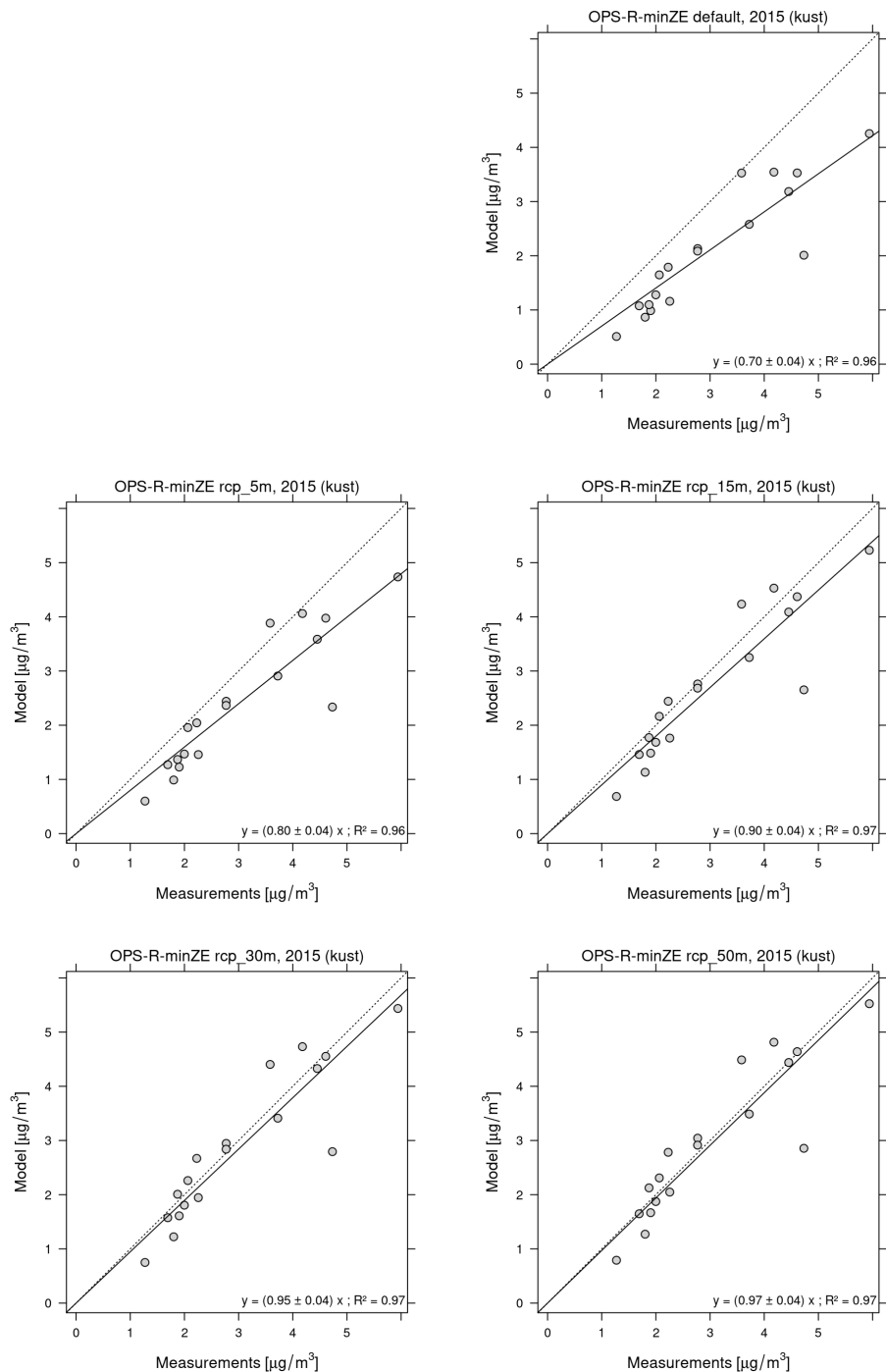
De overgang van zee naar landoppervlak maakt het berekenen van concentratie en deposities in het kustgebied ingewikkelder dan voor gebieden die landinwaarts liggen. Dit komt door de grote sprong in de ruwheid van het oppervlak van zeer glad naar zeer ruw en het grote verschil in oppervlakte-eigenschappen die de energiehuishouding in de onderste luchtlaag sterk beïnvloeden. Daarnaast bestaat het kustgebied vaak uit geaccidenteerd terrein. Dit heeft grote effecten met name op de lokale meteorologische omstandigheden. Deze omstandigheden bepalen



voor een groot deel het depositieproces in het kustgebied. Het OPS-model kan daar maar in beperkte mate rekening mee houden. Dit geldt voor elk atmosferisch transport en depositiemodel. Een analyse van hoe de stroming zich aanpast van zee naar land en in geaccidenteerd terrein vereist een aanzienlijk complexer model. Om het effect van geaccidenteerd terrein en veranderende meteorologische omstandigheden te onderzoeken zijn gevoeligheidstests uitgevoerd naar het effect van het aannemen van een andere hoogte waarop de concentratie berekend wordt (receptorhoogte) en van het gebruik van andere meteorologische gegevens.

Het OPS-model rekent voor de MAN-metingen op de hoogte waarop de meting plaatsvindt, variërend van 1 tot 2 meter (receptorhoogte). Door het geaccidenteerde terrein in het kustgebied is het hanteren van deze hoogte niet vanzelfsprekend. De berekende concentratie voor een bepaalde locatie (receptor) is afhankelijk van de hoogte van de receptor. Het OPS-model gebruikt een meteorologische methode (de zogenaamde Monin-Obukhov Similarity Theory (MOST) met bijbehorende stabiliteitscorrecties) en een depositiebeschrijving (met depositiemodule DEPAC) om de berekende concentratie van referentiehoogte (50 m) naar meethoogte te vertalen. De concentratie wordt dichterbij het aardoppervlak meer beïnvloed door het oppervlak zelf, onder andere door de depositie aan het oppervlak.

