

Meetmethoden gasvormige emissies uit de veehouderij

J. Mosquera, P. Hofschreuder, J.W. Erisman, E. Mulder, C.E. van 't Klooster, N. Ogink,
D. Swierstra en N. Verdoes

IMAG Rapport 2002-12
December 2002
€ 26,00

CIP-GEGEVENS KONINKLIJK BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Meetmethoden gasvormige emissies uit de veehouderij./ J. Mosquera, P. Hofschreuder, J.W. Erisman, E. Mulder, C.E. van 't Klooster, N. Ogink, D. Swierstra en N. Verdoes - Wageningen: IMAG -(Rapport 2002-12 / Wageningen-UR, Instituut voor Milieu- en Agritechniek; 2002)

ISBN 90-5406-216-9

NUGI 846/NUR 950

Trefwoorden: meetmethoden, meetstrategiën, gasvormige emissies, veehouderij, ammoniak, broeikasgassen, geur, debiet, concentraties, fluxen

© 2002 IMAG, Postbus 43 - 6700 AA Wageningen

Telefoon 0317-476300

Telefax 0317-425670

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, openbaar gemaakt, in enigerlei vorm of op enigerlei wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enig andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het instituut.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the institute.

Voorwoord

Bij het meten van ammoniak emissies is veel gebruikt gemaakt van een in 1993 verschenen rapport Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen van een groep met E.N.J. van Ouwerkerk als redacteur. Sindsdien heeft de tijd niet stil gestaan. Inmiddels wordt de emissie problematiek breder bekeken en worden ook andere componenten dan ammoniak bemeten. De technische ontwikkelingen hebben niet stil gestaan. Diverse houderijsystemen in de Nederlandse veehouderij zijn ook opener geworden in relatie tot de buitenlucht inclusief buitenuitloop waardoor de behoefte aan meetmethoden voor open systemen ook is toegenomen. Last but not least valt op te merken dat er sinds 1993 ook veel gemeten is, waardoor ook meer inzicht is ontstaan in de optimale meetstrategie.

Dit alles was voor het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij aanleiding opdracht te geven een nieuw overzicht samen te laten stellen door een werkgroep bestaande uit IMAG, ECN, PV en GD. Met name Jan Willem Erisman (ECN), Nico Verdoes (PV) en Egbert Mulder (GD), Nico Ogink, Julio Mosquera Losada, Peter Hofschreuder en Durk Swierstra (allen IMAG) hebben belangrijke bijdragen geleverd.

Een begeleidingscommissie onder leiding van Erik Mulleneers (LNV Directie Landbouw) heeft voor de nodige sturing aan het geheel gezorgd. In een workshop is waardevolle input ontvangen van de deelnemers die afkomstig waren uit kringen van beleid en onderzoek.

Allen heel hartelijk dank.

Ik hoop dat dit rapport de komende jaren een belangrijke steun en toeverlaat mag zijn bij het vaststellen van emissies uit de veehouderij zodat op een goede en verantwoorde wijze gestuurd wordt bij het terugdringen van emissies uit de veehouderij.

Dr.ir. C.E. van 't Klooster

Director Business Unit IMAG

Werkgroepsamenstelling

C.E. van 't Klooster, IMAG, Wageningen

N. Ogink, IMAG, Wageningen

P. Hofschreuder, IMAG, Wageningen,

D. Swierstra, IMAG, Wageningen

J. Mosquera, IMAG, Wageningen,

N. Verdoes, Praktijkonderzoek Veehouderij, Lelystad

J.W. Erisman, ECN, Petten

A. Hensen, ECN, Petten

E. Mulder, Gezondheidsdienst voor dieren, Deventer

E. Mulleneers, LNV Directie Landbouw (begeleidingscommissie)

H.J.M. Hendriks, LNV Directie Landbouw (begeleidingscommissie)

K. Sanders, VROM (begeleidingscommissie)

J.C.L.M. van der Lubbe, Directie Noord LNV (begeleidingscommissie)

Inhoud

Voorwoord	3
Werkgroepsamenstelling	5
1 Inleiding	15
1.1 Doel en leeswijzer	16
1.2 Literatuur	16
2 Achtergronden	19
2.1 Grootschalige luchtverontreiniging	19
2.2 Ammoniak	20
2.2.1 Verspreiding	21
2.2.2 Depositie	21
2.3 Broeikaseffect	21
2.4 Geurhinder	23
2.5 Overheidsmaatregelen	23
2.5.1 Grootschalige luchtverontreiniging	23
2.5.1.1 Nederlandse emissierichtlijn lucht (NeR)	23
2.5.2 Broeikasgassen	25
2.5.3 Geurhinder	26
2.6 Literatuur	26
3 Emissiebronnen, processen en dynamiek	29
3.1 Zwavelhoudende stoffen	30
3.1.1 Zwaveldioxide (SO ₂)	30
3.1.2 Waterstof sulfide (H ₂ S)	31
3.2 Stikstofhoudende verbindingen	32
3.2.1 Nitrificatie en denitrificatie processen	32
3.2.1.1 Nitrificatie	32
3.2.1.2 Denitrificatie	33
3.2.2 Stikstof oxides (NO _x)	33
3.2.3 Distikstof oxide (N ₂ O)	34
3.2.3.1 Management gericht op terugdringen distikstof oxide emissie	35
3.2.3.2 Kenmerken van distikstof oxide emissies	37
3.2.4 Ammoniak (NH ₃)	38
3.2.4.1 Ammoniak emissies afkomstig van dieren	38

3.2.4.2	Ammoniak emissies na bemesting	41
3.2.4.3	Ammoniak emissies afkomstig van gewasrestanten na de oogst	42
3.2.4.4	Bi-directionele uitwisseling	43
3.2.5	Waterstof cyanide (HCN)	44
3.3	Koolstof verbindingen	44
3.3.1	Kooldioxide (CO ₂)	44
3.3.2	Koolmonoxide (CO)	45
3.3.3	Methaan (CH ₄)	45
3.3.3.1	Methaan emissies afkomstig van dieren	46
3.3.3.2	Methaan emissies uit mest	47
3.3.3.3	Methaan emissie en opname door grond	47
3.4	Stofvormige verontreiniging	48
3.5	Literatuur	48
4	Meetmethoden	53
4.1	Meetmethoden debietbepaling	53
4.1.1	Meetventilator	53
4.1.1.1	Onderwerp	53
4.1.1.2	Toepassingsgebied	53
4.1.1.3	Eenheden	54
4.1.1.4	Meetventilator	54
4.1.1.5	Kalibratie	55
4.1.2	Pitotbuis	56
4.1.2.1	Toepassingsgebied	56
4.1.2.2	Beginsel	56
4.1.2.3	Gebruikscondities	57
4.1.2.4	Kalibratie	59
4.1.2.5	Nauwkeurigheid	59
4.1.3	Hittedraad anemometer	60
4.1.3.1	Toepassingsgebied	60
4.1.3.2	Beginsel	60
4.1.3.3	Gebruikscondities	60
4.1.3.4	Kalibratie	60
4.1.3.5	Nauwkeurigheid	61
4.1.4	Meetflens	61
4.1.4.1	Toepassingsgebied	61
4.1.4.2	Beginsel	61
4.1.4.3	Gebruikscondities	62
4.1.4.4	Kalibratie	62

4.1.4.5	Nauwkeurigheid	62
4.1.5	Verschildrukmeting	63
4.1.5.1	Onderwerp	63
4.1.5.2	Toepassingsgebied	63
4.1.5.3	Beginsel	63
4.1.5.4	Toestellen en hulpmiddelen	64
4.1.5.5	Werkwijze	65
4.1.5.6	Berekening	65
4.1.5.7	Verslag	66
4.1.5.8	Slotbeschouwing	67
4.1.6	Tracergasexperimenten	67
4.1.6.1	Onderwerp	67
4.1.6.2	Toepassingsgebied	67
4.1.6.3	Beginsel en werkwijze	68
4.1.6.4	Toestellen en hulpmiddelen	73
4.1.6.5	Verslag	77
4.1.6.6	Slotbeschouwing	78
4.1.7	CO ₂ -meting en CO ₂ -balansberekening	80
4.1.7.1	Algemeen	80
4.1.7.2	Toepassingsgebied	81
4.1.7.3	Beginsel	82
4.1.7.4	Ondersteuning van de modelbenadering door experiment	82
4.1.7.5	Toestellen en hulpmiddelen	83
4.1.7.6	Werkwijze	83
4.1.7.7	Verslag	85
4.1.8	Warmtebalansmethode	86
4.1.8.1	Algemeen	86
4.1.8.2	Beginsel	86
4.1.8.3	Toepassingsgebied	88
4.1.8.4	Apparatuur	88
4.1.8.5	Berekening	89
4.1.8.6	Nauwkeurigheid	89
4.1.9	Vleugelradanemometer	89
4.1.9.1	Toepassingsgebied	89
4.1.9.2	Beginsel	90
4.1.9.3	Gebruikscondities	90
4.1.9.4	Kalibratie	90
4.1.9.5	Nauwkeurigheid	90
4.1.9.6	Berekening van het debiet over de beschouwde doorsnede	91
4.1.10	Literatuur	92

4.2	Meetmethoden concentraties	95
4.2.1	Colorimetrische bepaling	95
4.2.1.1	Beginsel	95
4.2.1.2	Toepassingsgebied	96
4.2.1.3	Karakteristieken	97
4.2.2	Directe chemische bepalingsmethode	97
4.2.2.1	Papieren strookjes	97
4.2.2.2	Detectiebuisjes	98
4.2.3	Indirecte chemische methoden	100
4.2.3.1	Beginsel	100
4.2.3.2	Toepassingsgebied	100
4.2.3.3	Karakteristieken	100
4.2.4	Passieve diffusie monsternemers	101
4.2.4.1	Beginsel	101
4.2.4.2	Toepassingsgebied	102
4.2.4.3	Karakteristieken	102
4.2.5	Denuders	103
4.2.5.1	Beginsel	103
4.2.5.2	Toepassingsgebied	105
4.2.5.3	Denuder-filterpack combinatie	105
4.2.5.4	Annulaire denuder systemen	107
4.2.5.5	Thermodenuders	109
4.2.5.6	Natte denuders (continuous flow denuders)	112
4.2.6	Elektrochemische cellen	116
4.2.6.1	Beginsel	116
4.2.6.2	Toepassingsgebied	116
4.2.6.3	Karakteristieken	117
4.2.7	Differentiële optische absorptie spectroscopie (DOAS)	117
4.2.7.1	Beginsel	117
4.2.7.2	Toepassingsgebied	118
4.2.7.3	Kalibratie	118
4.2.7.4	Karakteristieken	118
4.2.8	Fourier getransformeerde infrarood spectroscopie (FT-IR)	120
4.2.8.1	Beginsel	120
4.2.8.2	Toepassingsgebied	121
4.2.8.3	Gebruikscondities	121
4.2.8.4	Karakteristieken	122
4.2.9	Tuneable diode laser absorptie spectroscopie (TDLAS)	123
4.2.9.1	Beginsel	123

4.2.9.2	Karakteristieken	126
4.2.10	Non-dispersieve infrarood analyzers (NDIR)	129
4.2.10.1	Beginsel	129
4.2.10.2	Gebruikscondities	129
4.2.10.3	Karakteristieken	130
4.2.11	Fotoakoestische spectroscopie (FAS)	130
4.2.11.1	Beginsel	130
4.2.11.2	Toepassingsgebied	131
4.2.11.3	Gebruikscondities	131
4.2.11.4	Karakteristieken	132
4.2.11.5	De Brüel & Kjaer multi-gas analyzer 1302	132
4.2.12	Fotochemische analyse	134
4.2.12.1	Beginsel	134
4.2.13	Chemiluminescentie	135
4.2.13.1	Beginsel	135
4.2.13.2	Toepassingsgebied	135
4.2.13.3	Gebruikscondities	136
4.2.13.4	Karakteristieken	136
4.2.13.5	NH ₃ converter + NO _x analyzer	138
4.2.14	Fluorescentie	139
4.2.14.1	Beginsel	139
4.2.14.2	Karakteristieken	139
4.2.15	Gaschromatografie en foto-ionisatie detectoren	140
4.2.15.1	Beginsel	140
4.2.15.2	Toepassingsgebied	141
4.2.15.3	Gebruikscondities	141
4.2.15.4	Karakteristieken	142
4.2.16	Halfgeleider sensoren	144
4.2.16.1	Beginsel	144
4.2.16.2	Toepassingsgebied	146
4.2.16.3	Gebruikscondities	146
4.2.16.4	Karakteristieken	147
4.2.17	Dynamische olfactometrie	148
4.2.17.1	Beginsel	149
4.2.17.2	Toepassingsgebied	150
4.2.17.3	Karakteristieken	151
4.2.18	Samenvatting	151
4.2.19	Literatuur	155
4.3	Meetmethoden fluxen	165

4.3.1	Incubatiemethoden	166
4.3.1.1	Beginsel	166
4.3.1.2	Toepassingsgebied	166
4.3.1.3	Gebruikscondities	167
4.3.1.4	Karakteristieken	167
4.3.1.5	Validatie/vergelijking	167
4.3.2	Box methoden	167
4.3.2.1	Beginsel	167
4.3.2.2	Toepassingsgebied	169
4.3.2.3	Gebruikscondities	170
4.3.2.4	Karakteristieken	171
4.3.2.5	Validatie/vergelijking	171
4.3.3	Windtunnelmetingen	172
4.3.3.1	Beginsel	172
4.3.3.2	Toepassingsgebied	172
4.3.3.3	Gebruikscondities	173
4.3.3.4	Karakteristieken	173
4.3.3.5	Validatie/vergelijking	174
4.3.4	Flux als combinatie van ventilatiedebiet en concentratie	174
4.3.4.1	Beginsel	174
4.3.4.2	Toepassingsgebied	175
4.3.4.3	Gebruikscondities	175
4.3.4.4	Karakteristieken	176
4.3.4.5	Validatie/vergelijking	176
4.3.5	Tracer-ratio methode	176
4.3.5.1	Beginsel	176
4.3.5.2	Toepassingsgebied	177
4.3.5.3	Gebruikscondities	178
4.3.5.4	Karakteristieken	179
4.3.5.5	Validatie/vergelijking	179
4.3.6	Horizontale flux meting	180
4.3.6.1	Passieve flux samplers	180
4.3.6.2	Massabalans methode	185
4.3.7	Verticale fluxmeting met micrometeorologische methoden	189
4.3.7.1	Eddy-correlatiemetingen	190
4.3.7.2	Eddy-accumulatiemetingen	193
4.3.7.3	Energiebalans (Bowen ratio) methode	197
4.3.7.4	Modified Bowen ratio methode	200
4.3.7.5	Gradiëntmethoden	201

4.3.8	Gekoppelde meting en modellering	204
4.3.8.1	Pluimtransectmeting	206
4.3.8.2	Virtuele box methode	209
4.3.8.3	Monitoring met inverse modellering	211
4.3.9	Samenvatting fluxmetingen	212
4.3.10	Literatuur	214
5	Meetstrategieën	219
5.1	Inleiding	219
5.2	Formulering van een meetstrategie	220
5.3	Nieuwe ontwikkelingen die aanleiding kunnen geven tot nieuwe meetstrategieën	225
5.3.1	Ontwikkelingen op het terrein van milieu- en meetdoelstellingen	225
5.3.2	Ontwikkeling op het gebied van de meetmethoden	226
5.3.3	Vergroting in het inzicht in de rol van omgevingsfactoren	227
5.4	Procedure voor het opstellen van een meetstrategie	227
5.5	Statistische overwegingen.	228
5.6	Enkele voorbeelden van een meetstrategie.	231
5.6.1	Meetstrategie voor emissies van standaard type stallen	232
5.6.1.1	Mechanisch geventileerde stal met interne emissiebepaling	232
5.6.1.2	Mechanisch geventileerde stal met externe emissiebepaling	233
5.6.1.3	Natuurlijk geventileerde stal met interne emissiebepaling	234
5.6.1.4	Natuurlijk geventileerde stal met externe emissiebepaling	234
5.6.2	Meetstrategie voor emissies van oppervlaktebronnen	235
5.6.2.1	Langduriger metingen	235
5.6.2.2	Kort durende metingen	236
5.6.3	Meetstrategie voor emissies van stallen met uitloop	236
5.6.4	Conclusies	237
5.7	Literatuur	238
6	Conclusies	239
	Lijst van gebruikte symbolen	241
	Lijst van figuren	245
	Lijst van tabellen	247

1 Inleiding

Vanaf het midden van de jaren 80 van de vorige eeuw is de milieuproblematiek rond gasvormige emissies uit de veehouderij in belang toegenomen. Een voorloper in deze problematiek is de geurhinder door veehouderij die ruim een decennium eerder aanleiding gaf tot de eerste vormen van emissieregulering. Een van de aspecten van de problematiek rond emissies is het vaststellen van de omvang van de emissies van verschillende soorten bronnen (stallen, mestopslagen, weidend vee, mesttoediening) van gasvormige emissies. Dit vaststellen heeft niet alleen tot doel om een inventarisatie te kunnen maken van de omvang van problemen, maar ook om de ontwikkeling van oplossingen en evaluatie mogelijk te maken.

In 1993 is het rapport 'Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen' (Van Ouwerkerk, 1993) verschenen dat als een basisdocument is gebruikt bij het meten van ammoniak uit stallen. Door aanpassing van de wetgeving in de loop der jaren en veranderende omstandigheden en nieuwe of gewijzigde meetmethoden is de behoefte ontstaan om de bestaande kennis en mogelijkheden opnieuw te beschrijven. Gegeven het toegenomen belang van andere gasvormige emissies ligt het voor de hand deze beschrijving niet alleen te beperken tot NH₃, maar uit te breiden tot alle gasvormige emissies uit de verschillende bronnen van de veehouderij.

Verschillende instanties, bedrijven, instellingen en instituten houden zich bezig met het meten van gasvormige emissies naar lucht zowel binnen als buiten stallen. Naast het vaststellen van gasvormige concentraties wordt veelal de emissie van een of meerdere gassen vastgesteld. Tevens is de nauwkeurigheid en efficiëntie van het meten van gasvormige emissie belangrijk, evenals de toe te passen meetstrategie die hiermee in direct verband staat.

In de toenmalige *Uitvoeringsregeling ammoniak en veehouderij* (VROM en LNV, 2000) zijn voor diverse huisvestingsystemen zowel voor rundvee, pluimvee en varkens emissiefactoren vastgesteld. Deze regeling is in 2001 opgevolgd door de *Wet ammoniak en veehouderij* (Anonymus, 2001a). Voor de verschillende diercategorieën zijn daarbij maximale emissiefactoren vastgesteld. De emissiefactoren zijn veelal gebaseerd op metingen. Ook nieuwe emissiearme systemen zullen moeten worden gemeten om een NH₃-emissiefactor vast te kunnen stellen en voor het eventueel monitoren van bestaande systemen zullen metingen moeten worden uitgevoerd.

Naast de emissie-eisen voor ammoniak is de overheid van plan om emissie-eisen voor geur op te nemen (Anonymus, 2001b). Bij de milieubeoordeling zal dan een afweging van beide milieuaspecten plaats vinden.

Op Europees niveau is wetgeving ten aanzien van emissiemaxima voor bepaalde luchtverontreinigende stoffen in voorbereiding (Anonymus, 2001c). In deze regeling worden o.a. voor zwaveldioxide (SO₂), stikstofoxiden (NO_x) en broeikasgassen, vluchtige organische stoffen (VOS) en ammoniak NH₃ maxima gegeven. Iedere lidstaat zal zelf moeten bepalen op welke wijze zij uiterlijk in 2010 daaraan zal voldoen. Om de gestelde eisen te kunnen toetsen zullen hiervoor ook metingen moeten worden uitgevoerd.

1.1 Doel en leeswijzer

Het doel van deze publicatie is om bestaande kennis op het gebied van het meten van gasvormige emissies te inventariseren, systematisch te ordenen en te voorzien van gebruikseisen en –methoden. Als uitgangspunt is aangehouden het in 1993 verschenen rapport ‘Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen’. Dit rapport is getoetst aan de huidige eisen en mogelijkheden. De doelgroep van dit rapport bestaat vooral uit beleidsmakers en uitvoerende organen van de voorschriften zoals gemeentelijke en provinciale overheden, deskundigen van kennisinstituten en adviesbureaus, het agrarische bedrijfsleven en agrarische ondernemers.

