

Nederlandse Samenvatting

Het centrale thema van dit proefschrift is het nitraat gehalte in aërosolen (of fijn stof (PM)). Aërosolen spelen een belangrijke rol in het klimaatstelsel. De aarde absorbeert de kortgolvlige straling van de zon, het meeste aan het oppervlak, maar ook een klein deel in de atmosfeer. Gemiddeld over het jaar en over de aarde wordt de ontvangen energie gecompenseerd door het uitstralen van langgolvlige straling. Elk proces dat de hoeveelheid inkomende of uitgaande stralingsenergie dan wel de herverdeling van de energie over aarde verandert, kan het klimaat beïnvloeden. Een dergelijk proces wordt klimaatforcering genoemd welke is uitgedrukt in Watts per vierkante meter (W/m^2). Aërosolen verstrooien of, in mindere mate, absorberen zonlicht en beïnvloeden zo direct de stralingsbalans van de aarde. Indirect forceren aërosolen het klimaat door hun invloed op de levensduur en optische eigenschappen van wolken. Naast klimaatverandering spelen aërosolen een belangrijke rol in de verzurings- en vermistingsproblematiek en worden ze geassocieerd met nadelige effecten op de gezondheid.

Aërosolen hebben een levensduur in de atmosfeer van ongeveer een week. Broeikasgassen daarentegen verblijven vele (tientallen) jaren in de atmosfeer. De effecten van aërosolen hebben dan ook een sterk regionaal karakter in vergelijking met die van broeikasgassen welke homogeen over de aarde worden verdeeld. Sinds de tachtiger jaren wordt er veel onderzoek verricht om de forcering van verschillende aërosolen te kwantificeren. Traditioneel werd de meeste aandacht gericht op het in de atmosfeer gevormde sulfaat. Deze component kan in de verontreinigde gebieden eenzelfde forcering uitoefenen als broeikasgassen maar met een omgekeerd teken. Sulfaat draagt echter niet meer dan 30-40 % bij aan de aërosolconcentraties in verontreinigde gebieden. Recentelijk wordt er dan ook meer en meer onderzoek verricht naar de effecten van de andere aërosolbestanddelen. De belangrijkste zijn roet en organisch koolstof, welke worden uitgestoten bij verbrandingsprocessen, (bodem) stof en nitraat. Het IPCC (International Panel on Climate Change) vat elke vijf jaar de resultaten van het wetenschappelijk klimaatonderzoek samen. Met uitzondering van nitraat geeft het IPCC een schatting van de forcering van de bovenstaande componenten.

In het Third Assessment Report (TAR) uit 2001 geeft het IPCC aan dat een schatting van het effect van nitraat niet mogelijk is vanwege het geringe aantal gegevens en de notoire onbetrouwbaarheid van deze data. Data verkregen m.b.v. filters zijn moeilijk te interpreteren doordat de concentratie door verdamping van ammoniumnitraat en/of adsorptie van gasvormig salpeterzuur mogelijk onder- of overschat wordt. Daarnaast geven de spaarzame modelstudies naar de invloed van nitraat tegenstrijdige resultaten, hetgeen terug te voeren is op de aannames over de grootteverdeling van nitraat alsmede de complexe processen die een rol spelen bij de vorming van nitraat.

Voor Nederland is experimenteel aangetoond dat de klimaatforcering van nitraat vergelijkbaar is t.o.v die van sulfaat. Echter, dergelijke experimentele bewijzen zijn niet beschikbaar voor andere delen van Europa en de rest van de wereld. Daarom wordt een hoge forcering door nitraat wel eens betiteld als een Nederlands verschijnsel. In dit proefschrift wordt een vierjarig onderzoek gepresenteerd naar het belang van nitraat over Europa.

De volgende activiteiten werden verricht om het belang van nitraat vast te stellen:

- Evaluatie van de artefacten die optreden bij het verzamelen van aerosol-nitraat op verschillende filters.
- Constructie van het nitraatveld over Europa met beschikbare gegevens gebruikmakend van de kennis over artefacten.
- Het ontwikkelen van een chemisch transportmodel (CTM) om de formatie, verspreiding en verwijdering van nitraat en andere aerosolcomponenten in de atmosfeer te beschrijven.