In de meteorologische methode wordt ervanuit gegaan dat het oppervlak relatief vlak is en geen grote hoogteverschillen heeft. In duingebied is dit niet het geval en is sprake van hoogteverschillen tussen duintoppen en -pannen van enkele tientallen meters. Hier wordt in de modellering in OPS geen rekening mee gehouden. Daarom is een test gedaan om te kijken hoe sterk de invloed van een andere receptorhoogte. Figuur 18 geeft een overzicht van de berekende concentraties voor verschillende receptorhoogtes. Met het hanteren van een receptorhoogte van 50 meter, geeft de vergelijking met de gemeten concentratie het kleinste verschil. Maar ook een aanpassing van de receptorhoogte naar respectievelijk 5, 15 of 30 meter laat een duidelijke afname van het verschil tussen meting en model zien. Dit is een reden om nader onderzoek te verrichten naar hoe het stromingspatroon in duingebied er uit ziet en of er correcties mogelijk zijn door bijvoorbeeld een andere (effectieve/virtuele) receptorhoogte te veronderstellen. Het is duidelijk dat er verschillende meetpunten zijn op of nabij duintoppen die qua hoogte vergelijkbaar zijn met de bovengenoemde hoogtes, waarbij een mogelijk effect op de berekende concentratie mogelijk is. Maar dit is niet generiek zo voor alle meetpunten in het duingebied. Daarnaast hebben landgebruik, ruwheidslengte, vegetatiehoogte en de leaf area index ook nog invloed op de berekende concentraties op de receptorhoogtes. Die parameters beïnvloeden de depositie op het oppervlak en daarmee de gradiënt nabij het oppervlak. Om hier meer duidelijkheid over te krijgen is daarnaast gericht onderzoek ook op deze onderdelen nodig.

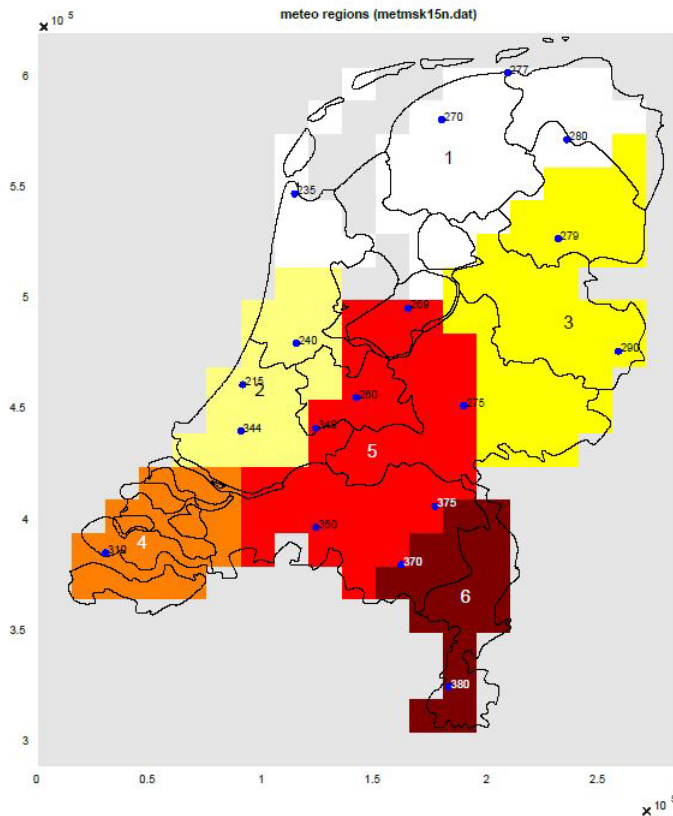


Figuur 18 Gemeten en berekende NH<sub>3</sub>-concentraties op de MAN-meetpunten langs de kust voor verschillende receptorhoogtes (de default/werkelijke meethoogte, 5, 15, 30 en 50 m).

#### 4.4 Meteorologische gegevens

OPS gebruikt meteorologische omstandigheden die geklassificeerd zijn naar een aantal meteorologische grootheden (o.a. windrichting, -snelheid, atmosferische stabiliteit) voor zes meteoregio's (meteostatistiek). (Figuur 19). Voor deze berekeningen is gefocust op de regio Zeeland, omdat hier de grootste verschillen tussen de gemeten en

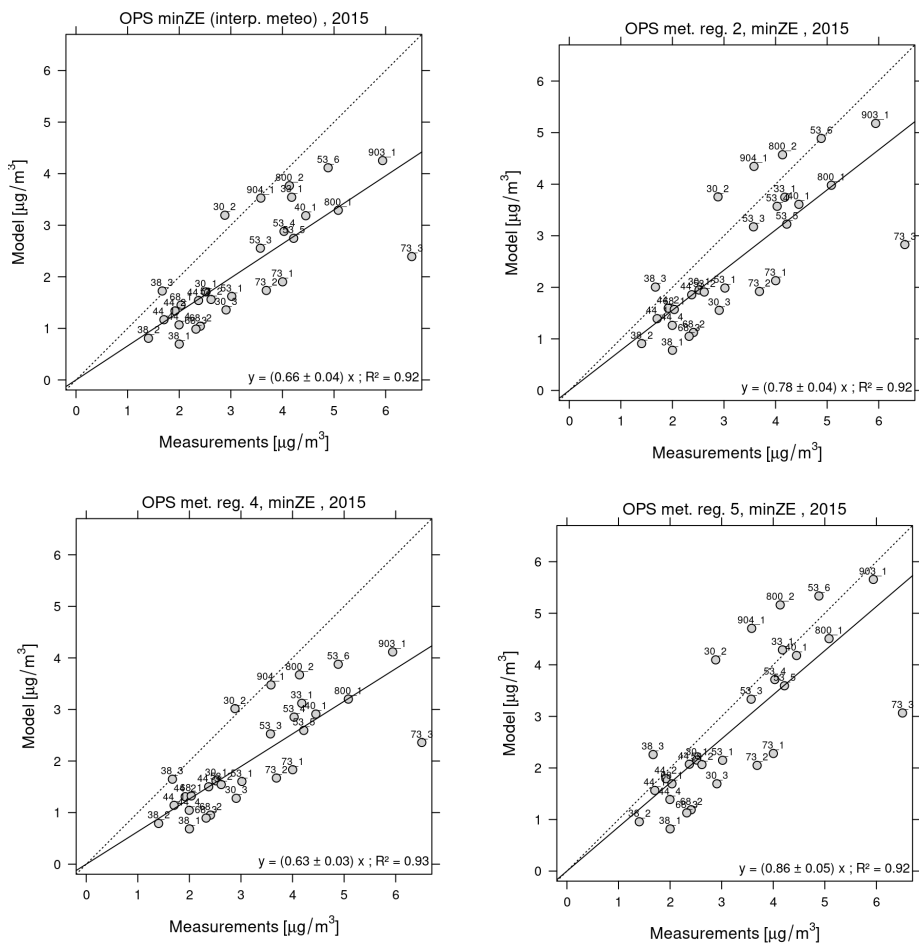
berekende concentraties gevonden worden. De meteostatistiek voor de regio Zeeland wordt in belangrijke mate bepaald door één meteostation (Vlissingen), waarbij het bekend is dat dit station zeer dichtbij het water ligt en mogelijk niet representatief zou kunnen zijn voor de hele regio (Figuur 19). Bij berekeningen door OPS wordt er voor elke locatie een ruimtelijk gewogen interpolatie van de drie dichtstbijzijnde meteoregio's gemaakt. Voor de meetpunten in Zeeland zal Meteoregio 4 daarin dominant zijn. Om de invloed van de meteoregio op de berekende concentraties in Zeeland te bepalen, hebben we deze meetpunten doorgerekend met behulp van de twee aangrenzende meteoregio's (Meteoregio 2 en 5).