Deze publicatie is opgedeeld in zes hoofdstukken. Hoofdstuk 1 bevat de inleiding en de doelstelling. In hoofdstuk 2 wordt het doel van emissiemetingen besproken met achtergronden en beleidsmaatregelen. In Hoofdstuk 3 worden de verschillende brontypes, processen en de dynamiek (voortgang) van de processen besproken. Hoofdstuk 4 behandelt de verschillende meetmethoden. In 4.1 worden de verschillende debietmethoden besproken, in 4.2 de methoden van concentratiemetingen en in 4.3 de verschillende fluxmethoden. Hoofdstuk 5, getiteld Meetstrategieën, behandelt de ontwikkelingen op het terrein van milieu en meetdoelstellingen, meetmethoden en vorderingen inzicht in de rol van omgevingsfactoren. Er wordt een procedure voorgesteld om tot een meetstrategie te komen, die wordt ondersteund met statistische overwegingen. Het hoofdstuk wordt afgesloten met enkele voorbeelden voor een meetstrategie. In hoofdstuk 6 zijn de hoofdconclusies opgenomen. Aan het einde van ieder hoofdstuk is de relevante literatuur aangegeven.

1.2 Literatuur

- Anonymus. 2001a. Wet ammoniak en veehouderij. *Tweede Kamer, vergaderjaar 2000-2001*, 27836 (3).
- Anonymus. 2001b. Mest en Ammoniak-beleid. *Tweede Kamer, vergaderjaar 2000-2001*, 24445 (64).
- Anonymus. 2001c. Voorstel voor een Richtlijn van het Europees Parlement en de Raad inzake nationale emissiemaxima voor bepaalde luchtverontreinigende stoffen. *Document 599 C0125(01)*.
- Van Ouwerkerk, E.N.J. 1993. Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen. *Onderzoek inzake de mest- en ammoniakproblematiek in de veehouderij* 16. DLO, Wageningen, pp. 178.

VROM en LNV. 2000. Wijziging uitvoeringsregeling ammoniak en veehouderij. *Staatscourant* 244 (15 december 2000), pag. 15.

2 Achtergronden

De landbouw draagt, door emissies naar de lucht, bij aan de problematiek van verschillende milieuthema's. Het betreft emissies die een bijdrage leveren aan de verzuring, vermesting en ozonvorming, samen grootschalige luchtverontreiniging genoemd, klimaatverandering door het broeikaseffect, en geurproblematiek. Gasvormige emissies ontstaan door het houden van dieren, bemesting en gebruik van fossiele brandstoffen. In hoofdstuk 3 wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste emissiebronnen en daarbij optredende processen. Hier worden in het kort de achtergronden bij de verschillende thema's gegeven met de nadruk op de bijdrage van de landbouw. Aan het einde van het hoofdstuk worden de actuele beleidsmaatregelen besproken.

2.1 Grootschalige luchtverontreiniging

Sinds 1980 zijn de emissies van zwaveldioxide (SO_2), stikstofoxiden (NO_x), ammoniak (NH_3), vluchtige organische stoffen (VOS) en fijn stof (PM_{10}) in Nederland substantieel verminderd. In Nederland gaat het om respectievelijk 79, 31, 27, 51 en 60% (Sliggers, 2001). Ten gevolge daarvan is de depositie van potentieel zuur in Nederland de afgelopen 20 jaar afgenomen met bijna 50%. De stikstofdepositie van verzurende componenten daarentegen is in deze periode veel minder gedaald. Het beleid tot vermindering van de emissie van stoffen die verzuring veroorzaken wordt met kracht voortgezet. In het in juni 2001 uitgekomen vierde Nationale Milieubeleidsplan (VROM, 2001) zijn o.a. de nieuwe verzuringdoelstellingen opgenomen. In tabel 2.1.1 zijn de gemiddelde deposities van potentieel zuur en stikstof van de afgelopen jaren (1980, 1990 en 1997) en als doel voor de toekomstige jaren (2010 en 2030) aangegeven.

Tabel 2.1.1 Gemiddelde depositie van potentieel zuur en stikstof (Sliggers, 2001)

Referentie jaar	Gemiddelde depositie	
	zuur (H^+)	N ($\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$)
1980	6.490	3.170
1990	4.790	3.110
1997	3.460	2.470
2010	2.160	1.550
2020	1.300	880
2030	880	540

Ongeveer 45% van de depositie van potentieel zuur en ongeveer 34% van de stikstofdepositie (1999) in Nederland is afkomstig uit het buitenland. De Nederlandse landbouw draagt voor 48% bij aan de depositie van potentieel zuur. Voor de landbouwemissies van SO_2 aan de zwaveldepositie is dit 0%, voor NO_x 3% aan de NO_y depositie en voor NH_3 84% aan de NH_y depositie. De grootste bijdrage van de landbouw aan de grootschalige luchtverontreiniging wordt dus geleverd door NH_3 (zie hoofdstuk 2.2). In 2000 bedroeg de emissie van

NO_x zo'n 8 kton, ongeveer 2% van de totale emissie in Nederland. De belangrijkste bronnen in de landbouw zijn gasmotoren en ketels die de verwarming verzorgen bij de glas- en tuinbouwactiviteiten. Verder vindt er in de landbouw een beperkte emissie plaats van Vluchtige Organische Stoffen (VOS) en SO₂. De emissies van VOS dragen bij aan de vorming van fotochemische luchtverontreiniging en de daarbij optredende effecten bij de mens. In Europees verband is voor VOS een emissieplafond voor 2010 geaccepteerd van maximaal 185 kiloton. Landbouw mag hier 2 kton aan bijdragen, evenveel als de emissie in 2000.

2.2 Ammoniak

De landbouw is verantwoordelijk voor meer dan 90% van de totale ammoniakemissie in Nederland die 157 kton bedroeg in 2000 (RIVM en CBS, 2001). Voor 2010 is in de landbouw de emissiedoelstelling 86 kton NH₃ per jaar. In 1997 was de verdeling van de ammoniakemissie naar mestsoort als volgt:

Melkvee	43%
Vleesvee	7%
Vleeskalveren	4%
Fokvarkens	10%
Vleesvarkens	23%
Leghennen	8%
Vleeskuikens	5%

Naar locatie en activiteit als volgt:

Stal	46%
Opslag	3%
Weide	9%
Verwerking	1%
Aanwenden	41%

De meeste emissie vindt plaats vanuit bronnen in stallen en bij het aanwenden van mest, samen verantwoordelijk voor 80% van de emissie. Ruim de helft van de ammoniak emitteert uit rundermest.

Er is beleid geformuleerd om de stikstofdepositie op gevoelige ecosystemen terug te dringen. Op Europees en nationaal niveau heeft dat geresulteerd in emissieplafonds, o.a. voor NH₃. In tabel 2.2.1 zijn de verschillende emissieplafonds en doelstellingen aangegeven. Ten opzichte van de emissie in 2000 is een vermindering nodig van bijna 70% om de nationale doelstelling in 2010 te halen en van meer dan 80% om de duurzame niveaus in 2030 te bereiken (Sliggers, 2001).

Tabel 2.2.1 Emissieplafonds en emissiedoelstellingen (Sliggers, 2001)

	NH ₃ in kton per jaar
Emissie 2000:	157
Emissieprognose MilieuVerkenningen 5:	138
Emissieplafond Gothenburg protocol	128
Emissieplafond NEC-richtlijn	128
Nationale emissiedoelstelling 2010	100
Emissiedoelstelling 2030	30-55

2.2.1 Verspreiding

Nadat ammoniak uit de mest is vrijgekomen, wordt het met de lucht meegevoerd. In de atmosfeer kan het bij hoge concentraties tot directe schade aan planten leiden. In de lucht reageert een gedeelte van de ammoniak met andere stoffen, zoals SO₂, waardoor deeltjes gevormd worden die bijdragen aan de concentraties fijn stof dat een negatief effect kan hebben op de gezondheid van mensen. De concentratie ammoniak in de lucht wordt gemeten door het RIVM in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. Er is een verschil geconstateerd tussen de berekende en gemeten concentratie ammoniak in de lucht, het ammoniakgat (zie o.a. Erisman, 2000). Dit verschil bedraagt momenteel ongeveer 25% en wordt vooral veroorzaakt door de onzekerheden in de emissiefactoren.

2.2.2 Depositie

Een aanzienlijk gedeelte van de ammoniak slaat dicht bij de bron neer (30% binnen eerste 5 km). Het overige deel wordt over grotere afstanden verspreid en/of reageert in de lucht met daar aanwezige zuren tot ammoniakzouten. Als deze neerslaan heeft dit dezelfde effecten op de natuur als ammoniak. Deze ammoniumverbindingen kunnen echter over een grotere afstand worden getransporteerd dan NH₃ tot meer dan 100 km van de bron vanwege de veel lagere depositiesnelheid. Nadat de ammoniak/ammoniumverbindingen uiteindelijk zijn neergeslagen op bodem, planten en in water leidt het bij de huidige niveaus tot vermisting en, ondanks het feit dat de ammoniak in principe een base is, tot verzuring. In de bodem kan ammonium worden genitrificeerd waarbij zuur gevormd wordt. Door de vermestende werking van de stikstof, in combinatie met verzuring, neemt onder andere de biodiversiteit van de natuur af.

2.3 Broeikasewffect

Vanuit de landbouw wordt aan het broeikasewffect bijgedragen door de emissies van kooldioxide (CO₂), methaan (CH₄) en distikstofoxide (N₂O). De emissie van kooldioxide (CO₂) is voornamelijk afkomstig uit de glastuinbouw en wordt hier verder buiten beschouwing gelaten. Methaan (CH₄) komt vooral vrij als spijsverteringsgas bij herkauwers. Directe N₂O emissie naar de lucht kan optreden bij omzettingen in vaste mest in stallen en mestopslagen waar (gedeeltelijke) denitrificatie plaatsvindt. Directe N₂O emissie vanuit de bodem wordt

veroorzaakt door omzettingen in uitgescheiden mest op graslanden (beweiding) en bij de aanwending van mest en kunstmest. Indirecte N₂O emissie treedt op door de depositie van NH₃ en NO_x gevolgd door omzettingen met gedeeltelijke denitrificatie.

Methaanemissies zijn wereldwijd met 25% gestegen tussen 1970 en 2000. De stijging kan onder meer verklaard worden uit de toename van emissies van fossiele energieverbruik (+60%) terwijl de emissies van de landbouw per saldo gelijk gebleven zijn. In de landbouw zijn de toegenomen methaanemissies van de veestapel gecompenseerd door een afname in het methaan uit rijstverbouw. Deze laatste zijn afgenomen door veranderingen in het type rijst dat verbouwd wordt en in de organische toevoegingen in de bodem. Ook zijn in de jaren negentig de steenkoolproductie en in de voormalige Sovjet-Unie de productie en transport van aardgas sterk teruggelopen. Opmerkelijk is dat ook in de Europese Unie de methaanemissies gedaald zijn. Dit is vooral het gevolg van de afname van de productie van steenkool in de EU in Duitsland en het Verenigd Koninkrijk en in mindere mate door vermindering van steenkoolgebruik in huishoudens en vermindering van de veestapel.

N₂O-emissies zijn mondiaal met 60% gestegen in de afgelopen dertig jaar. De stijging is het gevolg van een toename van het gebruik van kunstmest en dierlijke mest en van een toename van de veeteelt en de teelt van akkerbouwproducten. De grootste groei vond plaats in de ontwikkelingslanden, met name in Oost- en Zuid-Azië. In de voormalige Sovjet-Unie en in Oost-Europa zijn de N₂O-emissies in deze periode echter gedaald. Verder zijn in de OESO-landen de N₂O-emissies als gevolg van salpeterzuurproductie gedaald door de invoering van technieken om de NO_x-emissies te reduceren.

De geschatte **broeikasgasemissies** uit de Nederlandse landbouw voor het jaar 2000 bedroegen 6,9 kton CO₂, 410 kton CH₄ en 24 kton N₂O (RIVM en CBS, 2001). Dit is 3,8% van de totale CO₂ emissies, 41,7% van de CH₄ en 47,1% van de N₂O emissies. Uitgedrukt in CO₂ equivalenten is de landbouw hiermee verantwoordelijk voor 11% (28 Mton CO₂ equivalenten) van de totale uitstoot van broeikasgassen in Nederland. In tabel 2.3.1 is de verdeling van de emissies naar broncategorie gegeven.

Tabel 2.3.1 Verdeling van de broeikasgasemissies uit de landbouw naar broncategorie (Mton CO₂-eq.)

Broncategorie	CH ₄	N ₂ O
Spijsvertering	7,0	
Mest Management	1,9	0,2
Landbouwgronden		7,2

Op basis van het huidige en ingezette beleid mag in 2010 een aanzienlijke reductie (20%) van de emissie van methaan en lachgas uit de landbouw worden verwacht ten opzichte van 1990.

2.4 Geurhinder

Het begrip geurhinder omvat alle vormen van hinder als gevolg van korte of langdurige blootstelling aan geurconcentraties in de omgevingslucht door geurbronnen in de leefomgeving. De hinder is mede afhankelijk van de hoogte van de geurconcentratie, de onaangenaamheid van de geur en de blootstellingsduur. Geur geeft vaak aanleiding tot verschillende reacties en effecten bij de mens. Er zijn aanwijzingen dat geurhinder zich eveneens kan uiten in lichamelijke klachten (bv. hoofdpijn, misselijkheid, verstoorde ademhaling en hartslag) en/of psychische klachten (spanningen, onvrede over woonsituatie, vermindering van activiteiten buitenshuis) (Schiffmann *et al.*, 2001).

De drie belangrijkste bronnen van geurhinder in Nederland zijn de industrie, het verkeer en de landbouw. De geurhinder veroorzaakt door de landbouw is sterker afgenomen dan de geurhinder veroorzaakt door de andere bronnen. Niettemin blijft de landbouw een belangrijke bron van geurhinder (RIVM en CBS, 2000). De belangrijkste bronnen die geurhinder als gevolg van de landbouw bij omwonende veroorzaken zijn aanwending en opslag van mest en emissie uit stallen.

2.5 Overheidsmaatregelen

De overheidsmaatregelen komen voort uit EU beleid, nationaal beleid en regionaal/lokaal beleid.

2.5.1 Grootschalige luchtverontreiniging

De taakstellingen voor de landbouw komen voort uit de emissieplafonds die vastgesteld zijn in het kader van het Gothenburg protocol, het EU-beleid (National Emission Ceiling Directive) en het nationale emissieplafond uit NMP4. De NO_x-emissie eisen voor gasmotoren en ketels zijn vastgelegd in het Besluit emissie eisen stookinstallaties (BEES-B) en het Besluit typekeur verwarmingsinstallaties. Om de taakstelling van 86 kton ammoniakemissiereductie door de landbouw in 2010 te bereiken worden door de ministeries van VROM en LNV verschillende aanpassingen van landbouwregelgeving rondom de Wet Milieubeheer voorbereid. Tabel 2.5.1 geeft een samenvatting van de ammoniakwet- en regelgeving met de stand van zaken per medio 2002.

2.5.1.1 Nederlandse emissierichtlijn lucht (NeR)

Het doel van de NeR is ten eerste het harmoniseren van de milieuvergunningen met betrekking tot emissies naar de lucht en ten tweede het verschaffen van informatie over de stand der techniek op het gebied van emissiebeperking. De NeR is bedoeld voor eenieder die hierbij betrokken is, zoals gemeenten en provincies, maar ook bedrijven, adviesbureaus en particulieren.

Tabel 2.5.1 Belangrijkste ammoniakwet- en regelgeving, stand van zaken 22/2/02

Onderwerp	Inhoud regeling	Stand v. zaken	Verwachte inwerking-treding
Interimwet ammoniak en veehouderij (Iav)	Nadruk op depositiebeleid. Getoetst wordt of een nieuwvestigend of uitbreidend veehouderijbedrijf, dat binnen 3000 m van een gevoelig natuurgebied ligt niet te veel ammoniakdepositie veroorzaakt.	In werking getreden op 25-8-94	Is verlopen op 1-1-02
Wet in formele zin Nieuwe ammoniakwetgeving: Wet ammoniak en veehouderij (Wav)	Nadruk ligt op zoneringsbeleid en verregaande emissiereductie door het nemen van technische maatregelen (AMvB Huisvesting)	Wetsvoorstel is in januari 2002 door 1 ^e kamer goedgekeurd	In werking getreden
Wet in formele zin Besluit ammoniakemissie huisvesting veehouderij (AmvB Huisvesting) AMvB art 8.40 Wm Afdekken mestopslag	Dit besluit schrijft maximaal ammoniakemissie (grenswaarde) per dierplaats voor. Op grond van dit besluit worden bedrijven verplicht emissiearme stalsystemen toe te passen Afdekplicht voor alle mestopslagen	Is gepubliceerd in Staatscourant	In werking getreden
AMvB art 8.40 Wm Besluit Gebruik Dierlijke Meststoffen	Onderwerken van mest tijdens mestaanwending verplicht gesteld. Dient binnen vier uur na uitbrengen te gebeuren	in werking getreden op 1-2-91 Aanscherping wordt voorbereid	Datum nog onbekend
AMvB art 8.40 Wm Inspectierichtlijn Mestverwerking	Richtlijn voor het beoordelen van vergunningaanvraag voor mestbe-/verwerkingsinitiatieven. Stelt maximum aan emissie van ammoniak, geur en Nox	In werking getreden in voorjaar 2001	
Richtlijn Besluit grondgebonden landbouwbedrijven en gemechaniseerde loonbedrijven. AMvB art 8.40 Wm	Hierin opgenomen het Besluit melkrundveebedrijven milieubeheer en het besluit akkerbouwbedrijven milieubeheer. Besluit heeft tevens betrekking op kleinschalig houden van dieren en op zelfstandige mestopslagen	Er is nog geen ontwerp	Nog niet bekend

De NeR is vastgesteld door de gezamenlijke overheden - provincies, gemeenten en rijk - met de industrie in een adviserende rol. De NeR heeft geen formele wettelijke status. Het is de bedoeling dat de NeR wordt gebruikt als richtlijn voor de vergunningverlening. Eventueel afwijken van de NeR is daarom mogelijk, het moet dan wel adequaat worden gemotiveerd.

De NeR geeft algemene eisen aan emissieconcentraties, die overeenkomen met de stand van de techniek van emissiebeperking. Daarnaast zijn er uitzonderingsbepalingen voor specifieke activiteiten of bedrijfstakken. Deze worden in de NeR aangeduid als bijzondere regelingen. De concentratie-eisen zijn gegeven per (chemische) stof of per klasse van stoffen.

2.5.2 Broeikasgassen

Voor het klimaatbeleid is een begin gemaakt binnen het Klimaatverdrag van de VN (door Nederland in 1994 geratificeerd), waarin artikel 2 als hoofddoel stelt: "Het uiteindelijke doel van dit verdrag is het bewerkstelligen van een stabilisatie in de atmosfeer van concentraties van broeikasgassen op een niveau waarop gevaarlijke antropogene verstoring van het klimaatstelsel wordt voorkomen". In 1997 is het Kyoto-protocol getekend. Het Kyoto-protocol treedt pas in werking nadat ten minste 55 partijen het protocol hebben geratificeerd. Deze 55 landen dienen tevens samen verantwoordelijk te zijn voor ten minste 55% van de totale CO₂ emissies door Annex 1-landen in 1990. De afspraken die in Kyoto en aansluitend in de Europese Unie zijn gemaakt, hebben voor Nederland een reductiepercentage van 6% opgeleverd. Deze reductie moet in de periode 2008-2012 worden gerealiseerd ten opzichte van het jaar 1990. Om dit te kunnen bereiken moet het huidige beleid worden geïntensiverd. Het beleidstekort bedraagt 50 Mton (ongeveer 20% van de verwachte emissie in 2010). Uit een oogpunt van kosteneffectiviteit is in Kyoto besloten dat landen een deel van hun reductieverplichting via maatregelen in het buitenland mogen realiseren met behulp van de zogenoemde flexibele instrumenten (Joint Implementation, Clean Development Mechanism en Emission Trading). Over de invulling van deze instrumenten en de voorwaarden waaronder ze gebruikt mogen worden, wordt nog internationaal onderhandeld. Het standpunt binnen de EU in deze onderhandelingen is dat landen maximaal 50% van hun inspanningen in het buitenland mogen verrichten. In de Uitvoeringsnota klimaatbeleid hanteert het kabinet als uitgangspunt dat een reductie van 25 Mton, 50% van het totale beleidstekort, met binnenlandse maatregelen moet worden bereikt. Via heffingen en subsidies, afspraken en regels stimuleert ze huishoudens en bedrijven om hun uitstoot te beperken.