Hoofdstuk 2 beschrijft de analyse van een serie experimenten waarbij onder verschillende condities meetmethodes voor aerosol-nitraat met elkaar zijn vergeleken. Het grootste experiment was een twee weken durende campagne op het meetstation Melpitz in het oosten van Duitsland. Hier werden samplers met de meest gebruikelijke filters vergeleken. De concentratie nitraat, voornamelijk geassocieerd met ammonium, was gemiddeld $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De concentraties gemeten met de verschillende apparaten kwamen goed met elkaar overeen met een spreiding van 10 % op het gemiddelde niveau en een lagere spreiding voor hogere concentraties. De lage spreiding bewijst dat de invloed van artefacten verwaarloosbaar was. De afwezigheid van artefacten kan verklaard worden door de extrapolatie van een aantal laboratoriumexperimenten. Daar werd gevonden dat verliezen van ammoniumnitraat van Teflon en kwarts filters alleen significant zijn wanneer de temperatuur veel hoger is dan gedurende de campagne het geval was. In het laboratorium verzamelden de cellulose en cellulose-acetaat filters kwantitatief zowel aerosol-nitraat als salpeterzuur. In Melpitz echter waren de concentraties van salpeterzuur te laag om adsorptie aan te kunnen tonen. De laboratoriumdata zijn ook gebruikt in de evaluatie van een campagne in de Po-vallei, welke werd gehouden onder veel warmere omstandigheden. Daar vonden we bewijs voor adsorptie van salpeterzuur aan cellulose filters en van verdampfingsverliezen van nitraat van kwarts filters. We konden de verliezen op de volgende manier generaliseren. Complete verdamping treedt op bij temperatuur boven 25 graden Celsius en volledige retentie treedt op onder 20 graden Celsius. Bij temperaturen tussen 20 en 25 graden is de verdamping gemiddeld 50 %, maar deze toont een grote spreiding. De hoofdconclusies van dit onderzoek zijn dat kwarts een geschikt materiaal is voor het verzamelen van nitraat, zolang de temperatuur niet boven de 20 graden stijgt en dat cellulose filters kwantitatief salpeterzuur verzamelen.

In hoofdstuk 3 wordt de constructie van het concentratieveld van aerosol-nitraat over Europa door interpolatie van gemeten data beschreven. De eerste stap in deze studie was het verzamelen van lange termijn data, waarna een beoordeling van de kwaliteit werd uitgevoerd. Daarom wordt in dit hoofdstuk eerst een uitgebreid overzicht van filter materialen en geassocieerde artefacten gepresenteerd. Artefacten bij gebruik van denuder filter combinaties zijn klein en data van deze instrumenten zijn dan ook als uitgangspunt gebruikt. Aangezien er maar een klein aantal tijdreeksen beschikbaar is met deze technieken, werden ook data afkomstig van filtermethoden gebruikt na een kritische analyse van mogelijke artefacten. Data van inerte filters (teflon en kwarts) zijn door de mogelijke verdamping van ammoniumnitraat geïnterpreteerd als minimum waarden. Vervolgens werden data van totaal nitraat filters, welke naast aerosol nitraat ook salpeterzuur verzamelen, gecorrigeerd voor de bijdrage van salpeterzuur. De afstanden over welke nitraat concentraties correleren is vervolgens onderzocht. Hieruit bleek dat deze afstand in het

winterhalfjaar voldoende was om tussen de data punten te interpoleren.

Het geïnterpoleerde concentratie veld voor de (winter) periode van 1994 tot 1997 is succesvol getest met onafhankelijke data van campagnes. Concentraties hoger dan $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ komen voor in een groot gebied dat zich uitstrekt van Zuid-Engeland over West-Europa tot in Polen. De experimentele data wijzen erop dat het nitraat in dit gebied voornamelijk in fijn aërosol (PM_{2.5}) voorkomt. Naar het noorden toe tonen de concentraties een sterke gradiënt van $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Zuid-Zweden tot minder dan $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Midden-Scandinavië. Ten oosten en westen van het maximum in centraal Europa lopen de concentraties minder snel af. De aerosol-last van nitraat ten noorden van de Alpen, met uitzondering van Frankrijk waarvoor geen data zijn gevonden, is ongeveer 60 % dat van sulfaat. Opmerkelijk is dat de nitraatconcentraties in de Po-vallei net zo hoog zijn als in West-Europa.

In hoofdstuk 4 worden de resultaten van een modelstudie naar het (ammonium-) nitraatveld over Europa gepresenteerd. Het LOTOS model, oorspronkelijk ontwikkeld voor ozonsimulaties, is verder uitgebreid om aërosol velden te kunnen berekenen. Daartoe werd een evenwichtsmodule voor de vorming van ammoniumnitraat en andere relevante processen met betrekking tot de formatie en verwijdering van aërosolen ingebouwd. De metingen, zoals hierboven beschreven, zijn gebruikt om de berekende velden voor 1995 te valideren.