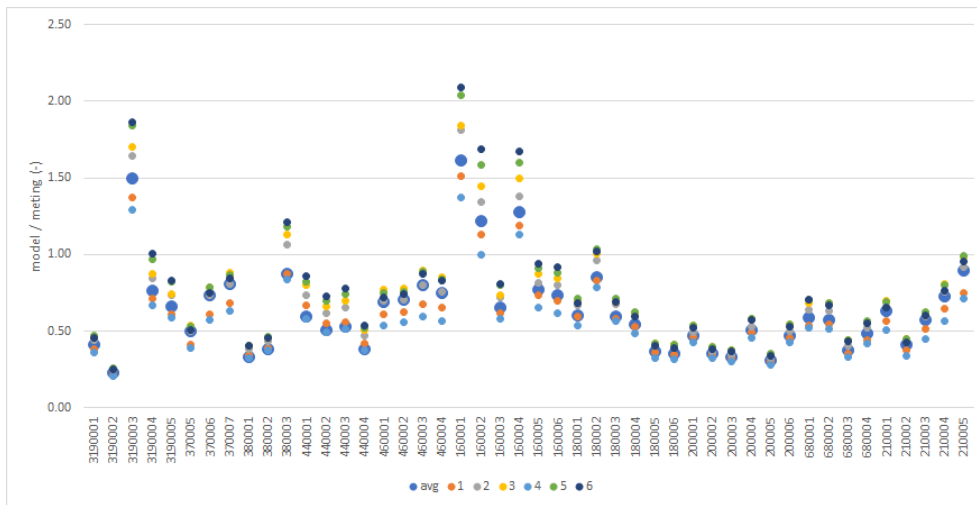
Figuur 19 Meteoregio's met de meetlocaties die zijn gebruikt om de meteostatistiek voor de betreffende meteoregio af te leiden.

Figuur 20 laat zien dat zowel met Meteoregio 2 als met Meteoregio 5 de concentraties beter worden berekend dan met de geïnterpoleerde meteo of met Meteoregio 4. Het is zelfs zo dat wanneer met Meteoregio 5 wordt gerekend, de concentraties beter met de metingen overstemmen, dan wanneer er met de geïnterpoleerde meteo wordt gerekend inclusief de zee-emissies. Het beeld voor Zeeland gaat daarnaast ook op voor de overige meetpunten langs de kust. Figuur 21 geeft de verhouding weer tussen gemeten en berekende concentraties, waarbij per meetpunt gerekend is met alle mogelijke meteovarianten (gemiddelde van drie aanliggende meteoregio's en Meteoregio's 1-6). Uit figuur komt naar voren dat de gemeten concentratie voor de stations langs de kust het beste wordt weergegeven via meteogegevens die representatief zijn voor regio's die meer landinwaarts zijn gelegen. Deze bevinding is belangrijk, omdat het – net als de bevinding uit de 4.3 ten aanzien van

de receptorhoogtes – een aanwijzing kan zijn voor de reden voor de verschillen tussen de berekende en gemeten concentraties. Een van de belangrijkste verschillen tussen de meteorologische omstandigheden meer landinwaarts ten opzichte van aan de kust zijn de lagere windsnelheden. In het algemeen leidt een lagere windsnelheid in de modelberekeningen tot hogere concentraties omdat de menging van de lucht minder is. Niet duidelijk is waarom de windsnelheid in kustgebied lager zou zijn en of er geen ander mechanisme of andere meteorologische omstandigheden die verklaren waarom hogere concentraties berekend worden. Dit is aanleiding om voor nader onderzoek naar dit mogelijke verschil in windsnelheid en het effect op de berekende concentraties.



**Figuur 20** Berekende en gemeten  $\text{NH}_3$ -concentraties voor de meetpunten in Zeeland berekend met verschillende meteoregio's: geïnterpoleerde meteo (linksboven), Meteoregio 2 (rechtsboven), Meteoregio 4 (linksonder) en Meteoregio 5.



Figuur 21 Berekende en gemeten  $\text{NH}_3$ -concentraties voor de meetpunten langs de kust zoals berekend met verschillende meteoregio's: geïnterpoleerde meteo (avg) en Meteoregio's 1-6 (1-6).



## 5 Conclusies

In de onderstaande paragrafen worden de belangrijkste conclusies voor de onderdelen metingen, emissies en modelberekeningen weergegeven (5.1-5.3). Daarna het overkoepelende beeld (5.4) en wat er verder nog moet gebeuren (5.5).

### 5.1 Conclusies metingen

Doordat de concentraties in het duingebied aan de westkust geen duidelijke verhoging meer laten zien aan de zeezijde zou er nu mogelijk minder reden zijn om aan te nemen dat er sprake is van een bijdrage vanuit zee. Het blijft echter opvallend dat de concentraties in de gehele kuststrook te laag worden berekend.