Voor het maatschappelijk draagvlak voor het klimaatbeleid is het van belang dat alle sectoren een bijdrage leveren aan de intensivering van het beleid. Voor de landbouw betekent dit een reductie-inspanning in 2010 van 2 Mton CO₂-eq, zijnde 7,1% van de geraamde emissie. Deze reductie is relatief laag t.o.v. die in andere sectoren, doordat in de landbouw veel emissies van overige broeikasgassen plaatsvinden waarvoor nog geen toepasbare reductietechnieken beschikbaar zijn.

Belangrijkste maatregelen voor de landbouw zijn die in de glastuinbouw. Voor de periode na 2000 is met de glastuinbouw een nieuw milieuconvenant gesloten. Dit convenant heeft een doorlooptijd tot 2010 en de doelstelling is om te komen tot een verbetering van de

energie-efficiëntie in 2010 van 65% ten opzichte van 1980. Ook vermeldt het convenant een doel voor het aandeel duurzame energie. Uitvoering van het convenant levert een extra reductie op van 2,0 Mton CO₂ in 2010.

2.5.3 Geurhinder

De belangrijkste doelstelling voor geurhinder, verwoord in het Nationaal Milieubeleidsplan van 1989, is stabilisatie van geurhinder op het niveau van 1985. Hierover werd als afgeleide doelstelling opgenomen dat maximaal 750 000 woningen in 2000 geurbelast mogen zijn. Dit komt overeen met een landelijk gemiddeld percentage van 12% geurgehinderden in 2000. Voor het jaar 2010 geldt als doelstelling geen ernstige hinder door geurbelasting.

Voor het bereiken van de doelstellingen t.a.v. geurhinder is geurhinderbeleid ontwikkeld met daarin diverse hulpmiddelen voor het reguleren van geurhinder. Voor een aantal bedrijfssectoren is het toegelaten geurhinderniveau in bedrijfstakstudies vastgelegd, zoals in de bijzondere regelingen voor bedrijfstakken opgenomen in de Nederlandse emissierichtlijnen NeR (zie hierboven). In de landbouwsector geldt voor de geurhinder door veehouderijbedrijven een bijzondere regeling in de vorm van de Richtlijn Veehouderij en Stankhinder uit 1996. Momenteel (medio 2002) is een nieuwe wettelijke geurhinderregeling in voorbereiding voor de gebieden die onder de reconstructiewet vallen.

Op termijn wordt voor geheel Nederland een volledige herziening verwacht van de geurhinderregulering voor de veehouderij. Deze herziening zal een actualisatie bevatten van de inschatting van geuremissies uit stallen, afhankelijk van te onderscheiden staltypen en het aantal gehuisveste dieren. Ter onderbouwing van deze nieuwe regelgeving loopt reeds enige jaren onderzoek naar de geuruitstoot van bestaande en nieuwe stalssystemen.

2.6 Literatuur

- Erisman, J.W. 2000. De vliegende geest. Ammoniak uit de landbouw en de gevolgen voor de natuur. BetaText. ISBN 90-75541-06-6.
- RIVM en CBS. 2000. Milieucompendium 2000: het milieu in cijfers. Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS), Voorburg/Heerlen en Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.
- RIVM en CBS. 2001. Milieucompendium 2001: het milieu in cijfers. Centraal Bureau voor de Statistiek (CBS), Voorburg/Heerlen en Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven.
- Schiffman, S.S., J.L. Bennet and J.H. Raymer. 2001 Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina, *Agric. and Forest Meteorology*, 108:213-240
- Sliggers, J. (Ed.). 2001. Op weg naar duurzame niveaus voor gezondheid en natuur. Overzichtspublicatie thema verzuring en grootschalige luchtverontreiniging. Rapport

VROM 010344/h/10-01 17529/187, Ministerie van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), Den Haag, oktober 2001, 229 pp.

VROM. 2001. Vierde Nationaal Milieubeleidsplan: een wereld en een wil. Werken aan duurzaamheid. Ministerie van VROM, Den Haag.

3 Emissiebronnen, processen en dynamiek

Emissies uit de landbouw zijn van belang in verband met de effecten op ecosystemen, op de bevolking in zijn algemeen en op mensen werkzaam in de landbouw. Bekende effecten op ecosystemen omvatten eutrofiëring van natuurlijke ecosystemen en oppervlakte wateren en grondwater door stikstofverbindingen (voornamelijk ammoniak), een bijdrage aan de (potentiële)verzuring door nitrificatie van ammoniak en belasting door gewasbeschermingsmiddelen, onkruidverdelgers etc. Via de uitstoot van de broeikasgassen methaan, CO₂ en lachgas wordt een bijdrage geleverd aan de broeikasproblematiek. Geoxideerde bodems zijn overigens ook van belang als put voor methaan. Koppeling van de stikstof balans aan de koolstofbalans (toename van de dikte van de organische laag in natuurgebieden en vermeerderde groei van bomen door bemesting via de lucht) laat zien dat effecten tweeledig kunnen zijn, namelijk vermeerderde koolstofvastlegging door stikstof doch afname van de biodiversiteit. Aërosolemmissies uit de landbouw dragen bij aan verrijking van natuurgebieden, maar kunnen op korte afstanden hinder en allergische reacties veroorzaken. Stankoverlast is tenslotte een vorm van hinder, die vooral aan de grens van agrarisch areaal en woongebieden problemen kan opleveren.

Mensen die werken in de landbouwsector staan bloot aan een enorme hoeveelheid stoffen die door inademing via de luchtwegen potentieel gevaar opleveren voor de gezondheid. Onafhankelijk van het soort handeling dat wordt verricht, is het aannemelijk dat deze mensen dagelijks de volgende stoffen inademen: delen van haren, veren, epitheel van ingewanden of mest; stof afkomstig van een veelheid van bronnen als veevoer, meststoffen, bodemstof etc.; stuifmeel; bacteriën, hun sporen en endotoxines; schimmels, hun sporen, endotoxines en mytoxines; chemische reststoffen; gassen zoals waterstof sulfide (H₂S), stikstof oxiden (NO_x), of ammoniak (NH₃) en overige afgassen. Deze stoffen zijn afkomstig van de grond, de verbouwde gewassen, de gehouden dieren en het daarvoor opgeslagen voer, alsmede van reststoffen zoals afbraakproducten uit de fermentatie van opgeslagen plantaardig materiaal, dierlijke afvalstoffen, afbraakproducten van gebruikte pesticiden en meststoffen. Ook het gebruik van dieselmotoren en lasapparatuur gaat gepaard met het vrijkomen van potentieel schadelijke stoffen.

Zelfs met extreme voorzorgsmaatregelen is het niet mogelijk om regelmatige blootstelling aan schadelijke stoffen op een normale boerderij te voorkomen. Gewoonlijk staan boeren bloot aan lage concentraties van deze stoffen bij het verrichten van tal van dagelijkse taken. Hogere concentraties van bepaalde schadelijke substanties zoals stof of gas komen echter regelmatig voor bij tal van verrichtingen. Voorbeelden hiervan zijn het werken in een stal of nabije mestopslagen, het vervoeren of overslaan van graan, het openen van silo's, het aanbreken van hooibalen, het mengen van voer en het voeren van de beesten, het schoonmaken van schimmelende restanten graan uit een graanopslag, het binnengaan van ruimtes met recent gevulde, niet luchtdichte, silo's, het aanwenden van pesticiden of droge stikstof

meststoffen en het werken met zieke dieren. De intensiteit van de blootstelling aan de genoemde schadelijke stoffen en de daaruit te verwachten gevolgen nemen naar alle waarschijnlijkheid toe als de blootstelling plaats vindt in een afgesloten ruimte.

3.1 Zwavelhoudende stoffen

Een grote hoeveelheid verschillende zwavelhoudende stoffen komen vrij in de atmosfeer door zowel natuurlijke als door de mens geschapen bronnen. Zo worden zwaveldioxide (SO_2), zwaveltrioxide (SO_3), aerosol bestanddelen zoals zwavelzuur (H_2SO_4) en verschillende vormen van sulfaat zoals ammoniumsulfaat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), waterstof sulfide (H_2S), dimethyl sulfide (CH_3SCH_3 , of DMS) en verschillende andere zwavelhoudende verbindingen (bv. COS , CH_3SH en CS_2).

3.1.1 Zwaveldioxide (SO_2)

Zwaveldioxide behoort tot de familie van geoxideerde zwavelverbindingen (SO_x) en is een kleurloos gas dat kan worden waargenomen door smaak en geur in een concentratie die ligt boven 0,3 ppm. Boven 3 ppm heeft SO_2 een doordringende, irriterende geur die te vergelijken is met de geur van een afgestreken lucifer. SO_2 komt van natuur in relatief lage concentraties in de lagere lagen in de atmosfeer (troposfeer) voor. Bronnen zijn de oxidatie van DMS emissies uit de oceanen en vulkanisme. Industriële emissies kunnen een bescheiden (Nederland) tot hoge bijdrage aan deze natuurlijke achtergrondconcentratie leveren. Eenmaal in de atmosfeer wordt het geoxideerd tot SO_3 . Door haar hoge affiniteit voor water wordt SO_3 snel omgezet tot zwavelzuur (H_2SO_4), een kleurloze, licht corrosief zuur. Zwavelzuur druppels en andere sulfaten dragen bij tot 20 procent van de deeltjes die worden gevonden in stadslucht. Ze kunnen over lange afstanden worden getransporteerd en komen uiteindelijk op de aarde als de belangrijkste component van zure regen.

Een ander belangrijk punt is de co-depositie van zwaveldioxide en ammonia (NH_4^+). De term co-depositie geeft aan dat beide componenten de afzetting van de ander versnellen door middel van tegengestelde effecten op de pH aan het oppervlak van een aangroeiend deeltje. De afhankelijkheid van de depositie van ammonia (NH_3) en zwaveldioxide (SO_2) en de pH van waterlagen werd aangetoond door Adema *et al.* (1986), Heeres en Adema (1989) en Adema en Heeres (1995).

Zwaveldioxide wordt voornamelijk geëmitteerd vanuit stationaire bronnen welke fossiele brandstoffen gebruiken die zwavelhoudende componenten bevatten (kolen en olie). Het merendeel van door de mens veroorzaakte bronnen voor de emissie van zwaveldioxide zijn koolgestookte elektriciteitscentrales, raffinaderijen en hoogovens. Zwaveldioxide speelt een centrale rol in de vorming van zure regen omdat het gemakkelijk in de atmosfeer wordt geoxideerd tot HSO_3^- en SO_4^{2-} door kortlevende stoffen zoals OH , H_2O_2 , O_3 .

3.1.2 Waterstof sulfide (H₂S)

Waterstof sulfide (H₂S) is een brandbaar, kleurloos en hoogtoxisch gas met een doordringende geur die lijkt op de geur van rottende eieren. Het is oplosbaar in verschillende vloeistoffen waaronder water en alcohol. Waterstof sulfide productie vindt plaats onder zuurstofloze omstandigheden, in aanwezigheid van organisch materiaal en sulfaat. Omdat het zwaarder is dan lucht kan het accumuleren in lager gelegen gebieden en in afgesloten ruimten. Waterstof sulfide wordt zowel geëmitteerd door natuurlijke bronnen als door bronnen die door de mens zijn geschapen zoals afvalwaterzuiveringsinstallaties, dierhouderij, papier- en andere fabrieken, alsmede bij de winning van olie en gas.

Het merendeel van het waterstof sulfide in de lucht is afkomstig van natuurlijke bronnen. Het is een van de belangrijkste stoffen in de natuurlijke zwavelkringloop en wordt geproduceerd als bacteriën plantaardig en dierlijk materiaal afbreken. De emissie treedt veelal op vanuit stilstaande wateren met een lage zuurstof concentratie zoals vennen en moerassen. Vulkanen, warme bronnen en onder water uitmondende thermische stromen zijn eveneens een bron voor waterstof sulfide emissie. Veel bacteriën, schimmels en actinomyceten maken waterstof sulfide vrij richting de omgeving als ze de afbraak verzorgen van componenten met zwavelhoudende aminozuren of als ze een directe reductie van sulfaat bewerkstelligen.

Er zijn talrijke omstandigheden waarbij waterstof sulfide uit natuurlijke bronnen wordt vrijgemaakt door menselijke activiteit. H₂S kan vrijkomen bij de industriële vertering van biologisch afval, als het proces in een anaërobe conditie komt (waarbij bacteriën die zuurstof nodig hebben stoppen met werken ten gunste van bacteriën die geen zuurstof nodig hebben). Op deze manier kan H₂S ontstaan bij de afvalwaterzuivering, de vertering van landbouwkundig restmateriaal (pulp), het composteren van plantaardig materiaal en bij de accumulatie van zeewier of ander biologisch materiaal als er een conditie ontstaat waarbij geen zuurstof meer beschikbaar is voor het afbraakproces. Waterstof sulfide wordt ook gevormd op het oppervlak van vervuilde autokatalysatoren en het is het meest giftige gas dat gevormd wordt bij de afbraak van varkensmest.

Waterstof sulfide is een van de voornaamste gassen die geproduceerd worden bij de anaërobe afbraak van varkensmest en kan de oorzaak zijn van een serieuze aantasting van de kwaliteit van de lucht in varkensstallen met een onder de vloer gelegen mestkelder. Door zijn fysische eigenschappen kan H₂S opgesloten raken in gasbellen in de mest. Hierdoor kan het snel vrijkomen in hoge concentraties als de mest in beweging wordt gebracht (bv. als de kelder onderhouden moet worden of wordt geleegd). H₂S is schadelijk voor mens en dier. Er treden duizeligheid, hoofdpijn en irritatie op bij concentraties tot 10 ppm. Hogere concentraties hebben al geresulteerd in verschillende sterfgevallen.

Waterstof sulfide wordt gevormd en aan de atmosfeer afgegeven bij een lage pH (<7). Dit proces treedt niet op bij een pH boven 9 tot 10. De piekconcentratie waterstof sulfide tijdens mixen en verpompen van mest uit aarden bassins ligt significant hoger dan bij dergelijke systemen die in combinatie met een diepe put zijn gebruikt (Bicudo *et al.*, 2000). Emissiesnelheden van waterstof sulfide zijn evenredig met de omgevingstemperatuur en het opgelegde luchtdebiet in stal of kelder. De grootte van het varken is niet bepalend voor de emissiesnelheid (Ni *et al.*, 1999). Verschillende oplossingen zijn voorgesteld om de blootstelling van mens en dier aan H₂S te beperken:

- Verdunnen van mest
- Afdoende ventilatie van de mestkelder
- Opmengen van de mest met maximale ventilatie
- Verbieden van toegang tot gebouwen waar de mest in de kelder wordt gemengd
- Buitenopslag wanneer mogelijk

3.2 Stikstofhoudende verbindingen

Emissies van stikstofhoudende verbindingen in de landbouw hebben negatieve effecten op tal van ecosystemen. Onder deze effecten vallen vergiftiging, verzuring, eutrofiëring, ozonproductie in de troposfeer en geurbelasting. Van de door de landbouw uitgestoten stikstofhoudende verbindingen leveren ammoniak (NH₃), afkomstig uit meststoffen en vee, en stikstof oxides (NO_x), uit de verbranding van fossiele brandstof voor machinerie, de meest belangrijke bijdragen.

3.2.1 Nitrificatie en denitrificatie processen

3.2.1.1 Nitrificatie

De meeste stikstof komt in de bodem terecht als NH₄⁺ of in een vorm die zich laat omzetten in NH₄⁺. Zo komt bijvoorbeeld de stikstof uit de restanten van gewassen na de oogst voornamelijk voor in organische verbindingen zoals eiwitten, die bij afbraak onder meer worden omgezet in NH₄⁺. Tijdens de nitrificatie wordt het merendeel van de stikstof vrijgemaakt als nitraat (NO₃⁻), terwijl een klein deel van de stikstof (gewoonlijk minder dan 1%) wordt vrijgemaakt als N₂O. Over het algemeen kan worden gesteld dat hoe meer NH₄⁺ er wordt aangewend, hoe meer nitrificatie er zal optreden en hoe groter de kans wordt dat er N₂O zal vrijkomen bij het nitrificatieproces. Maar het deel van de stikstof die wordt vrijgemaakt als N₂O is niet van tevoren vastgelegd. Zo zal er onder condities met een goede beluchting en een hoge NH₄⁺ concentratie, relatief minder stikstof als N₂O ontwijken dan wanneer de zuurstof of NH₄⁺ concentratie laag zijn. Hieruit valt af te leiden dat de hoeveelheid N₂O die vrijkomt bij nitrificatie niet direct hoeft te corresponderen met de hoeveelheid stikstof die het proces ingaat.

3.2.1.2 Denitrificatie

Als de diffusie van zuurstof van de buitenlucht in de bodem beperkt is, dan kan nitraat (NO_3^-) via de denitrificatie proces worden omgezet in stikstofgas (N_2). Verstoken van zuurstof, gebruiken sommige bacteriën NO_3^- als vervanger waarbij N_2 als restproduct vrijkomt. Wat betreft denitrificatie kan een klein deel van het gedenitrificeerde NO_3^- vrijkomen als N_2O .

Er zijn drie belangrijke factoren die de denitrificatiesnelheid beïnvloeden: de zuurstoftoevoer, de concentratie NO_3^- en de hoeveelheid beschikbare koolstof (C) die door bacteriën gebruikt wordt als energiebron. De hoogste denitrificatiesnelheden komen voor als aan alle drie de factoren wordt voldaan: een lage zuurstof concentratie, een hoge concentratie NO_3^- en veel beschikbaar C. De afwezigheid van één van deze factoren kan ervoor zorgen dat de denitrificatiesnelheid afneemt tot een niet noemenswaardige snelheid. Omdat het alleen plaatsvindt in afwezigheid van zuurstof, komt het denitrificatie proces met name voor in bodems die zijn verzadigd met water. Enige mate van denitrificatie kan ook voorkomen in de wortelknollen van gewassen.

De hoeveelheid N_2O die vrijkomt hangt echter niet alleen af van de denitrificatiesnelheid. Ook de ratio geproduceerde $\text{N}_2\text{O}:\text{N}_2$ is een belangrijke variabele, die de neiging heeft om lager te zijn onder condities die de denitrificatie bevorderen.

Over het algemeen wordt vaak gedacht dat denitrificatie alleen plaatsvindt op landbouwgrond. Maar stikstof die verloren gaat in de bodem kan ook op afstand worden omgezet in N_2 en N_2O . Zo kan bijvoorbeeld NO_3^- dat uit de bodem lekt zijn weg vinden naar het grondwater of afgezet worden als sediment in stroompjes en meren. Eenmaal aangekomen op zijn bestemming kan het vervolgens een denitrificatie proces ondergaan. Het gevolg hiervan is dat de hoeveelheid N_2O , die wordt geproduceerd bij landbouwactiviteiten, vele malen hoger kan zijn dan de waarde zoals die wordt gevonden als gevolg van directe emissie uit de bodem.

3.2.2 Stikstof oxides (NO_x)

Het merendeel van de door de mens veroorzaakte hoeveelheid stikstof oxides in de atmosfeer zijn stikstofmonoxide (NO) en stikstof dioxide (NO_2). De som van deze stoffen staat bekend als het NO_x -getal. Dit getal is hiermee expliciet gedefinieerd en bevat dan ook geen bijdrage van het veel in de atmosfeer voorkomende distikstof oxide (N_2O , lachgas), een gas dat een belangrijke bijdrage geeft aan het zogenaamde broeikaseffect.

Stikstof dioxide en stikstof oxide spelen een rol in de chemie achter respectievelijk de vorming en verwijdering van ozon in de lagere atmosfeer (troposfeer). Daarnaast spelen ze een rol in de vorming van zure regen. NO_x zal in aanwezigheid van waterdamp deels in de atmosfeer worden omgezet in salpeterzuur (HNO_3). Stikstof dioxide is bij verhoogde con-

centraties een toxisch gas met een negatieve invloed op de gezondheid van de mens. Het kan schade veroorzaken aan groeiende planten. Als NO_x wordt afgezet op het aardoppervlak kan dit leiden tot stikstofverrijking van bodem en oppervlaktewater, hetgeen kan leiden tot een vermindering van de biodiversiteit en de eutrofiëring van wateren. Het in de atmosfeer voorkomende NO en NO_2 leveren een belangrijke bijdrage aan de stikstofdepositie. Bovendien kan NO_2 in de atmosfeer door fotolyse worden gesplitst, waardoor het een belangrijke bron is voor vrije hydroxyl radicalen.