Tijdens de herfst, winter en het voorjaar worden hoge concentraties van nitraat berekend over Noordwest-, Centraal- en Oost-Europa. In de winter zijn de nitraatconcentraties het hoogste in de Po-vallei, Noord-Italië. Deze resultaten komen overeen met het uit gemeten data geconstrueerde veld. In de winter wordt salpeterzuur, de voorloper van aërosol nitraat, gevormd door reacties op aërosol oppervlak. Significante nitraat niveaus in de zomer worden berekend in gebieden met hoge ammoniak emissies, zoals Nederland, aangezien hoge ammoniakniveaus nodig zijn om nitraat in aërosol te stabiliseren. Over een groot deel van Zuid- en Oost-Europa worden dan ook lage ammoniumnitraatconcentraties berekend. Gemiddeld over alle stations is het model in staat de concentraties van nitraat, sulfaat, ammonium, totaal nitraat, totaal ammonium en zwavel dioxide binnen 20 % te berekenen. De dagelijkse variatie wordt redelijk goed gemodelleerd. Echter, het model is niet altijd in staat de amplitude van episodes te representeren. Voorts worden salpeterzuurconcentraties overschat in kustgebieden. Het model onderschat de concentraties in regenwater en daarmee de natte verwijdering, hetgeen terug te voeren is op de beschrijving van de rol van wolken. Het modelleren van zeezout aerosolen is noodzakelijk om in kustgebieden de verdeling van nitraat tussen de aërosol en gasfase goed te beschrijven

Er wordt extra aandacht gegeven aan de gevoeligheid van de modelresultaten met betrekking tot de beschrijving van ammoniakemissies. Grote verschillen in de gemodelleerde nitraatconcentraties werden gevonden door verschillende seizoensvariaties aan te brengen in de emissies van ammoniak. De gevoeligheid van de nitraatconcentraties voor de beschikbaarheid van ammoniak is omgekeerd evenredig met de nitraatconcentratie, aangezien bij hoge nitraatconcentraties salpeterzuur en niet ammoniak de limiterende stof is voor nitraatformatie. We konden afleiden dat het negeren van een seizoensvariatie resulteert in een te hoge ammoniakemissie in de winter. De gevoeligheid van nitraat en totaal nitraatconcentraties voor de ammoniakbeschikbaarheid is ontkoppeld in de zomer, wanneer salpeterzuurconcentraties gelijk of hoger zijn dan die van aerosol-nitraat. Data over de aërosol/gasfaseverdeling van nitraat zijn noodzakelijk voor verdere model ontwikkeling en

verificatie van de resultaten.

In hoofdstuk 5 wordt het ontwikkelde modelsysteem toegepast op roet en andere geëmitteerde deeltjes. Gebaseerd op een emissie database voor (totaal) fijn stof zijn Europese emissies van roet afgeleid door deze per broncategorie te combineren met roetfracties van fijn stof. De totale Europese emissie in 1995 wordt geschat op 0.47 Tg per jaar. Met name de transportsector, huishoudens en industriële verbrandingsprocessen dragen sterk bij aan de totale emissie.

De gemodelleerde roetconcentraties variëren jaargemiddeld van $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en lager over afgelegen gebieden, tot meer dan $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in centraal Europa. Maxima boven $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ worden berekend boven sterk verstedelijkte gebieden. Echter, de gesimuleerde roetconcentraties worden onderschat met ongeveer een factor twee. Deze onderschatting kan mogelijk verklaard worden door verschillende factoren zoals lokale emissies, onzekerheden in de meetgegevens en de gemodelleerde natte verwijdering. Daarnaast spelen ook de onzekerheden in de geschatte emissies een rol. Niet meegenomen bronnen bedragen echter hooguit 15 % van de totale emissie en kunnen het verschil dus niet verklaren. De emissie factoren zijn waarschijnlijk de belangrijkste bron van onzekerheden in het schatten van de BC emissies. Met name die van verkeer staan ter discussie.

De berekende velden van roet en additioneel primair fijn stof, waarvan het meeste organisch koolstof is, zijn gecombineerd met die van nitraat, sulfaat en ammonium. Deze componenten zijn de belangrijkste antropogene bestanddelen van PM_{2.5}. De berekende roetconcentraties beslaan maar 4-10% van de totale berekende aerosolmassa. Toch, speelt deze component een belangrijke rol in het klimaat systeem omdat het effectief licht absorbeert. Sulfaat (25-50%) draagt het meest bij aan de fijne aerosolconcentraties over Europa, gevolgd door nitraat (5-35%) en primair (10-25%) materiaal (incl. roet). In vergelijking met de gemeten fijne aerosolmassa over Europa wordt PM_{2.5} onderschat door het model. De onderschatting kon worden gerelateerd aan de onderschatting van de primaire aerosolniveaus.

De nitraatvelden, zoals deze gedurende het onderzoek zijn afgeleid, bieden de mogelijkheid om de forcering van nitraat over Europa te schatten. Op basis van de model-simulaties werd de jaarlijks gemiddelde forcering door nitraat berekend op 25% van dat door sulfaat. In de zomer is nitraat regionaal belangrijk, bijv. in Nederland, waar de forcering van nitraat gelijk is aan die van sulfaat. Gedurende de herfst, winter en het voorjaar is de forcering van nitraat ruwweg de helft van sulfaat. Over Noordwest-Europa en de Alpen wordt een gelijke forcering van nitraat aan die van sulfaat berekend. De berekening voor de winter komt overeen met de verhouding van de respectievelijke aerosol-lasten. In het algemeen is de forcering door nitraat significant en behoort meegenomen te worden in studies om de impact te berekenen van regionale klimaatverandering.