Het onderzoek naar een mogelijk effect van ingevangen aërosolen op het filter heeft een wisselend beeld laten zien van stijgende en dalende concentraties (na kalibratie) voor de 12 meetstations. Voor vijf van de zes meetpunten langs de kust geeft de variant 'zonder filter' een verlaging van de concentratie tot maximaal  $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (7%) gedurende de hele meetperiode. Dit beeld is echter niet consistent; er zijn ook meetpunten die geen concentratietoename laten zien.

### 5.2 Conclusies ontbrekende bronnen

Berekeningen van Dr. M. Johnson en met het Europese EMEP model, die een inschatting geven van de emissie die via het  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  evenwicht in water kan ontstaan laten zien dan de emissies uit zee vele malen lager is dan wat in de GCN/GDN berekeningen gebruikt wordt.

Het is niet waarschijnlijk dat een eventuele onderschatting van de gebruikte ammoniakemissies voor de zeescheepvaart het verschil tussen de meting en de berekeningen kan verklaren. Pas wanneer er een onrealistisch hoge emissie van  $\text{NH}_3$  uit de zeescheepvaart verondersteld wordt, is er een goede vergelijking tussen de metingen en de berekeningen.

Met een  $\text{NH}_3$  emissie in een smalle strook vlakbij de kust kan de concentratie langs de kust wel goed gemodelleerd worden. Hiervoor is echter wel een emissie van 3-6 kton  $\text{NH}_3$  nodig. Gezien de berekeningen met EMEP lijkt een dergelijke hoge emissie niet aannemelijk. In de buurt van mondingen van rivieren/kanalen, zijn de ammoniumconcentraties in het water verhoogd en zou het kunnen voorkomen dat ammoniakemissies uit het water leiden tot hogere ammoniakconcentraties aan de kust. Verder onderzoek en vergelijking met metingen van Rijkswaterstaat moeten hier uitsluitel over geven. Daarnaast zou er mogelijk een proces op het (droogvallend) strand en slikken kunnen zijn dat voor emissie van ammoniak kan zorgen. Het RIVM heeft contact met NIOZ om dit verder uit te zoeken.

### 5.3 Conclusies modelberekeningen

Voor het LML meetstation De Zilk (op een afstand van 3 km van de kust) laat een vergelijking van de OPS- en EMEP-rekenresultaten met de

metingen per windrichting laat zien dat beide modellen de ammoniakconcentraties onderschatten als de wind westelijk (van zee) is.

De concentraties langs de kust worden mede bepaald door de depositie op het water, welke afhankelijk is van de pH van het zeewater en het compensatiepunt van het zeewater (ofwel  $\gamma_{\text{water}}$ ). Standaard wordt een  $\gamma_{\text{water}}$  van 430 aangehouden in de OPS berekeningen. Een hogere  $\gamma_{\text{water}}$  van 1500 laat een hogere berekende concentratie langs de kust zien van  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , met uitschieters naar  $0,4/0,6$  of zelfs  $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Een dergelijke  $\gamma_{\text{water}}$  van 1500 is slechts realistisch in situaties waarin sprake is van hoge ammoniumconcentraties in het zeewater, zoals bijvoorbeeld bij de monding van de Rijn in de Noordzee en het Noordzeekanaal bij IJmuiden. Maar waarschijnlijk niet voor de gehele Noordzee. Een hogere  $\gamma_{\text{water}}$  zou mogelijk een deel van het verschil tussen metingen en modelberekeningen langs delen van de kust kunnen verklaren. Dit dient verder uitgezocht te worden.

Het OPS-model houdt niet expliciet rekening met het veranderende stromingspatroon bij de overgang van zee- naar landoppervlak en met het geaccidenteerde duingebied. Het effect hiervan op modelberekeningen is nog niet in detail uitgezocht. Om een indruk van een mogelijk effect van geaccidenteerd terrein en het veranderde stromingspatroon is een onderzoek gedaan naar de variatie in de hoogte waarop de concentratie berekend wordt en het gebruik van andere meteorologische gegevens.

Het OPS-model rekent voor de MAN-metingen op de hoogte waarop de meting plaatsvindt, variërend van 1 tot 2 meter (receptorhoogte). Door het geaccidenteerde terrein in het kustgebied is het hanteren van deze hoogte niet vanzelfsprekend. Het gebruik van andere (hogere) receptorhoogtes geeft een duidelijk kleiner verschil tussen de gemeten en berekende concentraties. Er zal nader onderzoek moeten plaatsvinden naar hoe het stromingspatroon in duingebied er uit ziet en of er correcties mogelijk zijn door bijvoorbeeld een andere (effectieve/virtuele) receptorhoogte te veronderstellen. Ook de invloed van andere omgevingsparameters (o.a. landgebruik, ruwheid van het oppervlak, vegetatiehoogte en -dichtheid) die het depositieproces beïnvloeden, dienen daarbij meegenomen te worden.

Het OPS-model rekent met verschillende "meteo-regio's" over Nederland. Het blijkt dat de situatie langs de kust het beste te verklaren is met behulp van gegevens uit meteoregio's die eerder representatief zijn voor de regio's die meer landinwaarts liggen. Duidelijk is dat er meteorologische verschillen zijn tussen kustregio en het binnenland (zoals hogere windsnelheden). Niet geheel duidelijk is wat de achterliggende mechanismen zijn. Ook dit geeft aan dat mogelijk de complexiteit, met de veelvuldige overgangen in hoogte-, ruwheid- en andere oppervlakte-eigenschappen van de omgeving hier mee te maken hebben. Ook hier zal vervolgonderzoek nodig zijn naar hoe het stromingspatroon in duingebied er uit ziet en of er correcties te hanteren zijn.



## 5.4 Conclusies samengevat

In de inleiding werd aangegeven dat de oorzaak voor de geconstateerde verschillen tussen de gemeten en berekende concentraties langs de kust gezocht moet worden in (een combinatie van) metingen, emissies en/of modelberekening. Uit het voorgaande is duidelijk dat er een kleine bijdrage aan het verschil valt te verklaren via de metingen en emissies. Lokaal kan er sprake zijn van een bijdrage van ammoniakemissies of een onderdrukking van de ammoniakdepositie door verhoogde ammoniumgehalten in zeewater aan de kust. Dit zal nog uitgezocht worden.