Microbiële processen in de bodem genereren direct NO door zowel nitrificatie als denitrificatie. Deze emissies kunnen gezien worden als het weglekken van een vluchtig intermediair molecuul tijdens de chemische reductie van NO_3^- tot N_2 (denitrificatie) en tijdens de oxidatie van NH_4^+ tot NO_3^- (nitrificatie). De snelheid van NO productie in aërobe bodems ligt in de grootteorde van 1 tot 4% van de totale hoeveelheid NH_4^+ die is geoxideerd. De hoeveelheid NO productie tijdens de anaërobe denitrificatie wordt geschat op het tweevoudige van de NO productie in aërobe bodems. Echter, de netto NO emissie uit de bodem is sterk afhankelijk van de diffusie van het NO . In natte bodems is de diffusiesnelheid laag en kan veel van de geproduceerde NO worden verbruikt door denitrificerende bacteriën alvorens het vrijkomt in de atmosfeer.

In normale verbrandingsprocessen worden naast de stikstofhoudende organische componenten ook atmosferisch stikstof (N_2) in lucht geoxideerd tot stikstof oxide en stikstof dioxide. De samenstelling van het afgas is afhankelijk van de verbrandingstemperatuur.

De fout die gemaakt wordt bij het schatten van de totale NO_x emissies is hoger dan die voor de emissies van SO_2 . De NO_x emissies zijn aanzienlijk meer variabel dan in het geval van de SO_2 emissies. Ze zijn afhankelijk van een groter aantal factoren zoals de belading, onderhoudstoestand en operationele omstandigheden. Hierdoor zijn de geschatte waarden voor de emissie van NO_x minder nauwkeurig dan die van SO_2 .

3.2.3 Distikstof oxide (N_2O)

Het meeste distikstof oxide dat vrijkomt in de landbouw wordt geproduceerd in de bodem. Om de bron en de factoren die de emissie van N_2O te begrijpen, zal eerst de stikstof cyclus op bedrijfsniveau behandeld worden. In ecosystemen op aarde wordt stikstof op drie plaatsen gevonden: in de bodem, in planten en in de atmosfeer. De grootste stikstof inhoud heeft de atmosfeer: de kolom lucht boven 1 hectare land bevat ongeveer 76 miljoen kilogram N , hetgeen ruwweg een miljoen keer zoveel is als de hoeveelheid stikstof die planten op die hectare land verbruiken in een jaar. De stikstof in de lucht komt hoofdzakelijk voor als N_2 , een gas dan nagenoeg inert is en niet direct beschikbaar is voor planten.

Ondanks het feit dat planten leven in een zee van gasvormig stikstof, nemen ze de stikstof dat ze nodig hebben op door hun wortels, als nitraat (NO_3^-) en ammonium (NH_4^+) welke zijn opgelost in water. Als de planten doodgaan, dan komt de stikstof in de plantenresten

weer beschikbaar voor de bodem waar deze stoffen deel worden van de organische stof in de bodem. Micro-organismen in de bodem breken op hun beurt deze organische stof af onder afgifte van NH_4^+ , dat verder kan worden omgezet in nitraat (NO_3^-). Deze vormen van stikstof zijn vervolgens weer geschikt voor de opname door planten, waardoor de cirkel weer is gesloten.

Op bouwland is de stikstof kringloop complexer van aard, omdat graan en andere producten een grote hoeveelheid stikstof vertegenwoordigen die wordt weggeleid uit de kringloop. Sterker nog, de manieren van teelt zijn er op gebaseerd om zoveel mogelijk stikstof in de vorm van eiwit te krijgen in de delen van de plant welke bij de oogst worden weggehaald. Zo wordt bijvoorbeeld bij een speciale tarwesoort met hoge opbrengst ongeveer 100 kg stikstof per hectare per jaar afgevoerd. Om de groeicyclus te kunnen voortzetten en nadien weer gewasgroei te krijgen is het nodig dat deze hoeveelheid stikstof moet worden aangevoerd door middel van aanvoer van buitenaf.

De voornaamste bron voor nieuwe stikstof is de lucht. Er zijn twee manieren om het anderszins inerte N_2 om te zetten in een vorm welke geschikt is voor planten. De eerste, industriële aanpak maakt gebruik van fossiele brandstof om N_2 om te zetten in een “chemische” meststof. Het tweede proces maakt gebruik van biologische processen waarin gewassen zoals alfalfa, klaver, bonen en erwten gebruikt worden om de N_2 te fixeren. Deze gewassen hebben knobbels aan hun wortels, waarin bacteriën groeien die stikstof omzetten in een door de plant te gebruiken vorm. Als deze gewassen doodgaan en afbreken, komt de stikstof in de grond als NH_4^+ .

Een nadeel van deze methoden om de stikstof hoeveelheid in de bodem weer aan te vullen is het feit dat deze ingrepen vaak resulteren in “lekkage” naar de omgeving. Grote delen van de aangewende stikstof (in extreme gevallen meer dan 50%) kan in het grondwater terecht komen. Ook kan een deel het luchtcompartiment ingaan als gasvormig ammoniak (NH_3), stikstofmonoxide (NO), stikstof (N_2) en distikstof oxide (N_2O). Veel van deze “lekages” komen voort uit de totale hoeveelheid stikstof die voor planten beschikbaar is (NH_4^+ , NO_3^-). Als gevolg hiervan zijn de verliezen het grootst als producenten deze vormen van bemesting toepassen en de toegediende hoeveelheden stikstof de (tijdsafhankelijke) vraag van de gewassen overstijgt of wordt toegediend op een tijdstip dat de planten niet groeien.

Distikstof oxide kan voorkomen op twee plaatsen in de stikstof kringloop: Tijdens nitrificatie (de omzetting van NH_4^+ in NO_3^-), en tijdens denitrificatie (de omzetting van NO_3^- in N_2). Beide processen spelen zich af in bacteriën die leven in de bodem.

3.2.3.1 Management gericht op terugdringen distikstof oxide emissie

Omdat er grote hoeveelheden stikstof op het land worden gebracht als meststof om te kunnen compenseren voor de door de oogst veroorzaakte verstoring in de stikstofkring-

loop, hebben agrarische gronden vaak een hogere N_2O emissie dan vergelijkbare gronden met een “natuurlijke” vegetatie. De N_2O emissie is zeer afhankelijk van de condities in de bodem. Onder veel condities is er geen emissie, onder andere condities is er sprake van grote emissies van N_2O . Vanwege hun impact op de conditie van de bodem zijn kunnen landbouwkundige handelingen een groot effect hebben op de N_2O emissie.

- **Vorm van de toegediende meststof.** In het eerste stadium na hun toediening kunnen meststoffen een invloed hebben op de pH, de oplosbare hoeveelheid koolstof verbindingen, en andere parameters van de bodem waarop ze zijn verspreid. Deze effecten zijn sterk afhankelijk van de vorm waarin de meststof wordt toegediend zodat de N_2O vorming kan afhangen van de gebruikte meststof. De hoogste N_2O emissie wordt waargenomen bij toediening van ammoniak en de laagste bij toediening van calciumnitraat ($Ca(NO_3)_2$). Het verschil kan waarschijnlijk worden teruggevoerd op het feit dat de stikstof in calciumnitraat geen nitrificatie ondergaat.

De fysieke vorm en plaats van toediening van meststoffen kunnen eveneens invloed hebben op de N_2O emissie. Uit laboratoriumonderzoek blijkt bijvoorbeeld dat emissies hoger kunnen zijn bij toepassing van grote korrels dan bij gebruik van kleinere korrels. Een meststof met kleine korrels wordt beter verspreid over het land en heeft waarschijnlijk een kleiner effect op de pH van naastgelegen bodemdeeltjes.

Omdat de N_2O emissie ook afhangt van andere factoren zoals de snelheid van toediening, de bodemeigenschappen, het vallen van neerslag en gewaswisselingen, kan het effect van een bepaalde meststof niet altijd hetzelfde zijn.

- **Mest management.** Van de hoeveelheid stikstof die via het voer aan vee wordt gegeven, komt 78% terecht in de urine en de feces. Per jaar scheidt een melkkoe dus meer dan 100 kg stikstof uit. Als gevolg hiervan bevat mest grote hoeveelheden stikstof. Een deel van deze stikstof gaat onmiddellijk of bij opslag verloren als ammoniak richting de atmosfeer, maar het merendeel wordt teruggebracht op het land. De stikstof in mest is voornamelijk aanwezig in twee vormen: als NH_4^+ en als organisch gebonden stikstof. De eerste is onmiddellijk beschikbaar als meststof voor planten en heeft de karakteristieken van een kunstmeststof. De organisch gebonden stikstof gedraagt zich echter anders. Deze vorm van gebonden stikstof komt slechts langzaam beschikbaar voor de plant, omdat ze eerst door micro-organismen in de bodem dient te worden omgezet in NH_4^+ .

De stikstof die wordt toegediend via mest kan verloren gaan als N_2O . Omdat een groot deel van de stikstof namelijk voorkomt als NH_4^+ , kan er N_2O gevormd worden omdat mest naast een rijke bron voor stikstof ook een rijke bron voor koolstof is. De hoeveelheid geëmitteerd N_2O uit bemeste grond hangt af van de methode

en snelheid van toediening, het type mest en de eigenschappen van de grond. Praktijkonderzoek suggereert dat vloeibare mest die in stroken op het land wordt opgebracht meer N_2O produceert dan vloeibare mest die egaal over het land wordt verspreid. Het opbrengen in stroken zorgt voor een hoge lokale concentratie N en C waardoor denitrificatie eenvoudiger kan optreden.

Mest management kan ook indirecte effecten hebben op de N_2O emissie. Een groot deel van de bij dierlijke mest vrijkomende stikstof (tot 50%) kan de atmosfeer in gaan als ammoniak (NH_3). Deze ammoniak kan na verloop van tijd opgenomen worden in een bodem of in water waar het wordt omgezet in NH_4^+ . Via dezelfde wegen als eerder besproken voor directe bemesting, kan de stikstof verloren gaan als N_2O .

- **Bijdrage van gewasresten en bodem management.** Gewasresten (bijvoorbeeld stro, wortelmateriaal) en ander plantaardig materiaal zorgen ervoor dat stikstof elk jaar weer terugkomt in de bodem. In veel gevallen maakt deze hoeveelheid stikstof slechts deel uit van de stikstof die na opname uit de bodem weer terugkeert naar de bodem. Maar gewassen die stikstof uit de lucht kunnen invangen, kunnen zorgen voor “nieuwe” stikstof die aan de bodem wordt toegevoegd. Het komt in de praktijk voor dat zulke gewassen alleen gekweekt worden om ze vervolgens als groenbemester te gebruiken.
- **De hoeveelheid en het tijdstip van stikstoftoediening.** Vaak wordt de verwachte N_2O emissie recht evenredig gesteld met de hoeveelheid stikstof die op het land wordt gereden. Een betere maat echter is de hoeveelheid stikstof die niet door het gewas wordt opgenomen. Door de hoeveelheid NH_4^+ en NO_3^- precies op de behoefte van het gewas af te stemmen kan de accumulatie van deze stikstofbronnen in de bodem worden voorkomen waardoor de N_2O emissie kan worden geminimaliseerd. Om deze reden is een nauwkeurige dosering en tijdstip van toediening een belangrijk instrument om N_2O emissies te voorkomen.

3.2.3.2 Kenmerken van distikstof oxide emissies

Distikstof oxide (N_2O) emissies komen normaal gesproken slechts sporadisch voor. In tegenstelling tot CO_2 , dat nagenoeg in een continue stroom wordt geëmitteerd door de bodem, heeft de emissie van N_2O vaak het karakter van een tijdelijke N_2O vloedgolf. Deze uitbraken van N_2O kunnen gerelateerd worden aan de aanwezigheid van condities die de denitrificatie en N_2O vorming bevorderen: hoge vochtigheid (lage zuurstof concentratie), aanwezigheid van voldoende NO_3^- , beschikbaar koolstof en een gunstige temperatuur. Ook is het mogelijk dat de N_2O emissie direct op gang komt na mesttoediening vanwege de plotselinge beschikbaarheid van stikstof.

Emissie van N_2O treedt niet alleen sporadisch op in tijd, maar ook in locatie. Deze variabiliteit wordt deels veroorzaakt door de fysieke spreiding van stikstof en vocht (dus zuurstof) over het land. Op een gegeven tijdstip is het heel goed mogelijk dat er overal een minimale hoeveelheid N_2O per tijdseenheid vrijkomt in het veld. De specifiek hoge N_2O emissies zullen echter zeer lokaal in zogenaamde “hot spots” optreden waar de condities voor N_2O productie optimaal zijn.

Een verdere complicatie in het geheel is het feit dat de N_2O productie vaak plaatsvindt in de diepere bodemlagen. Het vrijkomen van deze vorm van stikstof in de lucht hangt af van de diffusiesnelheid door de bodem naar het oppervlak. Deze diffusie is afhankelijk van de porositeit van de bodem en de aanwezigheid van ijs of water aan het oppervlak. Het ingesloten N_2O kan ook oplossen in het grondwater of verder worden omgezet naar N_2 , of naar NO_3^- door micro-organismen, waardoor het N_2O dat op zekere diepte werd gevormd, niet wordt uitgestoten in de atmosfeer. Zowel de vormingssnelheid, de diffusiesnelheid en de afbraaksnelheid, zijn bepalend voor de N_2O emissie vanuit de bodem

3.2.4 Ammoniak (NH_3)

Mondiaal gezien is de landbouw de voornaamste menselijke activiteit waarbij ammoniak in de atmosfeer wordt gebracht. Veel van deze ammoniak wordt geproduceerd in de veehouderij. In delen van Europa, met name in Nederland, zijn de ammoniak emissies dermate hoog, dat er strikte regelgeving gehandhaafd dient te worden. Het merendeel van de ammoniak emissies is afkomstig van bronnen die laag bij de grond zijn gesitueerd, waardoor relatief hoge concentraties worden gevonden nabij het aardoppervlak.

In tegenstelling tot stikstof oxide (N_2O) is ammoniak hoog reactief en verblijft het slechts een korte tijd in de atmosfeer. Ammoniakdamp reageert snel met water waarbij ammonium (NH_4^+) en hydroxide (OH^-) wordt gevormd. Dit houdt in dat elk nat oppervlak (grond, planten, of oppervlaktewater) in staat is om NH_3 uit de lucht op te nemen, zolang de waterige fase een neutrale of zure pH heeft. In de lucht kan NH_3 oplossen in neerslag, waardoor NH_4^+ met het regenwater naar beneden komt. Een gering deel van de NH_3 in de lucht kan oxideren onder invloed van zonlicht. Tevens kan NH_3 reageren met verontreinigingen zoals zure sulfaten en nitraten, waardoor kleine deeltjes ammoniumnitraat en ammoniumsulfaat worden gevormd. Vanwege het grote aantal bronnen, de geringe hoogte van de uitworp en de hoge reactiviteit van NH_3 , zijn de concentraties ammoniak erg lokaal bepaald: hoge concentraties nabij bronnen en flink lagere concentraties op andere plaatsen.

3.2.4.1 Ammoniak emissies afkomstig van dieren

De drie voornaamste ammoniakbronnen op het boerenbedrijf zijn: mest van dieren, kunstmest en de restanten van het gewas na de oogst. De emissie van ammoniak uit dierlijke mest komt overeen met ongeveer 80% van de totale ammoniak emissie uit de landbouw (Asman, 1992). Naast een grote variatie in ammoniak emissie tussen verschillende landen

zijn er ook grote variaties in ammoniak emissies tussen verschillende diercategorieën zoals koeien, schapen, varkens en pluimvee. Van de door dieren geconsumeerde stikstof wordt slechts een klein gedeelte (ruwweg 20%) opgenomen in het dier. De rest wordt uitgescheiden als feces en urine. Een deel van de uitgescheiden stikstof wordt uitgescheiden als ureum, een molecuul dat eenvoudig omgezet kan worden tot NH_3 en CO_2 door het in de feces aanwezige enzym urease. Als gevolg hiervan kan een groot deel van de stikstof verloren gaan als NH_3 na excretie.

Op varkensbedrijven gaat op deze manier 40 tot 95% van de uitgescheiden stikstof verloren voordat de mest op het land wordt uitgereden. Het merendeel van deze verliezen kan al optreden in de stal, vóór opslag van de mest. Ammoniak verliezen uit koeienmest zijn vaak kleiner dan de verliezen uit varkensmest, veelal treden verliezen op tot ongeveer 50% van de initieel in de mest aanwezige hoeveelheid stikstof. Verliezen tijdens de opslag van deze mest kunnen, afhankelijk van de gekozen methode van opslag, ook hoog zijn.

Een deel van de ammoniak komt ook vrij bij de verspreiding van de mest over het land, met name als de mest door middel van een platsproeier wordt verdeeld komt een deel van de ammoniak in de lucht terecht. Het merendeel van de ammoniak emissie treedt op direct na de applicatie van de mest op het land.

Bij weidegang van de dieren wordt de mest niet centraal opgeslagen, maar treedt directe depositie op. Vanaf het moment van depositie treden naast de vervluchtiging van ammoniak naar de atmosfeer ook andere mogelijke ammoniak verliezende processen op. Dit in tegenstelling tot de situatie waar de dieren in een stal worden gehouden, waar vervluchtiging het enige ammoniak verliezende proces is. Om deze reden is de ammoniak emissie naar de atmosfeer van koeien bij weidegang minder dan bij koeien die op stal staan (inclusief de verliezen die voorkomen tijdens opslag en verspreiding van de mest).

Ammoniak emissies in de veehouderij hangen af van een groot aantal factoren. Een overzicht van belangrijke factoren is hieronder weergegeven.

- De concentratie stikstof in het voer en bijdrage van de verschillende aminozuren hieraan. Als de totale hoeveelheid stikstof in het voer wordt gereduceerd, zal de hoeveelheid stikstof in de mest afnemen, waardoor ammoniak emissies worden verlaagd.
- De conversie van stikstof in het voer naar stikstof in vlees, melk en eieren bepaalt de hoeveelheid stikstof die in de mest terechtkomt.
- De staltemperatuur heeft effect op andere parameters (ventilatie debiet en luchtsnelheid) en op het gedrag van de dieren (vervuilde dieren, verhoogde waterconsumptie, verminderde vleesproductie, variatie in de voeropname, variatie in de voer conversie) welke kunnen bijdragen in verhoogde emissies.

- De diersoort, de leeftijd en het gewicht van het dier.
- Het huisvestingssysteem voor de dieren, waaronder de opslag van mest in het gebouw. Onderzoek (Klarenbeek en Bruins, 1988; Aarnink *et al.*, 1997) heeft aangetoond dat ammoniak emissies groter zijn bij gebruik van een volledige sleufvloer dan bij gebruik van een gedeeltelijke sleufvloer, omdat de emissie vanaf het mestoppervlak een grote bijdrage levert. Ventilatiesystemen in de mestput verlagen de ammoniak concentratie in de stal, maar dit type ventilatiesystemen resulteren in een verhoogde ammoniak emissie naar de atmosfeer vergeleken met andere ventilatiesystemen (Guingand *et al.*, 1997; Choiniere *et al.*, 1997). In Europa zijn verschillende huisvestingssystemen ontwikkeld welke bijdragen aan een verlaagde ammoniak emissie. Met name in Nederland wordt gebruik gemaakt van de Groen Label standaard. Systemen met een Groen Label zijn afgeleid van traditionele stalsystemen, met veranderingen in de layout (bijvoorbeeld met een gereduceerd sleufvloeroppervlak), of veranderingen in de wijze van mesthantering (bijvoorbeeld een gereduceerd oppervlak van de mestput, scheiding van feces en urine), of in de voersystemen (Verdoes en Ogink, 1997).
- Het opslag systeem voor mest buiten de stallen: Open of gesloten opslagtanks, gestapelde of ongestapelde vaste mest. Sommer *et al.* (1993) toonden aan dat sommige afdekmaterialen (inclusief dakconstructies en drijvende PVC afdekmaterialen) die werden gebruikt over opgeslagen mest een reductie in de ammoniak emissie van meer dan 80% konden bewerkstelligen. Williams en Nigro (1997) hebben simulaties gedaan naar het effect van afdekmaterialen op de reductie van de ammoniak emissie. Zij berekenden reducties tot 90% bij toepassing van verschillende afdekmaterialen en lucht uitwisseling karakteristieken. Miner en Suth (1997) vonden reducties in de emissie van ammoniak van 45 tot 90% als gebruik gemaakt werd van polystyreen schuim als afdekmateriaal.
- Ammoniak en stikstof oxide emissies kunnen belangrijk zijn bij mestverwerking als de mest wordt belucht. Dit treedt met name op als de beluchting onvoldoende lang of periodiek wordt uitgevoerd of als de hoeveelheid lucht per tijdseenheid onvoldoende is. Stikstofverliezen kunnen oplopen tot 70% van de ingaande hoeveelheid stikstof (Burton *et al.*, 1993; SRI, 1995). Een meer volledige en gecontroleerde beluchtingstrategie resulteert in stikstofverliezen, maar ongeveer 70% van de stikstof komt vrij als N₂ (Hoeksma *et al.*, 1993).
- Ammoniak en stikstof oxide kunnen ook vrijkomen bij compostering van mest en bij gebruik van potstal systemen als de condities niet geheel optimaal zijn (lage C/N ratio, onvoldoende beluchting, onvoldoende vocht, niet gehaalde composteringstemperatuur). Kaufmann (1997) bepaalde dat het totale stikstofverlies in potstal systemen 76,6% bedroeg van de totale hoeveelheid stikstof die het systeem

binnenkwam. Bij drijfmestssystemen bedroeg het stikstofverlies 49,5%. Groenestein en Reitsma (1993) en Thelosen *et al.* (1993) vonden eveneens belangrijke stikstofverliezen in de vorm van ammoniak en stikstof oxiden in potstal systemen in vergelijking met conventionele huisvesting.