Daarnaast lijkt het belangrijkste verschil tussen de metingen en berekeningen te worden veroorzaakt doordat het OPS-model minder goed om kan gaan met de veranderende meteorologische en omgevingsomstandigheden bij de overgang van zee naar land en het geaccidenteerd duinlandschap. Nader onderzoek naar de oorzaken zal daarvoor uitgevoerd worden. Daarbij zal ook gekeken worden naar de representativiteit van de depositieparametrisatie voor het duingebied. Daarbij dient ook onderzocht te worden wat naast het effect op de concentratie ook het effect op de depositie is. Er is op voorhand niet te zeggen wat de uiteindelijk gevolgen zijn voor de berekende depositie aan de kust.

Het is nog niet zeker of deze inzichten zo kunnen worden gebruikt om tot een betere modellering te komen en daarmee kan leiden tot aanpassingen in de berekende concentratie- en de depositiekaarten. Elk jaar wordt het AERIUS-model aangepast aan nieuwe inzichten. Eventuele aanpassingen zullen in deze cyclus worden meegenomen zodra duidelijk is hoe dat het beste kan worden gedaan. Tot die tijd wordt het huidige model gebruikt. Over uiterlijk een half jaar wordt een update gegeven van de voortgang van het onderzoek.



## 6 Literatuur

Asman, W.A.H., Harrison, R.M., Ottley, C.J., 1994. Estimation of the net air-sea flux of ammonia over the southern bight of the North Sea. *Atmospheric Environment* 28, 3647-3654.

[https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00192-N](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00192-N)

Berkhout, A.J.C., Swart, D.P.J., Volten, H., Gast, L.F.L., Haaima, M., Verboom, H., Stefess, G., Hafkenscheid, T., Hoogerbrugge, R., 2017. Replacing the AMOR with the miniDOAS in the ammonia monitoring network in the Netherlands. *Atmos. Meas. Techn.* 10, pp. 4099-4120.

EMEP, 2022. Transboundary particulate matter, photo-oxidants, acidifying and eutrophying components. Joint MSC-W & CCC & CEIP & CIAM Report.

[https://emep.int/publ/reports/2022/EMEP\\_Status\\_Report\\_1\\_2022.pdf](https://emep.int/publ/reports/2022/EMEP_Status_Report_1_2022.pdf)

Hazelhorst, S.B., 2019. Testing and evaluation of the bidirectional ammonia (NH<sub>3</sub>) exchange module in EMEP. Internship report. 60 pp.

Johnson, M.T., Liss, P.S., Bell, T.G., Lesworth, T.J., Baker, A.R., Hind, A.J., Jickells, T.D., Biswas, K.F., Woodward, E.M.S., and Gibb, S.W., 2008. Field observations of the ocean-atmosphere exchange of ammonia: Fundamental importance of temperature as revealed by a comparison of high and low latitudes, *Global Biogeochemical Cycles* 22, GB1019,

<https://doi.org/10.1029/2007GB003039>.

Johnson, M.T., Bell, T.G., 2008. Coupling between dimethylsulfide emissions and the ocean-atmosphere exchange of ammonia. *Environmental Chemistry* 5, 259-267.

<https://doi.org/10.1071/EN08030>.

Johnson, M.T., 2010. A numerical scheme to calculate temperature and salinity dependent air-water transfer velocities for any gas. *Ocean Science* 6, 913-932. <https://doi.org/10.5194/os-6-913-2010>.

Paulot, F., Jacob, D.J., Johnson, M.T., Bell, T.G., Baker, A.R., Keene, W.C., Lima, I.D., Doney, S.C., Stock, C.A., 2015. Global oceanic emission of ammonia: Constraints from seawater and atmospheric observations. *Global Biogeochemical Cycles* 29, 1165-1178.

<https://doi.org/10.1002/2015GB005106>.

Sørensen, L., Hertel, O., Skjøth, C., Lund, M., Pedersen, B., 2003. Fluxes of ammonia in the coastal marine boundary layer. *Atmospheric Environment* 37, S167-S177.

[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00247-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00247-4)



## 7 Appendix A

### Estimating NH<sub>3</sub> emissions from Dutch Coastal Seas Rapportage van Dr. Martin Johnson (UK)

#### *Introduction*

The exchange of ammonia between the sea surface and the atmosphere depends on the respective concentrations of ammonia in the atmosphere (NH<sub>3(g)</sub>) and total ammonium in seawater (NH<sub>4(TOT,sw)</sub>), temperature, pH and wind speed. The flux is driven by the effective concentration difference between the ocean and atmosphere, mediated by the Henry's solubility, KH. In the case of ammonia the equilibrium between molecular NH<sub>3</sub> and its protonated form NH<sub>4</sub><sup>+</sup> must also be taken into account. At typical seawater pH, temperature and salinity only a few percent of (NH<sub>4(TOT,sw)</sub>) is available for transfer across the air-sea interface as dissolved ammonia, NH<sub>3(sw)</sub>. The rate of exchange is controlled by the transfer velocity - in the case of ammonia the air-side transfer velocity (Liss and Slater, 1974, Johnson et al., 2008, Johnson 2010). The microphysics of exchange is complex and highly variable, but parameterisations of the exchange velocity provide reasonable approximations, particularly when considering long term averages. In this analysis, the exchange scheme of Johnson, 2010 is used to compute temperature, pH and salinity dependent transfer velocities and Henry's law solubility for ammonia, while the parameterisation of Bell et al., 2007 is used to compute temperature and pK<sub>a</sub> of ammonium - determining the partitioning between protonated and unprotonated forms in surface seawater.

The aim of this analysis is to establish whether and to what extent Dutch coastal waters might be a source of ammonia to Dutch coastal regions. This is done using MAN data from RIVM for NH<sub>3(g)</sub> and sea surface temperature (SST) and wind fields from ECMWF. Seawater concentrations are estimated from literature values. This simple analysis cannot rationalise the MAN gas phase ammonia data with a source from surface seawater. In order to further understand the likely influence of the ocean surface on Dutch coastal ammonia it is recommended to consider onshore and offshore fluxes separately. A 'ball park' calculation suggests the 5000km<sup>2</sup> of ocean adjacent to the Dutch coast could be responsible for >100 tonnes ammonia transported inland over the Dutch coast.