3.2.4.2 Ammoniak emissies na bemesting

Een belangrijke bron voor de emissie van ammoniak is het gebruik van kunstmest. Twee vormen zijn bijzonder belangrijk: watervrij ammoniak (puur NH_3) en ureum (H_2NCONH_2). Als watervrije ammoniak wordt geïnjecteerd in de grond, dan wordt het normaal gesproken meteen omgezet naar NH_4^+ in het water dat door de grond wordt vastgehouden. Als de grond echter extreem droog is, dan kan tot 20% van de ammoniak ontsnappen. Als aan de andere kant de grond te nat is, dan sluit de injectievore slecht, waardoor ruwweg 50% van de ammoniak kan ontsnappen. Ureum als meststof wordt net als ureum in dierlijke mest snel omgezet in NH_3 en CO_2 na toediening op het land. Als de meststof niet wordt ondergewerkt, kunnen grote hoeveelheden NH_3 vrijkomen in de atmosfeer.

Hoge ammoniak emissies treden alleen op direct na het verspreiden van de mest op het land (Sommer *et al.* 1995), met piekemissies binnen de eerste 6 uur na applicatie (Christensen, 1988). De emissie neemt exponentieel af in de tijd (Beauchamp *et al.*, 1982; van der Molen *et al.*, 1990). Gemiddeld genomen treedt 75% van de ammoniak emissie op binnen 15 uur na applicatie van de mest (Moal *et al.*, 1995). De emissies duren voort tot zeven dagen na de applicatie van de mest (Cameron en Rate, 1993). Deze resultaten zijn in overeenstemming met de resultaten van Pain *et al.* (1991) en Pain (1994) die lieten zien dat hoe meer tijd er gewacht wordt met de mestapplicatie, hoe hoger de ammoniak verliezen zullen zijn. Door de dagelijkse variaties in windsnelheid en temperatuur zal de emissiesnelheid van ammoniak en urine in het veld overdag hoger zijn dan 's nachts (Beauchamp *et al.*, 1982), en bovendien te verwaarlozen zijn tijdens een regenbui. Het is waarschijnlijk dat de gemiddelde ammoniak emissie een groot dagelijks verloop heeft met een piek in de vroege namiddag (Asman, 1992).

De emissiesnelheid van ammoniak is ook sterk seizoensafhankelijk. Deze variatie wordt veroorzaakt door de periodes in de herfst en lente waarin mest en meststoffen worden uitgereden en door het feit dat in een groot deel van Europa de koeien 's zomers in de weilanden worden gehouden. De seizoensvariatie in de ammoniak emissie die wordt afgeleid van NH_4^+ -metingen in de lucht en als neerslag, vertoont slechts weinig variatie. Dit kan inhouden dat er additionele ammoniakbronnen zijn die een belangrijke rol spelen gedurende ten minste een deel van het seizoen (Asman, 1992).

De van dierlijke mest afkomstige ammoniak emissies die vrijkomen na applicatie van de mest op het land hangen af van:

- De eigenschappen van de dierlijke mest waaronder de hoeveelheid droge stof, de ammoniakale stikstof inhoud, de viscositeit en de pH. De emissie neemt over het algemeen toe met toenemende pH, viscositeit en droge stof gehalte. Een hoge viscositeit veroorzaakt een slechte opname van de mest of kunstmest in de grond.
- Grondeigenschappen zoals de pH, het vermogen tot het uitwisselen van kationen, de hoeveelheid calcium en water, de bufferende capaciteit en de hoeveelheid water.
- Meteorologische condities waaronder neerslag, temperatuur, turbulentie, luchtvochtigheid en windsnelheid. De ammoniak emissie neemt normaal gesproken toe bij een toenemende turbulentie. Ze neemt af bij een hogere luchtvochtigheid en tijdens perioden van neerslag. De emissiewaarden zullen tot zekere hoogte stijgen bij een toenemende temperatuur (Schulte, 1997; Sommer *et al.*, 1993). Temperaturen beneden 10°C verlagen de ammoniak emissies dramatisch (CIGR, 1994).
- De methode en de snelheid waarmee dierlijke mest wordt aangewend. Hieronder valt ook de tijd die verstrijkt tussen applicatie en onderwerken in het geval van akkerbouw. Pain *et al.* (1991) en Pain (1994) hebben het effect gemeten van verschillende toedieningstechnieken vergeleken met conventionele verspreiding van mest op de reductie van de ammoniak verliezen. Zij vonden dat ploegen de meest effectieve manier was om de ammoniak emissie te verkleinen. Pain *et al.* (1991) maten een reductie van 20% in de ammoniak emissie als urine gescheiden van de vaste delen werd toegediend in plaats van reguliere drijfmest. Een mogelijke verklaring is een verhoogde infiltratie van de bodem door de vloeibare fase.
- De hoeveelheid mest die per hectare wordt uitgereden. De fractie stikstof in mest die verdampt, neemt toe bij een hogere mestgift.
- De hoogte van het gewas (grasland).

3.2.4.3 Ammoniak emissies afkomstig van gewasrestanten na de oogst

Naast de voornaamste emissiebronnen voor ammoniak zijn er ook minder omvangrijke emissiebronnen. Begin jaren negentig leken er aanwijzingen te zijn dat de verdamping van ammoniak vanuit gewassen een belangrijke bron kunnen zijn gedurende een deel van het seizoen (Schjørring, 1991; Schjørring *et al.*, 1993). Recent onderzoek na verbetering van de methode ter bepaling van het zogenaamde compensatiepunt (zie 3.2.4.4) geeft aan dat emissie uit bemeste weilanden tussen de mestgiften in gering zal zijn (van Hove *et al.*, 2002). Aanzienlijke hoeveelheden NH_4^+ kunnen worden geproduceerd tijdens de afbraak van stikstofrijke overblijfselen van gewassen. Als het afbraakproces van deze reststoffen op het grondoppervlak plaatsvindt, dan kan een deel van de NH_4^+ omgezet worden naar NH_3 , dat verloren kan gaan naar de atmosfeer. Deze emissie lijkt zowel van de meteorologische

condities af te hangen als het groeistadium van de planten in kwestie. Het is aannemelijk dat de hoogte van deze emissies de seizoensvariatie in de ammoniakemissie kunnen verklaren, zoals deze afgeleid en gemeten is in de praktijk.

3.2.4.4 Bi-directionele uitwisseling

In het geval van ammoniak worden aan één en hetzelfde oppervlak vaak zowel perioden van emissie als van depositie waargenomen. Dit wordt toegeschreven aan het feit dat het ammonium ion (NH_4^+) aanwezig is in een waterige fase in cellen of rechtstreeks op het gewas. Als de omgevingsconcentratie hoger ligt dan de evenwichtsconcentratie van deze ammonium oplossing in of op het gewas, dan treedt depositie op. Als de omgevingsconcentratie lager ligt dan kan emissie optreden. Het compensatiepunt wordt gedefinieerd als die omgevingsconcentratie waarbij er evenwicht heerst tussen de omgevingsconcentratie en de concentratie aan het oppervlak van de vloeistof.

Bladeren van gewassen hebben een buitenkant (opperhuid) van waaruit rechtstreeks ammoniak uitwisseling kan plaatsvinden met de omgevingslucht. Daarnaast bevatten bladeren ook huidmondjes, welke toegang geven tot het binnenste van het blad, het sponsparenchym met intercellulaire holten. Bij geopende huidmondjes kan er ook ammoniak uitwisseling plaatsvinden tussen het sponsparenchym en de omgevingslucht.

Alhoewel de definitie van het compensatiepunt oorspronkelijk werd ontwikkeld voor ammoniak uitwisseling tussen de omgeving en het parenchym van een gewas, kan ze ook worden toegepast voor het beschrijven van de uitwisseling met grote wateroppervlakten. Sutton en Fowler (1993) definiëren zelfs een “canopy compensation point” voor een geheel gewas in plaats van een compensatiepunt voor uitgesplitste bijdragen.

Het integreren van de ammoniak opname en de afgifte van verschillende uitwisselingsplaatsen op een gewas kan resulteren in een situatie waar er netto geen uitwisseling met de atmosfeer optreedt. In dat geval kan de uitwisseling met het parenchym (welke gekenschetst wordt door een eigen compensatiepunt) worden opgeheven door de uitwisseling met het bladoppervlak.

Metingen in het veld en in het laboratorium welke werden uitgevoerd in het Europese project GRAMINAE (GRassland AMmonia INteractions Across Europe, Sutton *et al.*, 2001), hebben de bi-directionele aard van de ammoniak uitwisseling aangetoond. Overdag treedt emissie op, terwijl 's nachts depositie optreedt. Het onderzoek leverde ook positief bewijs van het bestaan van verhoogde NH_3 emissies die optreden na het maaien van intensief bewerkte graslanden. De resultaten worden nu gebruikt voor het ontwikkelen van modellen die het ammoniak uitwisselingsproces beschrijven (Mosquera *et al.*, 2000, 2002).

3.2.5 Waterstof cyanide (HCN)

Waterstof cyanide is een kleurloze, vluchtige en extreem giftige stof met een bittere amandelgeur. Als drijfmest wordt opgemengd, komt het aanwezige waterstof cyanide vrij, waardoor giftige concentraties cyanide in de stallucht ophopen. Waterstof cyanide komt voor in de natuur in verschillende gewassen zoals amandel, perzikipitten, kersen en *Sorghum* (familie van de *Gramineae*, een tropisch gras). Het is komt gewoonlijk voor in gebonden vorm aan glucoside moleculen, maar kan vrijkomen tijdens hun enzymatische afbraak.

3.3 Koolstof verbindingen

De koolstofcyclus in de wereld bestaat uit enorme koolstofstromen en koolstof reservoiren. Honderden miljoenen tonnen koolstof zijn geadsorbeerd als CO_2 in oceanen en levende biomassa (putten / sinks) en worden jaarlijks in de atmosfeer gebracht door natuurlijke processen (bronnen / sources). Sinds de industriële revolutie is het evenwicht tussen atmosferisch koolstof en koolstof in de reservoiren verschoven richting verhoogde concentraties in de atmosfeer.

3.3.1 Kooldioxide (CO_2)

Kooldioxide is een geurloos, kleurloos gas dat van natuur deel uitmaakt van de atmosfeer (0,036%). Het is ongeveer 1,5 keer dichter dan lucht en is het meest belangrijke broeikasgas, met een bijdrage van ongeveer 50%. CO_2 ontstaat uit zowel natuurlijke als mensgerelateerde bronnen, maar de toename van de gemiddelde CO_2 concentratie in de wereld heeft een sterk verband met de toename van mensgerelateerde activiteiten zoals het gebruik van fossiele energie en ontbossing.

Ons lichaam creëert continu CO_2 . Als we inademen nemen we zuurstof vanuit de lucht op in ons lichaam waar het door middel van chemische reacties in onze cellen wordt omgezet in CO_2 dat vervolgens weer wordt uitgeademd. Planten gebruiken CO_2 tijdens de fotosynthese van koolhydraten uit CO_2 , water en energie uit zonlicht. Een ander proces waar CO_2 bij vrijkomt is de afbraak van mest. Landbouwkundige activiteiten zoals het aanwenden van mest, maaien van gras en beweiding hebben een invloed op de opname en emissie van CO_2 door grasland.

Door mensgerelateerde activiteiten stijgt de concentratie CO_2 . Bij verbranding van elke op koolstof gebaseerde brandstof zoals hout, kolen, aardolie of aardgas, komt kooldioxide vrij. Talloze veranderingen in het landgebruik kunnen resulteren in mensgerelateerde CO_2 emissie en absorptie. Deze veranderingen betreffen natuurlijk duidelijke zaken zoals permanente ontbossing of herbebossing. Toch zijn er ook veel andere veranderingen in land management die invloed hebben op de CO_2 debieten vanwege bijvoorbeeld hun invloed op de hoeveelheid gekoppelde biomassa of bodemgesteldheid.

3.3.2 Koolmonoxide (CO)

Koolmonoxide is een kleurloos, geurloos gas dat giftig is bij voldoende hoge concentraties, doordat het 20 keer beter bindt aan hemoglobine dan zuurstof. Koolmonoxide is lichter dan lucht en komt normaal gesproken in kleine hoeveelheden vrij bij de biologische afbraak van mest. Ook komt het vrij als een koolstof houdende brandstof wordt verbrand in aanwezigheid van te weinig zuurstof. Koolmonoxide kan daarom vrijkomen uit apparaten die worden gestookt op aardgas, petroleum, olie en kerosine. Als deze apparaten slecht functioneren en worden gebruikt in de huisvesting van dieren, dan lopen zowel de dieren als de boer risico. Verschillende fatale gevallen werden toegeschreven aan koolmonoxide vergiftiging in stallen.

Volgens de EPA wordt meer dan 90% van de koolmonoxide uitstoot in stedelijke gebieden veroorzaakt door motorvoertuigen. De rest is hoofdzakelijk afkomstig van industriële processen en verbranding van fossiele brandstof in stookketels, verbrandingsovens, elektriciteitscentrales en natuurlijke bronnen zoals bosbranden.

3.3.3 Methaan (CH₄)

Methaan komt vrij in de atmosfeer als gevolg van zowel natuurlijke als door de mens geschapen emissiebronnen. De door de mens veroorzaakte methaan emissies vormen ongeveer 70% van de totale methaan emissie in de wereld. De landbouw draagt voor 40% bij aan de door de mens veroorzaakte methaan emissie in OECD landen (Storey, 1997). Methaan emissies afkomstig van de dierhouderij (CH₄ wordt geproduceerd in het normale spijsverteringsproces van herkauwers en komt vrij bij de anaërobe afbraak van dierlijke mest) vormen de grootste bijdrage (94%) van de totale methaan emissie uit de agrarische sector in OECD landen. Methaan emissie afkomstig van rijstvelden vertegenwoordigt slechts 3% van de totale methaan emissie uit de agrarische sector in OECD landen, ofschoon deze emissie in sommige Europese en Aziatische landen een belangrijke bijdrage vormt.

Het merendeel van de door de landbouw geëmitteerde hoeveelheid methaan wordt geproduceerd tijdens de microbiële afbraak van plantaardig materiaal. Normaal gesproken, als de aanvoer van zuurstof voldoende is, dan breekt het plantaardig materiaal af onder de vorming van CO₂. Maar bij een tekort aan zuurstof is de afbraak minder compleet en komt het koolstof vrij als CH₄. In de agrarische sector komen deze condities voor in het spijsverteringsstelsel van herkauwers (bv. koeien) en in gronden met een hoog waterpeil (bv. rijstvelden). Bij de incomplete verbranding van brandstoffen en organisch afval worden ook kleine hoeveelheden methaan geproduceerd. Methaan en CO₂ zijn tegenpolen van elkaar: Koolstof die niet wordt omgezet in methaan, wordt grotendeels omgezet in CO₂.

De voornaamste plaats waar methaan wordt afgebroken is de atmosfeer zelf. Methaan gaat in de troposfeer een chemische reactie aan met vrije hydroxyl ionen, waardoor water en

kooldioxide wordt gevormd. De methaan moleculen die worden uitgestoten in de atmosfeer hebben een gemiddelde levensduur van ongeveer 12 jaar. Een tweede locatie waar methaan wordt afgebroken ligt in aërobe grond waar bacteriën methaan opnemen en oxideren. De micro-organismen die in de grond leven zetten minder dan 10% van het methaan om die in de atmosfeer wordt uitgestoten.

3.3.3.1 Methaan emissies afkomstig van dieren

Alle dieren produceren methaan als zij voer verteren. De methaan emissie is bijzonder hoog bij koeien, schapen, geiten en andere herkauwers. Deze dieren hebben een pens, of “voor-maag”, waarin het voer door microbiële fermentatie wordt voorverteerd. Als gevolg van dit proces kunnen herkauwers vezels in hun voer zeer effectief verteren. Maar omdat de fermentatie plaatsvindt onder zuurstofarme omstandigheden, wordt een deel van de koolstof, soms tussen de 5 en 10%, vrijgemaakt als methaan in plaats van CO₂. De niet-herkauwende dieren zoals varkens en pluimvee emitteren eveneens methaan tijdens de spijsvertering. Deze hoeveelheden zijn echter nagenoeg verwaarloosbaar ten opzichte van de emissies die plaatsvinden bij herkauwers.

Er zijn veel factoren die de snelheid beïnvloeden waarmee methaan wordt geëmitteerd bij herkauwers. Deze factoren zijn redelijk bekend, omdat zij een afspiegeling zijn van de verliezen die gemeten kunnen worden als zijnde een incompleet gebruik van de energie in het voer. Tot 15% van de energie aanwezig in het voer kan verloren gaan door de emissie van CH₄. Hieronder worden factoren genoemd die een invloed hebben op de methaan emissie.

- De kwaliteit van het voedsel. In het algemeen veroorzaken diëten die de spijsverteringssnelheid verhogen een reductie in de methaan emissie, omdat het voer minder lang in de pens verblijft. Daarom kunnen een aantal karakteristieken van het voer worden aangegeven die een invloed hebben op de methaan emissie: de hoeveelheid ruwvoer, de bewaarmethode, het groeistadium van de plant die als ruwvoer wordt verstrekt, de mate van verkleining van het voer (hakken en /of malen), de hoeveelheid korrels in het voer en de additie van oliën.
- De hoeveelheid voer dat wordt gegeven. Als de hoeveelheid voer die wordt gegeven de behoefte van het dier overstijgt, dan neemt de hoeveelheid methaan die wordt geëmitteerd toe. Bij deze condities neemt ook de efficiëntie toe waarmee het voer wordt opgenomen. Als gevolg hiervan neemt de methaan emissie af per producteenheid (bv. melk of vlees) als het niveau van voeropname hoger wordt. Vanwege dit feit is het vaak beter om de methaan emissie uit te drukken per producteenheid dan per dier of per kilogram voer. De methaan emissie per producteenheid van koeien die extensief worden gehouden op een relatief laagwaardig voer is substantieel hoger dan de methaan emissie van koeien uit de intensieve veehouderij die

worden gehouden op een dieet met een hoge energie-inhoud en een hoge verteerbaarheid (Subak, 1996).

- Bij weidegang kan de methaan emissie worden beïnvloed door het grazen.
- Het dier zelf heeft ook invloed op de methaan emissie. Zo zijn afkomst, gewicht, groeisnelheid, leeftijd, en de al dan niet aanwezige melkproductie belangrijke factoren.
- De omgeving kan ook de methaan emissie beïnvloeden. Zo treedt er meer emissie op bij hogere temperaturen.

3.3.3.2 Methaan emissies uit mest

Significante methaan emissies komen ook voor uit mest van dieren. Deze emissies zijn afhankelijk van het type mest en de manier waarop er mee wordt omgegaan in de stallen (EPA, 1993). Mest wordt net als ander organisch materiaal afgebroken door micro-organismen. De verhouding methaan en kooldioxide die hierbij vrijkomt is afhankelijk van de manier waarop er met de mest wordt omgesprongen. Er komt veel methaan vrij als mest wordt opgeslagen. Als mest wordt gestapeld, kan een onvoldoende beluchting van het centrum van de hoop leiden tot methaan productie. Een nog hogere methaan productie kan optreden als de mest in vloeibare vorm wordt opgeslagen vanwege de beperkte beluchting. Daarom is mogelijk dat opslag van vloeibare varkensmest gepaard gaat met een hoge methaan emissie. Eenmaal verspreid op het land verspreid mest nagenoeg geen methaan meer, vanwege een voldoende blootstelling aan de lucht.