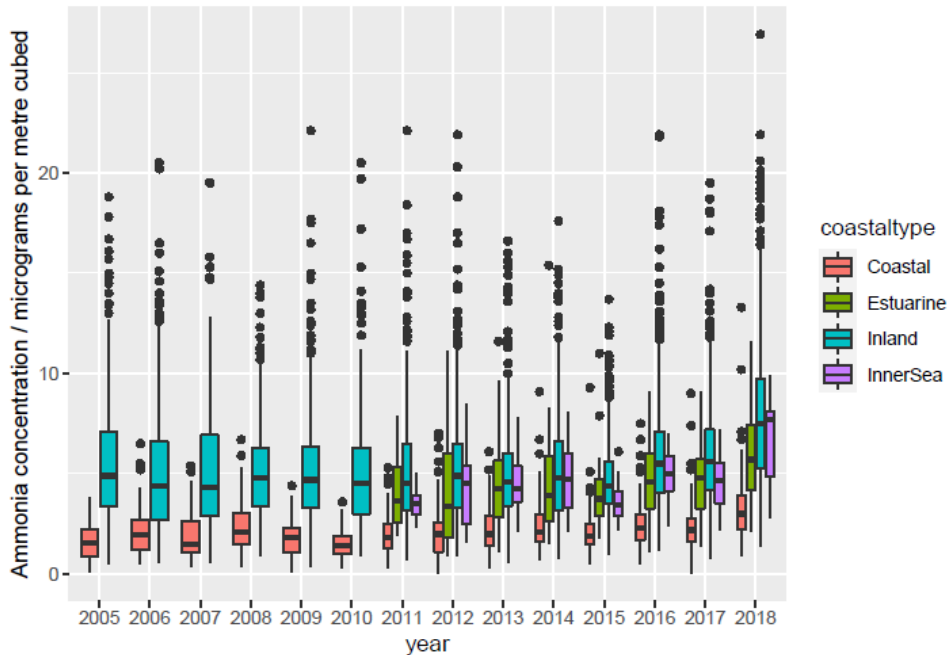
#### *Data sort and import*

Coastal and estuarine areas as well as sites adjacent to the IJsselmeer were identified from the map provided<sup>5</sup> and the MAN (NH<sub>3(g)</sub>) data was sorted into these subsets for comparison with inland sites. Data was organised to allow comparison by season and by year. This analysis shows that coastal sites see considerably lower ammonia concentrations than other areas most of the time. Ammonia concentrations have been increasing in recent years at all sites (increase therefore unlikely to be due to coastal ammonia sources).

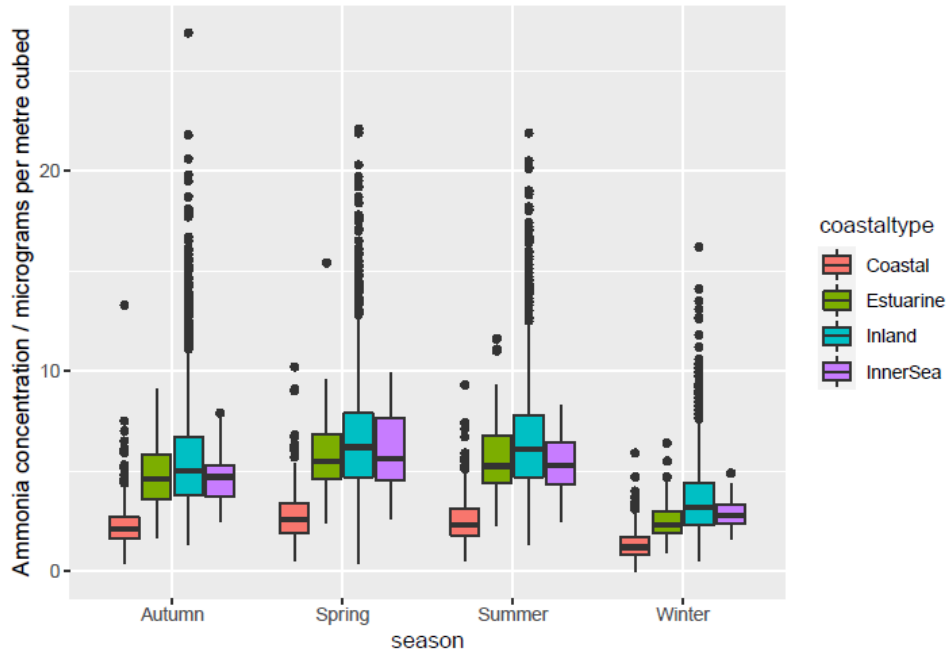
<sup>5</sup> <https://man.rivm.nl/#detailpopup>

What about seasonality? Is there seasonal bias and do coastal and estuarine data look different to inland? The bulk of estuarine data looks more similar to inland than coastal sites. Given the proximity to the coast does this suggest an estuarine source? Inland sea sites (the 2 adjacent to the IJsselmeer – Oostvaardersplassen and Naardermeer) are most like inland sites, presumably due to their proximity to agricultural and population centres and will not be considered further in this analysis.

For the purposes of the initial '0d' analysis we take average values per season from all coastal sites and years to give a representative value for gas phase ammonia concentration. At this stage we also convert to  $\text{nmol/m}^3$  to allow direct comparison with seawater data. Let's look at mean and median monthly averaged wind speeds and sea surface temperature (SST) downloaded from ECMWF for Netherlands region.



Figuur 22 First assessment of MAN data separated by year.  $\text{NH}_3$  concentrations in micrograms per metre cubed.