De huidige schattingen van het IPCC betreffende methaan conversie factoren (MCF) voor mest onder verschillende condities zijn: 10% voor slurry opslag, 1% voor vaste opslag en 1% voor uitgereden mest. Omdat dierlijke mest vaker wordt opgeslagen als slurry in de intensieve veehouderij, zal de mest gerelateerde methaan emissie per dier hoger zijn bij intensieve veehouderij systemen in vergelijking met de meer extensieve systemen (Adger en Brown, 1994). Als wordt gekeken naar de gecombineerde emissies afkomstig van zowel het vee als de dierlijke mest, dan is de methaan emissie per productie-eenheid hoger in het geval van extensieve veehouderij.

3.3.3.3 Methaan emissie en opname door grond

Een bodem kan zowel methaan produceren als absorberen. Dit proces is sterk afhankelijk van de hoeveelheid vocht in de grond. Als organische materialen afbreken in overstromde of zeer vochtige gronden, dan verhindert het water een voldoende aanvoer van zuurstof, waardoor grote hoeveelheden methaan vrijkomen.

De meeste gronden hebben echter een zodanige beluchting dat er geen methaan wordt gevormd. Onder normale condities is het voor de micro-organismen in de grond zelfs mogelijk om methaan om te zetten naar kooldioxide, waardoor gesproken kan worden van een actieve opname van methaan in de bodem. De hoeveelheid methaan die per tijdseenheid door een bodem opgenomen kan worden is tot op zekere hoogte afhankelijk van de bedrijfsvoering. Zo is bijvoorbeeld de methaan opname van grasland gewoonlijk hoger dan die van bouwland en wordt de methaan opname onderdrukt als er stikstof bemesting wordt toegepast.

3.4 Stofvormige verontreiniging

Stofvormige verontreiniging (aërosol) vormt geen onderdeel van dit rapport. Dit wil niet zeggen dat deze emissies (o.a. vullen van silo's met veevoer, kunstmestgebruik en landbewerking) niet van belang zijn. De grootte van deze deeltjes ligt in het algemeen in de klassen middelfijn aërosol (PM-10) en grof aërosol ($d_p > 10 \mu\text{m}$). Dat stofvormige verontreiniging hier kort wordt aangestipt komt, doordat ammoniak emissies van vee en uit meststoffen een rol spelen in de vorming van fijne deeltjes (PM 2,5). Met name de reactie tussen ammoniak en zwavelzuur en salpeterzuur in de lucht levert fijn aërosol op dat door de hygroscopische eigenschappen aangroeit tot submicron aërosol. Dit aërosol heeft invloed op de atmosferische stralingsbalans, het zicht en bij hoge concentraties kan het met name voor mensen met luchtwegklachten ademhalingsproblemen opleveren.

3.5 Literatuur

- Aarnink, A.J.A., Cahn, T.T. and Mroz, Z. 1997. Reduction of ammonia volatilization by housing and feeding in fattening piggeries. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 283-291.
- Adema, T.H. and Heeres, P. 1995. Dry deposition of sulfur dioxide and ammonia on wet surfaces and the surface oxidation kinetics of bisulfite. *Atmos. Environ.* 29, 1091-1103.
- Adema, E.H., Heeres, P. and Hulskotte, J. 1986. On the dry deposition of NH_3 , SO_2 and NO_2 on wet surfaces in a small scale wind tunnel. Proceedings of the Seventh World Clean Air Congress, Sydney, Australia, pp. 1-8
- Adger, W.N. and Brown, K. 1994. *Land use and the causes of global warming*. John Wiley & Sons Ltd. England.
- Asman, W.A.H. 1992. Ammonia emission in Europe: updated emission and emission variations. RIVM report 228471008. RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Beauchamp, T.G., Kidd, G.E. and Thurtell, G. 1982. Ammonia volatilization from liquid dairy cattle manure in the field. *Can. J. Soil. Sci.* 62, 11-19.
- Bicudo, J. R., L. D. Jacobson, K. A. Janni, H. Guo, and C. L. Tenbran. 2000. Odor and Hydrogen Sulfide Emissions During Agitation and Pumping of Stored Dairy and

- Swine Manure in Minnesota. Paper No. 004049, 2000 ASAE International Meeting, Milwaukee, WI. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI. 8 p.
- Burton, C.H., Snearch, R.W. and Farrent, J.W. 1993. The effect of continuous aerobic treatment on the fate of the nitrogen component in piggery slurry In *Nitrogen flow in pig production and environmental consequences* (eds. Verstegen, M.W.A., den Hartog, L.A., Kempen, G.J.M. and Metz, J.H.M.), pp. 404-409. Pudoc Scientific Publishers, Wageningen.
- Cameron, K.C. and Rate, A.W. 1993. The fate of nitrogen in pig slurry applied to a pasture soil in New Zealand. In *Nitrogen flow in pig production and environmental consequences* (eds. Verstegen, M.W.A., den Hartog, L.A., Kempen, G.J.M. and Metz, J.H.M.), pp. 368-373. Pudoc Scientific Publishers, Wageningen.
- Choiniere, Y., Marquis, B. and Gingras, G. 1997. Ammonia and contaminant concentrations with conventional versus pit ventilation in finishing pig units. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 365-372.
- Christensen, B.T. 1988. Ammonia loss from surface-applied animal slurry under sustained drying conditions in autumn. In *Volatile emissions from livestock farming and sewage operations* (eds. Nielsen, V.C., Boorburg, J.H. and L'Hermite, P.), pp. 92-102. Elsevier Applied Science, London.
- CIGR- Commission Internationale de Génie Rural. 1994. Aerial environment in animal housing. Concentration in and emissions from farm buildings. Working group report series no. 94.1.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1993. *Options for reducing methane emissions internationally. Volume II: International options for reducing methane emissions*. Report to Congress, Washington, DC.
- Groenestein, C.M. en Reitsman. 1993. Praktijkonderzoek naar de ammoniakemissie van stallen X. Potstal voor melkvee. *IMAG Rapport 93-1005*.
- Guingand, N., Granier, R. and Massabie, P. 1997. Influence of hygrometry, temperature and air flow rate on the evolution of ammonia levels. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 111-119.
- Heeres, P. and Adema, E.H. 1989. A study of the dry deposition of SO₂, NH₃, CO₂, O₂ and O₃ on a water surface. Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, The Hague, The Netherlands.
- Hoeksma, P., Verdoes, N. and Monteny, G.J. 1993. Two options for manure treatment to reduce ammonia emission from pig housing. In *Nitrogen flow in pig production and environmental consequences* (eds. Verstegen, M.W.A., den Hartog, L.A., Kempen, G.J.M. and Metz, J.H.M.), pp. 301-306. Pudoc Scientific Publishers, Wageningen.
- Kaufmann, R. 1997. Deep litter fermentation systems for fattening pigs (technical improvements, nutrient balance). Livestock Environment V. Proceeding of the Fifth International Symposium. Edited by R.R. Bottcher and S.J. Hoff. American Society of Agricultural Engineering. St. Joseph, Michigan 49085-9569, pp. 718-724.

- Klarenbeek, J.V. and Bruins, M.A. 1988. Ammonia emissions from livestock buildings and slurry spreading in the Netherlands. In *Volatile emissions from livestock farming and sewage operations* (eds. Nielsen, V.C., Boorburg, J.H. and L'Hermite, P.), pp. 73-84. Elsevier Applied Science, London.
- Miner, J.R. and Suth, K.W. 1997. Floating permeable covers to control odor from lagoons and manure storages. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 435-440.
- Moal, J.F., Martinez, J., Guiziou, F. and Coste, C.M. 1995. Ammonia volatilization following surface-applied pig and cattle slurry in France. *Journal of Agricultural Science* **125**, 245-252.
- Mosquera, J., Hensen, A., van den Bulk, W.C.M., Vermeulen, A.T., Möls, J.J. and Erisman, J.W. 2000. NH₃ flux measurements at Schagerbrug and Oostvaardersplassen. The Dutch contribution to the GRAMINAE experiment. *ECN Report ECN-C-00-079*.
- Mosquera, J., Hensen, A., van den Bulk, W.C.M., Vermeulen, A.T. and Erisman, J.W. 2002. Long term NH₃ flux measurements above grasslands in the Netherlands. Comparison between an intensive and an extensive field. Accepted for publication in *Water Air and Soil Pollution*.
- Ni, J.Q., Heber, A.J., Lim, T.T. and Diehl, C.A. 1999. Continuous Measurement of Hydrogen Sulfide Emission from Two Large Swine Finishing Buildings. Paper No. 994132, Presented at the 1999 ASAE/CSAE International Meeting, Toronto. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI. 15 p.
- Pain, B.F. 1994. Odours from landspreading livestock wastes. *Animal Waste Management*, REUR Technical Series **34**, FAO, Rome, pp. 151-155.
- Pain, B.F., Phillips, V.R., Huijsmans, J.F.M. and Klarenbeek, J.V. 1991. Anglo-Dutch experiments on odour and ammonia emissions following the spreading of piggery wastes on arable land. Rapport 91-9, December 1991, IMAG-DLO, IGER and Silsoe Institute.
- Schjørring, J.K. 1991. Ammonia emission from the foliage of growing plants. In *Trace gas emissions by plants* (eds. Sharkey, T.D., Mooney, H.A. and Holland, E.A.), pp. 267-292, Academic Press, New York.
- Schjørring, J.K., Kyllingsbaek, A., Mortensen, J.V. and Byskov-Nielsen, S. 1993. Field investigations of ammonia exchange between barley plants and the atmosphere. I. Concentration profiles and flux densities of ammonia. *Plant Cell Environ.* **16**, 161-167.
- Schulte, D.D. 1997. Critical parameters for emissions. Ammonia and odour control from animal facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 23-34.
- Sommer, S.G., Christensen, B.T., Nielsen, N.E. and Schjørring, J.K. 1993. Ammonia volatilisation during storage of cattle and pig slurry: effect of surface cover. *Journal of Agricultural Science* **121**, 63-71.

- Sommer, S.G., Mikkelsen, H. and Mellqvist, J. 1995. Evaluation of meteorological techniques for measurements of ammonia loss from pig slurry. *Agricultural and Forest Meteorology* **71**, 169-179.
- SRI-Silsoe Research Institute. 1995. Waste Engineering. Annual Report 1994-1995. Silsoe Research Institute, Wrest Park, Silsoe, Bedford, pp. 36-37.
- Storey, M. 1997. The climate implications of agricultural policy reform. Policies and measures for common action. Working paper 16, Annex I Experts Group on the FCCC, Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD).
- Subak, S. 1996. Full cycle comparison, of emissions from feedlot and pastoral livestock production. Paper presented to a Workshop on *Instruments for global warming mitigation: the role of agriculture and forestry*, Trento, Italy, 22-25 May, 1996.
- Sutton, M.A. and Fowler, D. 1993. A model for inferring bi-directional fluxes of ammonia over plant canopies. In *Proceedings of the WMO Conference on the Measurement and Modelling of Atmospheric Composition Changes including Pollutant Transport*, GAW-91, Sofia, October 1993, pp. 179-182, Geneva.
- Sutton, M.A., Milford, C., Nemitz, E., Theobald, M.R., Hill, P.W., Fowler, D., Schjoerring, J.K., Mattsson, M.E., Nielsen, K.H., Husted, S., Erisman, J.W., Otjes, R., Hensen, A., Mosquera, J., Cellier, P., Loubet, B., David, M., Genermont, S., Neftel, A., Blatter, A., Herrmann, B., Jones, S.K., Horvath, L., Führer, E.C., Mantzanas, L., Koukoura, Z., Gallagher, M., Williams, P., Flynn, M. and Riedo, M. 2001. Biosphere-atmosphere interactions of ammonia with grasslands: experimental strategy and results from a new European initiative. *Plant and Soil* **228**, 131-145.
- Thelosen, J.G.M., Heitlager, B.P. and Voermans, J.A.M. 1993. Nitrogen balances of two deep litter systems for finishing pigs. In *Nitrogen flow in pig production and environmental consequences* (eds. Versteegen, M.W.A., den Hartog, L.A., Kempen, G.J.M. and Metz, J.H.M.), pp. 318-323. Pudoc Scientific Publishers, Wageningen.
- Van der Molen, J. van Faasen, H.G., Leclerc, M.Y., Vriesema, R. and Chardon, W.J. 1990. Ammonia volatilization from arable land after application of cattle slurry. 1. Field estimates. *Neth. J. Agri. Sci.* **38**, 145-148.
- Van Hove, L.W.A., Heeres, P. and Bossen, M.E. 2002. The annual variation in stomatal ammonia compensation point of rye grass (*Lolium perenne* L.) leaves in an intensively managed grassland. *Atmospheric Environment* **36**, 2965-2977
- Verdoes, N. and Ogink, N.W.M. 1997. Odour emission from pig houses with low ammonia emission. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 317-325.
- Williams, A.G. and Nigro, E. 1997. Covering slurry stores and effects on emissions of ammonia and methane. Ammonia and odour control from animal production facilities. Proceedings of a conference held in Vinkeloord, The Netherlands, 6-10 October, pp. 421-428.

4 Meetmethoden

Bij de bepaling van emissies uit traditionele stallen (zowel mechanisch geventileerd als natuurlijk) wordt doorgaans gebruik gemaakt van de combinatie van representatieve meting van de luchtdoorvoer (het debiet) door een stal een bemonstering van de samenstelling van die lucht met een fysische of chemische meetmethode. Bij de nieuwe meer open systemen is de menging in de stal vaak onvoldoende om representatieve bemonstering toe te passen en kan meting buiten de stal een voordeel hebben. Voor metingen van de gasuitwisseling in het vrije veld zijn weer andere methoden gebruikelijk. Omdat al deze metingen in dit rapport aan de orde komen is het noodzakelijk een breed scala aan technieken te presenteren, die zelfstandig of gezamenlijk met andere methoden ingezet kunnen worden. Om de overzichtelijkheid te waarborgen zijn de technieken in drie hoofdgroepen ingedeeld: de meetmethoden voor debietbepaling (4.1), de analytische methoden (4.2) en de technieken om fluxen in het vrije veld te bepalen (4.3). De gedetailleerdheid van behandeling is afhankelijk gemaakt van de inschatting van de bruikbaarheid van de methode voor het doel van bepaling van emissies van gasvormige verbindingen uit de landbouw. Methoden, die minder goed scoren zijn slechts kort weergegeven. Deze werkwijze heeft tot gevolg gehad, dat met name de CO₂ balansmethode en warmtebalansmethode voor de debietbepaling in het oude rapport (Van Ouwerkerk, 1993) uitgebreider worden behandeld dan hier. Voor meer gedetailleerde informatie over die methoden wordt naar het oude rapport verwezen.

4.1 Meetmethoden debietbepaling

4.1.1 Meetventilator

4.1.1.1 Onderwerp

Mechanisch geventileerde stallen in Nederland werken in overgrote meerderheid met onderdrukventilatie. In een verticale koker is een ventilator gemonteerd. Deze ventilator wordt gestuurd. De sturing van de ventilator, hetzij een sturing zonder feedback, hetzij een sturing op basis van toerentalterugmelding van de ventilator kan niet worden gebruikt voor een meting van de ventilatiehoeveelheid. Daarnaast is het mogelijk een “meetventilator” te gebruiken. Deze “meetventilator” is een groot formaat anemometer met een diameter gelijk aan de diameter van de ventilatiekoker. De meetventilator wordt aangedreven door de luchtstroom in de ventilatiekoker en is niet gekoppeld aan de motor van de ventilator. Ventilatie-debietmetingen voor het meten van emissies kunnen met behulp van deze meetventilatoren worden uitgevoerd.

4.1.1.2 Toepassingsgebied

De meetventilator wordt in onder meer varkensstallen gebruikt in ventilatiekokers met een diameter tussen 30 en 63 cm. Het meetbereik van een losse meetventilator zonder verschil-

druk gaat van 0,4 tot 20 m.s⁻¹. Bij een ventilatiekokerdiameter van 0,50 m is dan het meetbereik 280 - 14000 m³.h⁻¹.

- Een ventilatiekoker is bij voorkeur lang maar meestal kort, bijvoorbeeld 1 m. De lengte/diameter verhouding is dan bijvoorbeeld 2:1.

Er kan derhalve niet worden voldaan aan voorschriften van bijvoorbeeld DIN-normen of ASHRAE-normen, waarin vrije aanstroming door de koker over een aantal maal de kokerdiameter wordt voorgeschreven.

- De meetventilator moet stroomopwaarts, dus bij onderdrukventilatie onder de ventilator, worden gemonteerd. Montage van de meetventilator boven de ventilator maakt in geval van storing vervanging van de ventilator weliswaar eenvoudig maar heeft nadelen voor het meten. Het drukverschil tussen ventilator en uitstroomrand fluctueert meer dan het drukverschil tussen instroomrand en ventilator. De luchtkolom kan door de ventilator ook een roterende component krijgen. Deze roterende component is boven de ventilator groter dan onder de ventilator.
- Er moet een instroomrand onder aan de ventilatiekoker met een straal van minstens 4 cm worden gebruikt die goed aansluit op de ventilatiekoker. Een instroomrand vermindert de wervelingen bij intrede. Gevolg is dat de luchtverplaatsing energetisch efficiënter verloopt en dat de lucht meer parallel aanstroomt naar de meetventilator die onder de ventilator is gemonteerd.
- De maximaal toegestane tipspeling is 2 mm aan iedere zijde van de waaierbladen.
- Over de invloed van constructies, zoals diafragmaschuiven, petten, etc, in de ventilatiekoker op de meetnauwkeurigheid van meetventilatoren is nog onvoldoende bekend, verder onderzoek op dit terrein is zinvol.

4.1.1.3 Eenheden

Als eenheid van debietmeting met een meetventilator wordt de eenheid m³.h⁻¹ of m³.s⁻¹ aanbevolen. Wordt het debiet slechts uitgedrukt als percentage van de maximale luchttopbrengst, dan is dit alleen bruikbaar als de maximale luchttopbrengst van de ventilator in de ventilatiekoker is bepaald.

4.1.1.4 Meetventilator

Het aantal bladen van een meetventilator bedraagt, afhankelijk van fabrikant en type, 2, 3, 4 of 6. Een meetventilator geeft minder weerstand als er minder bladen zijn. De bladvorm is merk- en typeafhankelijk. Het aantal omwentelingen van een meetventilator wordt vastgelegd door een telling van pulsen. Hiervoor worden benaderingsschakelaars (inductieve wer-

king), microswitches (mechanisch) of reed-relais (elektromagnetisch) gebruikt. Zonder verdere voorzieningen wordt alleen het toerental gemeten en niet de draairichting van het waaierblad. Het aantal afgegeven pulsen bedraagt bij gangbare meetventilatoren, afhankelijk van de uitvoering, 1 tot 3 per omwenteling. Voor een nauwkeurige meting zal het aantal getelde pulsen meer dan 100 moeten bedragen en moet over een periode van minimaal 10 seconden het aantal pulsen worden geteld.

4.1.1.5 Kalibratie

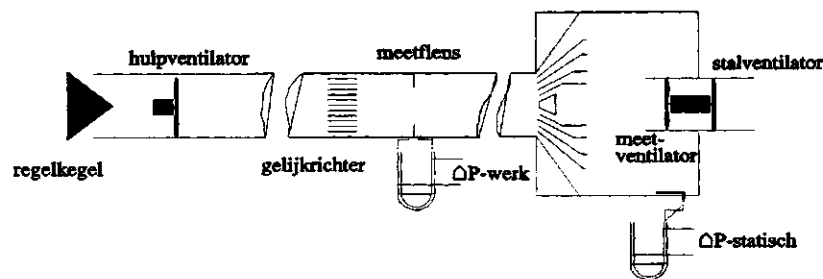
Voor het meten van ammoniak emissies moeten de gebruikte meetventilatoren worden gekalibreerd. Teneinde een zo correct mogelijke kalibratie van deze meetventilatoren te verkrijgen wordt hiervoor een kopie van de in de stal geplaatste ventilatiekoker plus ventilator en meetventilator gebruikt. De kalibratie kan plaatsvinden in de windtunnelopstelling van het IMAG die ontworpen is voor het testen van o.a. stalventilatoren. Deze testopstelling is gebouwd volgens NEN 1048-11. Het debiet door de windtunnel wordt gemeten door middel van een meetflens en gecorrigeerd voor temperatuur en druk. In de drukkamer waarop de ventilatiekoker wordt aangesloten kan met behulp van extra ventilatoren en een smoorkegel een onder- of overdruk worden ingesteld. De kalibratie van de meetventilator bestaat uit het meten van de frequentie van de meetventilator bij een aantal drukken in de drukkamer (-30, -20, 0, 20 en 30 Pa) en 9 verschillende debieten van de stalventilator (20 - 100% van de maximale capaciteit). Hierna wordt de relatie tussen debietmeting met de meetflens en de frequentie van de meetventilator vastgesteld. Uit metingen uitgevoerd met diverse typen meetventilatoren blijkt dat een rechte lijn door de meetpunten kan worden bepaald die onafhankelijk is van de onder- en/of overdruk in de drukkamer.