Figuur 23 MAN ammonia concentrations by area and season

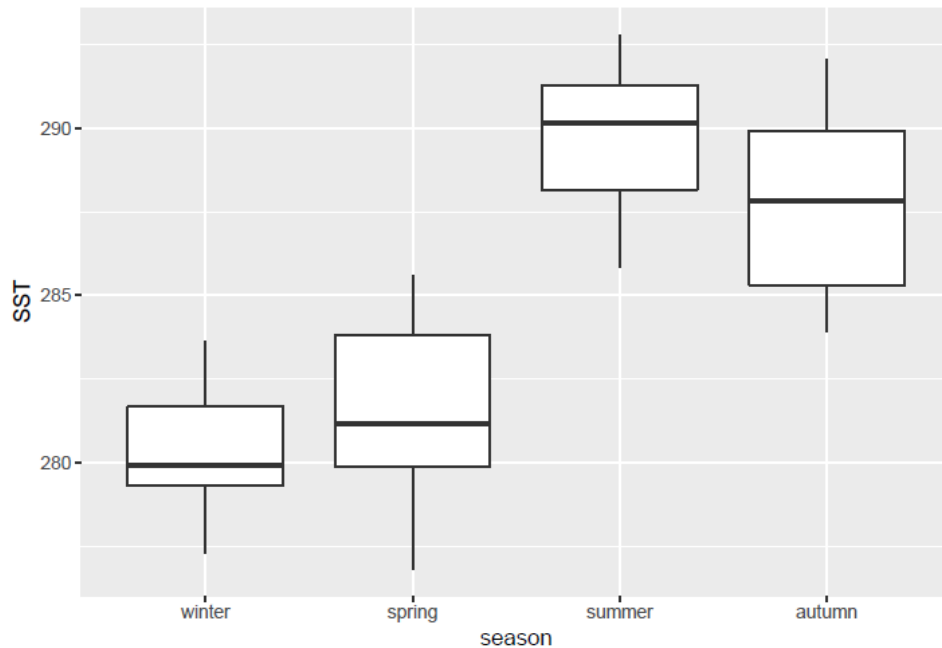
Month-averaged ERA5 reanalysis data from ECMWF was downloaded and processed<sup>6</sup>. Month-averaged winds are separated into u and v components, this gives a sort of net transport rather than wind intensity, which isn't particularly useful for determining transfer velocity, which is both non-linear with wind speed and insensitive to wind direction (to first order). SST is still useful from this dataset though. Wind speed modifies the magnitude of the flux, but we can be reasonably sure that a mean wind speed of around 6.6 m/s will be near enough for an order of magnitude estimate (e.g. Johnson 2010). If we come to a more detailed analysis then we can extract hourly winds and gusts and do a proper analysis. Month-average SST per grid square from ERA5 was further averaged over the region of the Southern North Sea surrounding the Dutch coast (51 - 54 degrees North, 3.4 - 6.6 degrees East). Between-grid-square variability was low so these temperature data provide a good average value to apply to solubility and flux calculations season-by-season.

#### Seawater $NH_{4(TOT,sw)}$

Multiple sources are used here to estimate likely range of total ammonium concentrations in Dutch coastal waters. Sørensen et al. 2003 measure seawater concentrations over a 1 month periods in August 1999 varying between 0.1 and 2.5  $\mu\text{M}$  about 10km off the Dutch coast. Asman et al 1994 observe concentrations in the Southern North Sea of between  $\sim 0.3$  and 10  $\mu\text{M}$ , with most values being between 0.8 and 1.5  $\mu\text{M}$ . They state the high values (interpreted here as  $> 2 \mu\text{M}$  are from estuarine or near-estuarine sites). In a compilation of  $> 90,000$  global seawater ammonium data (Johnson et al unpublished), coastal ( $< 20\text{m}$  water depth) waters have the highest mean ammonium concentration of all regions, with a mean of roughly 1  $\mu\text{M}$ . We therefore take 0.5 and 1.5

<sup>6</sup> <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/dataset/10.24381/cds.f17050d7?tab=form>

$\mu\text{M}$  as the likely min and max of mean ammonium concentrations in near-coastal Dutch waters.

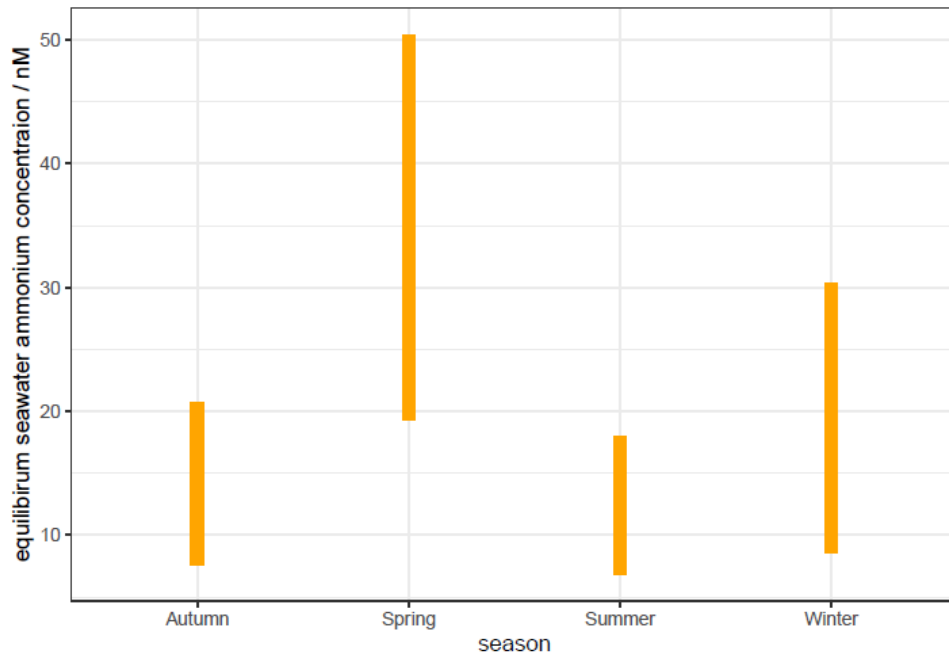


Figuur 24 Areally averaged monthly Sea Surface Temperature from ERA5 reanalysis data from 2000-2020.