Wanneer het ventilatiedebiet minder dan ongeveer 20 % van de maximum ventilatie bedraagt, kan in de praktijk de gemeten relatie tussen debiet en frequentie beginnen af te wijken van een rechte lijn. In de praktijk wordt de ventilatie in stallen altijd geregeld tussen 20% en 100%. In dit ventilatiebereik is er een goed lineair verband tussen frequentie van de meetventilator en het gemeten debiet gevonden bij de gekalibreerde meetventilatoren.

Onder de omstandigheden tijdens kalibratie is de meetfout van een meetventilator circa 1 %. In praktijksituaties zijn de omstandigheden waaronder gemeten moet worden ongunstiger omdat er variaties in het ventilatiedebiet zijn. Ook zal de inbouwnauwkeurigheid in de praktijk door werking van de bouwconstructie veelal matig zijn. De onnauwkeurigheid is dan ongeveer 5%. Tijdens de kalibratie wordt geen rekening gehouden met variaties in het ventilatiedebiet en de vertraagde reactie van de meetventilator op deze variaties. Deze invloed is moeilijk te kwantificeren. Een techniek voor controle van de meetventilator die in varkensstallen bruikbaar is gebleken, is de stal doormeten met een tracergasmethode. Een voordeel van deze methode is dat in de werkelijke praktijkomstandigheden wordt gemeten. De meetfout is groter dan onder gecontroleerde omstandigheden, maar wordt beperkt tot 10%. Het met deze techniek controleren van de meetventilator is een goede aanvulling op

de kalibratie in de windtunnel, om het functioneren van de meetventilator globaal te kunnen blijven volgen.

De meetventilator moet 1 keer per jaar geijkt worden. Het functioneren van de meetventilator kan goed gevolgd worden door 1 keer per maand de meetventilator te laten meten bij vol vermogen van de ventilator. Figuur 4.1.1 geeft een schematische weergave van de opstelling van de windtunnel voor het testen van ventilatoren.



Figuur 4.1.1 Schema windtunnelopstelling

4.1.2 Pitotbuis

4.1.2.1 Toepassingsgebied

Pitotbuizen kunnen worden gebruikt voor het meten van gassnelheden (gasvolumestroomdichtheden), in luchtafvoerkanalen. Ze kunnen van het standaard- (Prandtl-)type of het S-(reversed-)type zijn. Het meetbereik loopt van 1,5 tot 50 m.s⁻¹. De ondergrens van het meetbereik is afhankelijk van de keuze van de drukverschilopnemer (vloeistofmanometer, elektronische drukverschilopnemer).

4.1.2.2 Beginsel

De pitotbuis bestaat uit een dubbele haakvormige buis waarvan er één, stroomopwaarts gericht, in het afvoerkanaal wordt geplaatst. Met de tegen de stromingsrichting in geplaatste buis wordt de totale druk (statische plus dynamische) in het stagnatiepunt voor de buisopening gemeten. In dit punt is de gassnelheid nul. De tweede buis geeft de statische druk van de ongestoorde stroming, bij de ongestoorde gassnelheid in het afvoerkanaal. De verschil-druk tussen beide buizen (dynamische- of stuwdruk) is een maat voor de gassnelheid. Wanneer het drukverschil niet meer dan enkele procenten van de statische druk bedraagt, kan de stroming als onsamendrukbaar worden beschouwd.

Uit de wet van Bernoulli volgt dan:

$$\Delta P = \frac{1}{2} \rho \cdot v^2$$

waarin: Δp het drukverschil (Pa), v de gassnelheid ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) van de ongestoorde stroming onder bedrijfscondities en ρ de dichtheid ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) van het gas onder bedrijfscondities.

In de meetpraktijk dient hieraan nog de pitot-coëfficiënt C_p (dimensieloos) toegevoegd te worden zodat:

$$v = C_p \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\rho}}$$

Voor de standaard pitotbuis is C_p nagenoeg gelijk aan 1,0. De S-type pitotbuis heeft een C_p van ca. 0,83-0,87. De coëfficiënt wordt bepaald door ijking van de pitotbuis. De coëfficiënt van de S-type pitotbuis is kleiner dan 1 omdat de statische druk in het zog van de buis wordt gemeten en daar lager is dan de werkelijke statische druk. Bij een zelfde gassnelheid geeft de S-type pitotbuis dan ook een wat groter drukverschil dan het standaard type. Een ander voordeel van het S-type is de geringere gevoeligheid voor vervuiling. Het debiet van het afvoerkanal volgt uit de gemiddelde snelheid in de doorsnede van het kanaal en het oppervlak van die doorsnede.

4.1.2.3 Gebruikscondities

Met een pitotbuis wordt de instantane gassnelheid op één punt in de gasstroom gemeten en dus niet direct de volumestroom van de afgevoerde lucht. Aangezien de snelheidsverdeling dwars op de stromingsrichting in een kanaal niet uniform is en de gassnelheid niet constant in de tijd, moeten simultaan en continu metingen worden uitgevoerd op een groot aantal punten in de doorsnede van het kanaal. Dit is praktisch gesproken een onmogelijke taak. In de praktijk wordt daarom volstaan met het meten van het snelheidsprofiel in een dwarsdoorsnede (het meetvlak) waaruit de gemiddelde snelheid kan worden berekend. De meting wordt vervolgens gecontinueerd op één punt (midden van het kanaal). De gemiddelde gassnelheid op ieder moment wordt dan berekend uit de snelheid in dat punt en de verhouding van die snelheid tot het gemiddelde over de doorsnede. De vorm van het snelheidsprofiel hangt af van de vraag of de stroming laminair dan wel turbulent is, maar in het laatste geval bovendien nog van het Reynoldsgetal (Re). Voor laminaire stroming ($Re < 2000$) bedraagt de verhouding tussen de gemiddelde snelheid en de maximale snelheid in het midden van het kanaal 0,5. In het overgangsgebied tussen laminair en turbulent ($2000 < Re < 5000$) neemt de genoemde verhouding bijna sprongsgewijs toe tot ca. 0,75. In het turbulente gebied neemt de verhouding dan geleidelijk verder toe met toenemend Reynoldsgetal. Bij zeer grote variaties in het debiet, en dus in het Reynoldsgetal, zal het dan ook meestal noodzakelijk zijn het meetvlak onder die uiteenlopende stromingscondities te traverseren.

De juistheid van de meting van de gemiddelde gassnelheid is afhankelijk van een goede keuze van het meetvlak. De meting moet bij voorkeur worden uitgevoerd in een recht leiding gedeelte van constante middellijn, zo ver mogelijk van obstakels (bochten, aftakkin-

gen, kleppen, ventilatoren) zowel bovenstrooms als benedenstrooms van het meetvlak. Een recht kanaalgedeelte met een lengte van zesmaal de (hydraulische) middellijn waarborgt een voldoende storingvrije stroming. Voor kanalen met een middellijn kleiner dan 0,45 m wordt meestal volstaan met een enkele meting en wel in het middelpunt. Richtlijnen voor het traverseren van kanalen met grotere diameters en de keuze van het meetvlak worden in detail behandeld in NPR 2788 (1985).

Voor de berekening van de gassnelheid moeten behalve de verschildruk ook de temperatuur, de absolute statische druk en de samenstelling van de afgevoerde lucht worden bepaald. Uit die gegevens volgt de dichtheid (ρ_b) onder bedrijfscondities van de afgevoerde lucht. Voor de statische druk gebruikt men meestal een pitotbuis in combinatie met een U-buismanometer waarbij de luchtdruk van de buitenlucht met een nauwkeurige barometer wordt bepaald. De temperatuur kan worden gemeten met een weerstandselement of thermokoppel. De dichtheid van de lucht onder bedrijfscondities kan worden bepaald uit de dichtheid van droge lucht onder standaard omstandigheden (273 K, 101,3 kPa, 1,293 kg.m⁻³) met een correctie voor de actuele temperatuur en druk en het vochtgehalte. (Een correctie voor het CO₂-gehalte bedraagt ca. 0,5 % per volume procent CO₂ in de lucht en is voor stallen verwaarloosbaar). De correctie voor waterdamp (dichtheid 0,804 kg.m⁻³ onder standaard omstandigheden) bedraagt ca. 0,4 % per volume procent H₂O. Met waterdampgehaltes tussen 1 en 3 % (100 % relatieve vochtigheid bij respectievelijk ca. 8 en 25 °C) zal deze correctie niet groter zijn dan 1 % zodat een eenvoudige meting van de relatieve vochtigheid van de afgevoerde lucht volstaat.

Uit de dichtheid van lucht onder standaardcondities (subscript n) volgt de dichtheid van vochtige gassen (superscript ') onder standaardcondities als volgt:

$$\dot{\rho}'_n = \frac{\rho_n + \rho_w}{1 + \frac{\rho_w}{0,804}}$$

Waarin ρ_w : waterdampgehalte in kg.m⁻³

of

$$\dot{\rho}'_n = \frac{P_w}{P_n} \cdot 0,804 + \left(1 - \frac{P_w}{P_n}\right) \rho_n$$

Waarin P_w de dampdruk van water is.

Uit de absolute statische druk in het afgaskanaal ($P_{st,b}$) en de absolute temperatuur van de afgevoerde lucht (T_b) volgt de dichtheid van lucht onder bedrijfscondities (subscript b)

$$\dot{\rho}'_b = \dot{\rho}'_n \cdot \frac{273}{T_b} \cdot \frac{P_{st,b}}{101,3}$$

De gassnelheid volgt dan uit:

$$v = C_p \sqrt{\frac{2}{\rho_b}} \cdot \sqrt{\Delta P}$$

De gemiddelde gassnelheid \bar{v} onder bedrijfsomstandigheden wordt berekend als het gemiddelde van v , of, als de gassnelheid slechts weinig varieert, uit het gemiddelde van ΔP . Het ventilatiedebiet onder bedrijfsomstandigheden wordt berekend uit:

$$\dot{Q}_b = A \cdot \bar{v}$$

waarin A de doorsnede van het afvoerkanaal is.

Het ventilatiedebiet kan worden herleid naar standaardomstandigheden via:

$$Q_n = \dot{Q}_b \cdot \frac{273}{101,3} \cdot \frac{P_{st,b}}{T_b} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho_w}{0,804}\right)}$$

of

$$Q_n = \dot{Q}_b \frac{273}{101,3} \cdot \frac{P_{st,b} - P_{w,b}}{T_b}$$

4.1.2.4 Kalibratie

Pitotbuizen moeten individueel gekalibreerd worden. De kalibratie bestaat in feite uit de bepaling van de pitot-coëfficiënt. De S-type pitotbuis kan worden gekalibreerd tegen het standaardtype, waarvoor een C_p van 0,99 kan worden gebruikt, indien de waarde onbekend is. De fabrikant zal pitotbuizen meestal afleveren voorzien van een ijkgrafiek. Aanbevolen wordt om de pitotbuis na elke meetcampagne te herijken. Beschadiging van de tip en vervuiling kunnen de pitot-coëfficiënt veranderen. Daarnaast dient de drukopnemer regelmatig gekalibreerd te worden.

4.1.2.5 Nauwkeurigheid

De intrinsieke onnauwkeurigheid van een goed gekalibreerde pitotbuis bedraagt ca. 1 %. Dit is afgezien van de nauwkeurigheid van drukverschil-, temperatuur-, absolute druk- en dichtheidsmetingen die nodig zijn om het ventilatiedebiet te berekenen. Een onnauwkeurigheid van 1 °C in de temperatuurmeting geeft 0,17 % in de snelheid. Een onnauwkeurigheid van 1 mbar in de absolute druk draagt 0,05 % bij. Voor de drukverschilmeting is een onnauwkeurigheid van 1 à 2 % haalbaar die 0,5 tot 1 % onnauwkeurigheid in de snelheid geeft. De fout die ontstaat door continu in één punt van het afgaskanaal te meten, onder aanname van een constante verhouding tussen de gemiddelde snelheid en die in het meet-

punt (en door zijn variatie ook het karakter van een toevallige fout heeft), kan veel groter zijn dan de (toevallige) meetfouten van de hiervoor genoemde grootheden. Een onjuiste keuze van een niet ideaal meetvlak kan daar nog een veel grotere systematische fout aan toevoegen. Onder ideale stromingscondities kan een onnauwkeurigheid in het debiet van 5 % haalbaar zijn. Onder niet ideale condities kan de onnauwkeurigheid gemakkelijk oplopen tot 25 %.

4.1.3 Hittedraad anemometer

4.1.3.1 Toepassingsgebied

Hittedraad anemometers kunnen worden gebruikt voor het meten van gassnelheden (gasvolumestroomdichtheden) in luchtafvoerkanalen. Er zijn verschillende soorten instrumenten met een variëteit aan meetbereiken. Het totale bereik loopt van enkele cm.s^{-1} tot tientallen m.s^{-1} ($0,05\text{-}20 \text{ m.s}^{-1}$). De huidige instrumenten zijn uitgerust met temperatuurcompensatie voor zowel langzame (steady state) als snelle (transiënt) temperatuurveranderingen van de luchtstroom in het kanaal. Meetduur vanaf 1 s.

4.1.3.2 Beginsel

Een dunne verwarmde draad wordt in de gasstroom geplaatst. Door het langs de draad stromende gas treedt warmteverlies op en daalt de temperatuur van de draad. De weerstandsverandering van de sensor (hittedraad, maar ook thermistor of thermokoppel) die hiervan het gevolg is kan worden gemeten. Een andere methode is vermogen toe te voeren aan de draad zodat deze een constante temperatuur behoudt en het daarvoor benodigde vermogen te meten. De relatie tussen de gassnelheid en het warmteverlies is complex, maar met behulp van elektronische circuits wordt een directe uitlezing van de snelheid gerealiseerd.

4.1.3.3 Gebruikscondities

De hittedraad anemometer meet in essentie de gassnelheid op een bepaalde tijd en plaats in het afgaskanaal. Voor het verkrijgen van het afgasdebiet geldt derhalve hetzelfde als voor de pitotbuis (§ 4.1.2.3) voor de keuze van een representatief meetvlak en de noodzaak tot het bepalen van het snelheidsprofiel in dat meetvlak. De ingebouwde temperatuurcompensatie maakt het mogelijk de hittedraad anemometer over een breed temperatuurgebied te gebruiken ($0\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.1.3.4 Kalibratie

De hittedraad anemometer moet tegen een primaire standaard worden geijkt. Meestal zal dit reeds door de fabrikant zijn gedaan en is de meter, voorzien van een uitlezing in m.s^{-1} .

Ijking moet minimaal 1keer per jaar plaatsvinden. Drift is onbekend, in ieder geval afhankelijk van gebruiksomstandigheden.

4.1.3.5 Nauwkeurigheid

Typische waarden voor de onnauwkeurigheid van de snelheidsmeting met een temperatuurgecompenseerde sensor zijn 1,5 % van de gemeten waarde met een minimum van 0,5 % van de volle schaal. De onnauwkeurigheid in het debiet wordt sterk beïnvloed door de noodzaak van het bepalen van de gemiddelde snelheid in het vlak waarna de verhouding tussen dat gemiddelde en de snelheid in één enkel punt min of meer constant wordt verondersteld. Onder ideale stromingscondities in een correct gekozen meetvlak is een onnauwkeurigheid in het debiet van 5 % haalbaar. In een minder gunstig gelegen meetvlak kan de onnauwkeurigheid gemakkelijk oplopen tot 25 %.

4.1.4 Meetflens

4.1.4.1 Toepassingsgebied

Meetflenzen kunnen worden toegepast voor het meten van debieten in ronde leidingen met diameters tussen 5 cm en 100 cm, waarin sprake is van turbulente stroming (Reynoldsgetal > 5000). De diameter van de opening van de meetflens kan variëren van 20 tot 80 % van de kanaaldiameter. Er zijn dan ook meetflenzen voor zeer uiteenlopende debieten vanaf enkele tientallen tot 100.000 m³.h⁻¹. De ondergrens van het meetbereik is afhankelijk van de keuze van de verschildruk opnemer (vloeistofmanometer, elektronische drukopnemer).

4.1.4.2 Beginsel

De meetflens bestaat uit een vlakke plaat, waarin (volgens een nauwkeurig voorgeschreven maatvoering) een cilindrische opening is aangebracht met een diameter (d) die kleiner is dan die van het kanaal (D). Als de lucht door deze vernauwing stroomt neemt de gassnelheid toe. Deze toename van de kinetische energie wordt, in overeenstemming met de wet van behoud van energie, gecompenseerd door een afname van de drukenergie. Uit de wet van Bernoulli volgt, met toevoeging van experimentele correctiefactoren voor expansie (ε) en het doorstroomgetal (α_m):

$$Q = \alpha_m \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} d_{\text{meetf}}^2 \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\rho}}$$

Waarin Q het debiet (m³ s⁻¹), ΔP het drukverschil (Pa), ρ de dichtheid (kg m⁻³) en d_{meetf} de diameter van de flensopening (m); of na substitutie van $m = d_{\text{meetf}}^2 / D^2$

$$Q = \alpha_m \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot m \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta P}{\rho}}$$

De dimensieloze correctiefactoren α_m en ϵ zijn afhankelijk van de openingsverhouding m en van respectievelijk het Reynoldsgetal en de drukverhouding voor en achter de meetflens.

4.1.4.3 Gebruikscondities

Een correcte montage van de meetflens is van groot belang voor de juistheid van de meting. De meetflens dient concentrisch te worden geplaatst in een recht gedeelte van het kanaal met een lengte van minimaal tien maal de kanaaldiameter ($5D$ stroomopwaarts, $5D$ stroomafwaarts). In aanwezigheid van de stroming beïnvloedende obstructies, zoals bochten, aftakkingen, kleppen en ventilatoren kan de afstandseis (vooral bovenstrooms) oplopen tot $10D$ of meer. De montage van de flenzen met een kleinere openingsverhouding m is minder gevoelig voor installatiefouten dan die voor flenzen met grotere m . Een en ander is uitgebreid beschreven in NEN-ISO 5167 (1980). De installatie van de meetflens leidt tot een blijvend drukverlies achter de meetflens ten opzichte van de druk voor de flens. Het blijvende drukverlies neemt toe met afnemende waarde van de openingsverhouding m (in procenten van de werkdruk ongeveer $(1-m) \cdot 100\%$). Dit aspect is vooral van belang bij kanalen met een ten opzichte van de buitenlucht relatief geringe overdruk, zoals bij aandrijving van de stroming met een ventilator. Meetflenzen met grotere m hebben dan de voorkeur.

Ten aanzien van de meting van temperatuur, statische druk en de dichtheid van de stromende lucht (vóór de meetflens) geldt hetzelfde als beschreven in de paragraaf gebruikscondities voor de pitotbuis (§ 4.1.2.3). Dezelfde formules kunnen worden gebruikt voor de berekening van de dichtheid en de herleiding van het debiet naar standaardomstandigheden. De benodigde tijd voor een meting is minimaal 1 sec.

4.1.4.4 Kalibratie

De mogelijkheden voor kalibratie zijn beperkt. Door de fabrikant worden meestal ijkgrafieken geleverd van het debiet tegen de verschuldruk voor gespecificeerde bedrijfsomstandigheden. Beschadiging van de randen van de meetopening kan tot afwijkingen leiden in het meetresultaat. Herkalibratie is dan noodzakelijk. Daarnaast dient de drukopnemer regelmatig te worden gekalibreerd. Ijking is nauwelijks nodig, jaarlijkse vergelijking is voldoende.

4.1.4.5 Nauwkeurigheid

De nauwkeurigheid van de meetflens op basis van de toleranties van de productiespecificaties, de doorstroomgetallen en expansiecoëfficiënt bedraagt 1 à 2 %. Een grotere nauwkeurigheid (beter dan 1 %) kan worden bereikt door individuele kalibratie. De onnauwkeurigheid van de drukverschilmeting, temperatuur, statische druk in het kanaal en dichtheid dient daar nog aan toegevoegd te worden (zie § 4.1.2.5). In het algemeen is voor een correct geïnstalleerde meetflens een onnauwkeurigheid van 3 à 5 % haalbaar. Een niet correcte installatie kan een systematische meetfout toevoegen die vele malen groter is dan

het hiervoor genoemde percentage. De drift is onbekend, en is afhankelijk van stofafzetting etc.