*What is the seawater concentration needed for net zero flux based on  $\text{NH}_3$  concentrations and SST?*

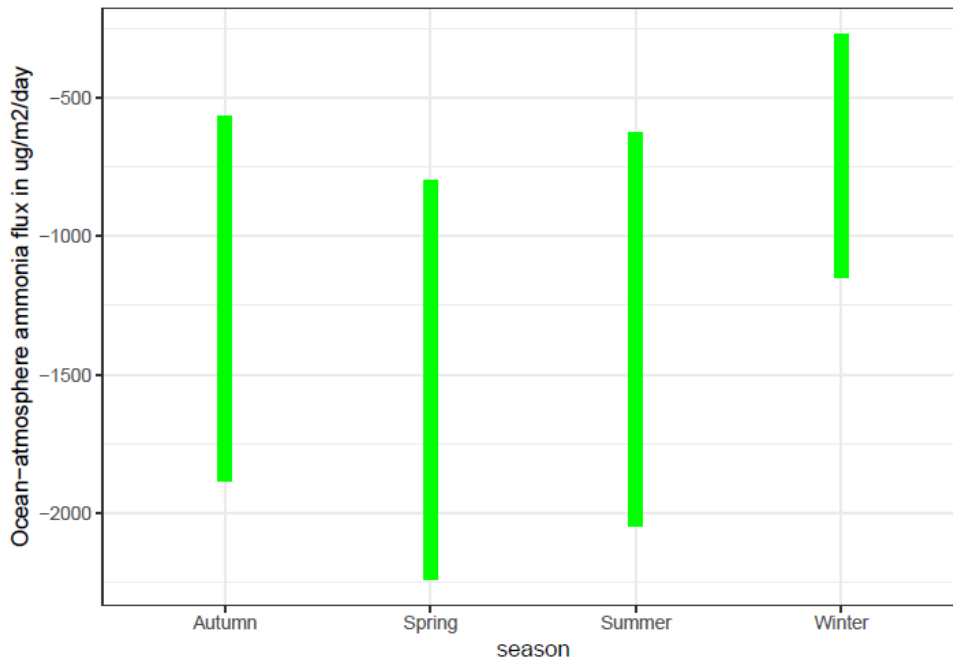
The equilibrium concentration (compensation point) in seawater to balance the observed  $\text{NH}_3(\text{g})$  concentrations at Dutch coastal sites is calculated using Henry's law solubility and  $\text{pK}_a$  of ammonium.  $\text{pH}$  is important in controlling this equilibrium, but over observed ranges in seawater is a secondary effect relative to temperature (Johnson et al., 2008). In the absence of directly observed  $\text{pH}$  data we use a  $\text{pH}$  of 8 throughout this analysis below, following the observations of Sørensen et al., 2003 in Dutch coastal waters. The following figure demonstrated that the seawater concentrations of  $\text{NH}_4(\text{TOT,sw})$  required are at least an order of magnitude higher than the likely seawater concentrations so on the basis of this simple analysis an efflux of ammonia from Dutch coastal waters seems highly unlikely.





Figuur 25 Concentrations of seawater total ammonium which would be equilibrium with observed coastal ammonia concentrations.

The fluxes calculated from the above data indicate substantial uptake of ammonia by the ocean surface (Figure below).



Figuur 26 Ocean-atmosphere ammonia fluxes calculated using the MAN coastal data. A negative flux represents a flux from atmosphere to ocean.

### *Alternative analysis*

However I do not believe this captures the likely true nature of the situation. As observed by Sørensen et al., (2003), there is an enormous difference in ammonia concentration between off-shore and on-shore wind directions, even at 10km from the coast. They see a switch from  $\sim 10 \mu\text{g N m}^{-3}$  to  $\sim 0.05 \mu\text{g N m}^{-3}$  ( $12$  to  $0.06 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ ) in August 1999 as wind direction changed from easterly to westerly. Given this, it is worth investigating the potential impact of on-shore winds under 'clean air' conditions on onshore transport of marine-origin  $\text{NH}_3$ . Therefore, as an alternative calculation a seawater concentration of  $1.5 \mu\text{M}$  and gas phase concentration of  $0.06 \mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$ , occurring for an arbitrary 50% of the time, could lead to a total emission of 105 tonnes of  $\text{NH}_3$  per year from the ocean which reaches the land. Whilst net transport is likely to be strongly offshore, this onshore transport will off-set some proportion of the offshore flux. Note that the efflux from the ocean calculated this way is about 10% of the magnitude of the influx to the ocean on a per-unit-area basis calculated from the MAN ammonia dataset. Estuarine areas are likely to have considerably higher concentrations, of the order of 10s of micromoles per litre (e.g. Parker et al., 2011<sup>7</sup>, Asman et al., 1994). Let's assume  $50 \text{ km}^2$  of estuarine surface at  $25 \mu\text{M}$  - this would give an additional flux of 16 tonnes.

### *Next steps*

There are considerable uncertainties associated with various aspects of this analysis, which could be improved with proper statistical modelling of variables based on short-timescale frequency distributions and a Monte-Carlo type analysis. However, it is difficult to see how this would yield at most more than 1 order of magnitude higher fluxes than those estimated here, unless the footprint of sea surface considered could justifiably be expanded considerably. Depending on the size of the missing ammonia source compared to that calculated by the 'back of the envelope' calculation here it may or may not be worth continuing with such an analysis. High resolution winds are available from ECMWF to estimate proportion of time during which there is on-shore flow, although back trajectory analysis would be needed to assess whether or not this was 'clean air'. Improved distributions of ammonia concentrations and seawater concentrations could be constructed. Seasonality could also be introduced. In the short time available I have been unable to find any particularly useful numbers regarding ammonia release from intertidal habitats, but I would think it unlikely to be much more again than the estuarine estimate given here. It might be worth further investigation.

### *Sanity check of the flux calculations presented above*

Sanity check - can we get similar fluxes to Sørensen et al. if we use their seawater and atmospheric data ranges? - yes! Minflux in Sørensen is 0 to 5 (we get 1.1) (positive number is emission), Maxflux in Sørensen is -7.1 (we get -6.3). Their method and approach (micrometeorological gradient technique) is different so we wouldn't expect complete agreement but we are at order of magnitude or better. Calculation method also checks out against  $\text{NH}_3$  fluxes calculated by Johnson et al., (2008).

<sup>7</sup> <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.12.016>



Dit is een uitgave van:

**Rijksinstituut voor Volksgezondheid  
en Milieu**

Postbus 1 | 3720 BA Bilthoven

Nederland

[www.rivm.nl](http://www.rivm.nl)

juni 2023

De zorg voor morgen  
begint vandaag