4.1.5 Verschilddrukmeting

4.1.5.1 Onderwerp

Deze paragraaf beschrijft een meetstelsel voor het bepalen van lokale ventilatiedebieten in natuurlijk geventileerde stallen met behulp van drukverschilmetingen over openingen. Het betreft een *indirecte* meetmethode. Het meetstelsel is op zijn waarde getest door vergelijking met overall debietmetingen zoals beschreven in de paragrafen 4.1.6, 4.1.7 en 4.1.8. Uitkomst is dat het stelsel slechts bruikbaar is in combinatie met een modellering van de luchtstromen. Nadere gegevens over de metingen en het model komen in 2003 beschikbaar (van 't Ooster, mondelinge mededeling).

4.1.5.2 Toepassingsgebied

In beginsel is het principe van drukverschilmeting bruikbaar voor mechanisch en natuurlijk geventileerde stallen. Toepassing in mechanisch geventileerde stallen ligt minder voor de hand omdat een relatief goedkope directe methode voor debietmeting beschikbaar is (§ 4.1.1). Deze toepassing wordt dan ook niet nader besproken. Bij natuurlijk geventileerde stallen is de drukverschilmethode als stand-alone methode voor de vaststelling van het ventilatiedebiet niet erg betrouwbaar. Daarnaast vergt de plaatsing van drukopnemers, kalibratie en het voorkómen van drukverliezen tussen drukopnemer en sensor dermate veel ervaring dat de methode niet als standaard meetmethode kan worden ingezet. Het nut van de methode is vooral gelegen in het feit dat in combinatie met tracergasexperimenten uitspraken gedaan kunnen worden over distributie van de in- en uitstromende debieten over de openingen, m.a.w. over de lokale ventilatiedebieten. Hierdoor wordt koppeling aan lokale concentratiemetingen mogelijk. Van belang is ook de koppeling met een computermodel dat vanuit een fysische beschrijving van de natuurlijke ventilatiemechanismen, het ventilatiedebiet per (gedefinieerde) opening in afhankelijkheid van de fysische omgeving voorspelt (Van 't Ooster en Both, 1988). Met deze koppeling kan o.a. de continuïteitsvergelijking voor de massastroom worden bewaakt.

4.1.5.3 Beginsel

Rondom de stal worden direct naast de ventilatieopeningen druksensoren geplaatst die bij benadering de statische drukfluctuaties opnemen op dat punt t.g.v. de turbulente luchtstroming van de atmosferische grenslaag rond het gebouw. Door niet voor de openingen te meten worden door fluctuaties in de dynamische druk t.g.v. snelheidsfluctuaties in de stroming vermeden. De druk(fluctuaties) op het meetpunt worden door plaatsing van de sensor nabij de opnemer gemeten. Alle meters worden tevoren geijkt en op dezelfde nulwaarde gezet. In de lengtes van de stal dienen meerdere meetpunten voor de drukmeting te

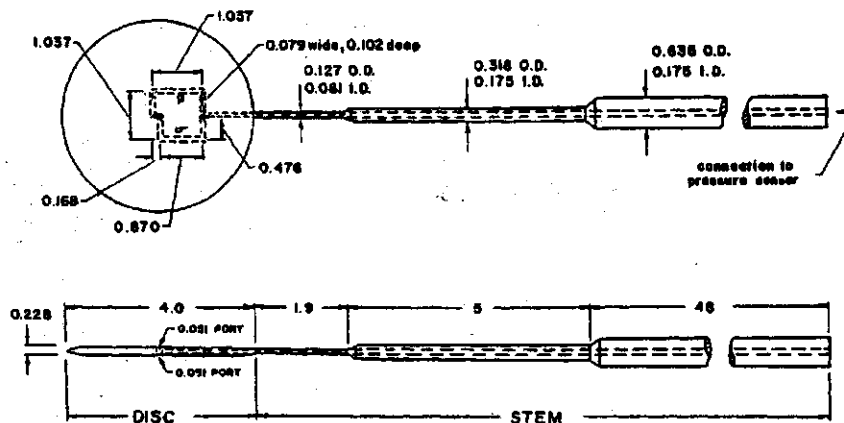
worden ingericht, omdat ook binnen de stal, afhankelijk van de hoek tussen windrichting en stal, een drukgradiënt zal bestaan. De aldus vastgelegde absolute drukk niveaus en -fluctuaties kunnen met gebruikmaking van de theoretische procesbeschrijving van natuurlijke ventilatie worden omgerekend tot lokale debieten. Voor het model wordt de mediaan van de gemeten drukverdeling als invoer gebruikt. Omdat de drukmetingen en de drukverschillen slechts steekproeven zijn uit het totale drukpatroon rond een opening en de stromingsweerstand van de opening eveneens debiet bepalend is, is terugkoppeling naar bepaling van het totale ventilatiedebiet van de stal door middel van tracergasexperimenten noodzakelijk.

4.1.5.4 Toestellen en hulpmiddelen

De in de paragraaf 4.1.5.3 beschreven opzet vergt de installatie van grote aantallen sensoren. Het lijkt aantrekkelijk drukopnemers via een multiplexer te koppelen aan één druksensor. Het spaart kosten en voorkomt invloeden van systematische verschillen tussen sensoren. Problemen met druktransmissie over grotere afstanden maken deze opzet echter niet werkbaar (van 't Ooster, mondelinge mededeling). Een strakke bewaking van zero- en spandrift van alle sensoren is derhalve nodig om het gevaar van verschillen ten gevolge van drift te minimaliseren.

4.1.5.4.1 Druksensoren

De druksensoren kunnen bestaan uit een lange dunne stam met aan het uiteinde een cirkelvormig schijfje met een doorsnede van 40 mm (figuur 4.1.2). De schijfjes hebben een aërodynamisch profiel, zodanig dat de dynamische drukfluctuaties aan de meetpoorten erg klein zijn ten opzichte van de statische drukfluctuaties. Het instrument dient opgesteld te worden met de schijf evenwijdig aan de snelheidsvector van de (gemiddeld) langstromende lucht. De meetpoorten bevinden zich in het centrum van de schijf aan boven- en onderzijde; ze nemen de totale druk ter plaatse van de meetpoort op, zowel de statische als de dynamische druk en transporteren deze ieder via een eigen kanaal naar de stam alwaar de kanalen worden samengevoegd tot één kanaal. De gatdiameter van de poorten is 0,5 mm. De stam is 55 cm lang om 'dynamische ruis' door verstoring van het stromingsveld ten gevolge van het meetinstrument zelf zoveel mogelijk te voorkomen. Indien de schijf onder een duidelijke hoek met de snelheidsrichting komt te staan ($>10^\circ$) dan is het aandeel van de dynamische druk in de meting niet meer verwaarloosbaar ($>10\%$ gemeten bij een gemiddelde luchtsnelheid van $5,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Om afsluiting van de meetpoorten door regenwater te voorkomen dienen de sensoren daartegen beschermt te worden. Er zijn alternatieven voor deze druksensoren denkbaar.



Figuur 4.1.2 De Elliot-druksensor (Elliot, 1972). Dimensies in cm

4.1.5.4.2 Drukopnemer

Drukopnemers bestaan meestal uit twee dunne membranen die druk afhankelijk kunnen doorbuigen en een vast diafragma in het midden. De doorbuiging kan worden gemeten via rekstrookjes, door capacitatieve meting of door inductie met behulp van spoeltjes. Ingebouwde elektronica transformeren het spoelsignaal naar een volt of stroom signaal. Er zijn meerdere fabrikaten commercieel beschikbaar.

4.1.5.5 Werkwijze

Het drukmeetsysteem is aan te sluiten op een dataacquisitiesysteem en met dezelfde computer te besturen mits deze is uitgerust met digitale I/O randapparatuur en adequate software. Verzameling van de druinformatie zonder informatie over de geometrie van de openingen te bezitten is niet zinvol. Bij variabele openingen zal daarom een registratiesysteem voor de stand van de openingen moeten worden opgezet. Voor vaste of zeer zelden gewijzigde openingen kan een eenvoudiger (handmatig) systeem worden gebruikt. Gelijktijdig meting van binnen- en buitenluchttemperatuur en windsnelheid en -richting is nodig voor koppeling met de ventilatietheorie. De scanduur is bij gebruik van drukopnemers op elk meetpunt altijd voldoende snel om bijna simultaan inzicht in het niveau van het drukverschillen op de verschillende meetpunten te verkrijgen.

4.1.5.6 Berekening

Het drukverschil over een ventilatieopening is op te vatten als potentiële energie. Aangenomen dat viskeuze invloeden verwaarloosbaar zijn en dat lucht niet samendrukbaar is, dan wordt deze potentiële energie omgezet in kinetische volgens de wet van Bernoulli. Hieruit valt vast te stellen dat:

$$d_{v,i}(t) = A_i \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot |\Delta P|}{N_{eu} \cdot \rho_{i/e}}}$$

waarin: $d_{v,i}(t)$ = ventilatiedebiet door opening i op tijdstip t in ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).
 ($\Delta P > 0$ inlaat; $\Delta P < 0$ uitlaat).

A_i = oppervlakte van opening i (m^2)

N_{eu} = de ratiofactor of stromingsweerstand van opening i. (-)

$\rho_{i/e}$ = de dichtheid van de stallucht in geval i een uitstroomopening is en de dichtheid van de buitenlucht in geval i een instroomopening betreft ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Het Euler getal geeft de verhouding tussen drukval, dichtheid en stroomsnelheid aan volgens:

$$N_{eu} = \frac{\Delta P}{\rho \cdot v^2}$$

Dit Euler getal is redelijk constant voor vaste verhoudingen tussen lengte en breedte van de opening, mits de opening scherp is (geen kanaal) en er geen afbuiging door kleppen o.i.d. optreedt. Het Euler getal dient empirisch te worden bepaald. Het totale ventilatiedebiet op stalniveau is te berekenen volgens:

$$\sum_{i=1}^n d_{v,i}(t) = d_v(t)$$

waarin: n is het totaal aantal uitlaatopeningen ($\Delta P < 0$), and is afhankelijk van de temperatuurverschil, openingen geometrie en windrichting en -snelheid.

De totale ingaande massastroom ($\rho \cdot d_v(t)$) moet volgens de continuïteitsvergelijking gelijk zijn aan de uitgaande massastroom. Het berekende totale ventilatiedebiet kan door vergelijking met uitkomsten van een meetmethode met tracergas als beschreven in par. 4.1.6 worden gecontroleerd.

4.1.5.7 Verslag

Als resultaat van de meting komen data ter beschikking aangaande:

- drukbeelden rond het stalgebouw aan de ventilatieopeningen,
- lokale debieten als functie van de tijd (niet continu),
- windrichting en -snelheid als functie van de tijd,
- temperatuurverschil tussen stallucht en buitenlucht.

4.1.5.8 Slotbeschouwing

Een drukopnemer is bij toepassing op een enkel meetpunt geschikt voor continue meting. Kalibratie van de opnemers vereist in dat geval extra aandacht. Bij plaatsing op grote afstand van het meetsysteem (>25 m) is stroomsturing en galvanische scheiding van het meetsignaal gewenst.

Verschildrukken onder 1 Pa zijn tengevolge van onnauwkeurigheid en temperatuureffecten moeilijk vast te stellen. Het debiet dat optreedt bij goed meetbare drukverschillen >1 Pa - 125 Pa is sterk afhankelijk van de vorm en grootte van de ventilatieopeningen, het aantal ventilatieopeningen, de ligging van de openingen en de stalgrootte. De verschildrukmethode is dan ook alleen bruikbaar als deze wordt gebruikt in combinatie met een theoretisch model van het natuurlijke ventilatie proces. Per staltype ligt het meetbereik betreffende het ventilatiedebiet dan ook anders. Indicatief kan gezegd worden dat bij windsnelheden van $3-18$ m.s⁻¹ met de verschildrukmethode kan worden gewerkt. Berekeningen zijn doorgevoerd voor een conventionele ligboxenstal voor 120 melkkoeien met een luchtinhoud van 7500 m³. De verschildrukmethode kan voor een stal met gesloten hoofddeuren ($2 * (4 * 4)$ m) een bereik van 40.000-450.000 m³.h⁻¹ en voor geopende hoofddeuren en zijdeuren een bereik van 100.000-850.000 m³.h⁻¹ bemeten.

4.1.6 Tracergasexperimenten

4.1.6.1 Onderwerp

Deze paragraaf beschrijft methodieken ter bepaling van het totale ventilatiedebiet van ruimten met behulp van tracergas experimenten. Het betreft *indirecte* meetmethoden. Er zijn drie vormen van tracergas experimenten denkbaar, Rate-of-Decay (ROD), Rate-of-Accumulation (ROA) en de continue tracergasmethode (CT). Deze komen allen aan de orde.

Tracergassen zijn goed meetbare, in de toe te passen concentraties niet toxische en stabiele gassen, liefst met een molecuulgewicht dat niet te ver afwijkt van het gemiddelde molecuulgewicht van lucht 28,96 kg.kmol⁻¹. Een dichtheidsverandering van de stallucht t.g.v. toevoeging van het tracergas tot 1% wordt toelaatbaar geacht. Het is wenselijk dat het tracergas normaliter niet anders dan als een constante achtergrondconcentratie voor de duur van het experiment in de te meten lucht voorkomt.

4.1.6.2 Toepassingsgebied

Tracergasexperimenten zijn in principe bruikbaar voor alle geventileerde ruimten, zolang er een goede menging van de ruimtelucht optreedt. Bij grote concentratiegradiënten of duidelijke stagnatie zones verliest de methode aan nauwkeurigheid indien de aanname van ideale menging van de binnenlucht gehandhaafd wordt. Een tweede probleem vormen zeer open

stallen. De verblijftijd van de lucht in de stal kan zodanig laag zijn dat er geen goede menging in de stal optreedt.

De methoden ROD en ROA zijn bedoeld als discrete meting van het ventilatiedebiet, terwijl de CT-methode geschikt is voor bepaling van de dynamiek in het ventilatiedebiet. Indien tracergasexperimenten worden toegepast voor erg grote ruimten, met name volgens de continu tracergasmethode, dan dient het gas of goedkoop of op lage concentratieniveaus (<0,5 ppm) goed meetbaar te zijn. De ROD-methode is voor erg hoge ventilatievouden (h^{-1}) niet bruikbaar als op meer dan één meetpunt in de ruimte de gasconcentratie gemeten wordt m.b.v. multiplex apparatuur. De samplefrequentie is dan, t.g.v. dode tijd van het leidingsysteem en de responstijd van het meetinstrument, te laag voor een nauwkeurige registratie van het concentratieverloop. De ROA methode verdient in dat geval de voorkeur.

4.1.6.3 Beginsel en werkwijze

De tracergasmethodieken zijn gebaseerd op de wet van behoud van massa. Bij de berekening van het ventilatiedebiet uit concentraties wordt aangenomen dat de lucht in de ruimte ideaal gemengd is. Deze aanname houdt in dat de thermodynamische eigenschappen van de uitlaatlucht gelijk gesteld worden aan de gemiddelde thermodynamische eigenschappen van de stallucht. Deze aanname biedt eveneens de mogelijkheid de massabalans stationair te benaderen. De algemene vorm van een niet stationaire massabalans voor een gas in een geventileerde ruimte is:

$$\text{Opslag} = \text{aanvoer} - \text{afvoer} + \text{productie} - \text{verval}$$

ofwel:

$$V \cdot \rho_i \cdot \frac{dC_{v,i}}{dt} = -f_v(t) \cdot (C_{v,i} - C_{v,e}) - f_{dif}(t)(C_{v,i} - C_{v,e}) + \sum Q_i(t) - \sum f_{ad-/abs} - f_{cv}(t, t_i, C_i)$$

- waarin: V = volume van de geventileerde ruimte (m^3)
 ρ_i = dichtheid van de binnenlucht ($kg \cdot m^{-3}$)
 $f_v(t)$ = ventilatiedebiet ($kg \cdot s^{-1}$)
 $f_{dif}(t)$ = verliesdebiet door diffusie door de wand ($kg \cdot s^{-1}$)
 $C_{v,i}$ = gasgehalte van de binnenlucht in ($kg \text{ tracer} \cdot kg^{-1} \text{ droge lucht}$)
 $C_{v,e}$ = idem voor de buitenlucht ($kg \text{ tracer} \cdot kg^{-1} \text{ droge lucht}$)
 $\sum Q_i(t)$ = som van alle voornamelijk tijdsafhankelijk bronfuncties ($kg \cdot s^{-1}$)
 $\sum f_{ad-/abs}$ = som van de ad- en absorptie verliezen van het gas ($kg \cdot s^{-1}$)
 $f_{cv}(t, t_i, x_i)$ = verliezen t.g.v. van chemisch verval in de stallucht ($kg \cdot s^{-1}$)

Opmerking: Het gasgehalte (C_i) in de differentiaal betreft de gemiddelde concentratie in de bulk lucht, terwijl het gasgehalte in de eerste term de gemiddelde concentratie aan de uit-

laatopeningen aangaat. De vergelijking is alleen goed oplosbaar indien deze bij benadering aan elkaar gelijk zijn.

Het tracer gas dient zodanig gekozen te worden dat verlies functies ten gevolge van chemisch verval of ad- en absorptieprocessen verwaarloosbaar klein zijn ten opzichte van de verliesfunctie door ventilatie, omdat deze functies niet of nauwelijks met enige nauwkeurigheid in te schatten zijn. Hierdoor vervallen de laatste twee termen van de massabalans. Tevens dient de aangelegde gasbron de enige bron van het tracer gas te zijn, tenzij de tracer gas productie uit andere bronnen zeer goed voorspelbaar is. In het laatste geval wordt extra toediening van tracer gas overbodig, mits de uit de bestaande bronnen voortkomende gas productie voldoende nauwkeurig meetbaar is.

Navolgend worden de diverse methoden afzonderlijk kort behandeld. De ROD en de ROA methoden zijn in wezen stimulus-respons technieken. De stimulus, een verandering in een meetbare eigenschap van de stallucht (gasconcentratie) (ROD) of een gasbron (ROA) wordt aan het systeem opgelegd en de response van het systeem, de geventileerde ruimte, wordt gemeten.

4.1.6.3.1 Rate of decay methode

De ROD methode is gebaseerd op de opslagterm en de ventilatieterm in de massabalans. De productiefunctie is daarbij voor een stal op nul gesteld. Voor mestopslagen geldt dit niet. Daar kan de gas productie (doordat geen drukopbouw plaats vindt) een belangrijk deel van de ventilatie veroorzaken. Bij silo's met tentdak moet tevens aandacht worden geschonken aan de diffusie term, omdat de concentratieverschillen tussen de lucht in de silo en daarbuiten zeer groot zijn.

Er wordt een tijdelijke bron aangelegd, meestal bij gesloten ventilatieopeningen, tot de binnenluchtconcentratie is opgelopen tot een niveau dat voldoende ruim boven de achtergrondconcentratie ligt, goed meetbaar is en binnen het meetbereik van de gas analyzer blijft. Het is van groot belang dat de bron het gas zo homogeen mogelijk over het stal volume verdeelt (Bijvoorbeeld door de uitstroomopening van de gasbron voor een ventilator te houden en daarmee in de lengterichting van de stal te lopen) Mestopslagen kennen weinig menging. Bij toepassing van de techniek in mestopslagen dient kunstmatig te worden gemengd. Dit kan geschieden door het aanzuigen en weer inblazen van silolucht zodat de samenstelling van deze lucht niet door de menging verandert. Er wordt in dit geval voor een externe pomp gekozen om het inbrengen van mogelijk niet explosievrije motoren in een gasmengsel, waarvan de methaan concentratie de explosiegrens kan naderen, te vermijden. Zodra het gewenste concentratieniveau is bereikt wordt de bron stilgelegd. Op $t = t_0$ worden de ventilatieopeningen in de gewenste positie gebracht en zal tengevolge van ventilatie de gasconcentratie teruglopen. Uit het verval van het gasgehalte in de binnenlucht wordt voor een stal het ventilatiedebiet afgeleid met behulp van de volgende vergelijking:

$$\ln \frac{C_{v,i} - C_{v,e}}{C_{v,i,t=0} - C_{v,e}} = - \frac{f_v}{V \cdot \rho_i} \cdot (t - t_0)$$

$$C_{v,i}(t) = C_{v,e} + (C_{v,i,t=0} - C_{v,e}) \cdot e^{\frac{f_v(t-t_0)}{(V \cdot \rho_i)}}$$

De grafiek van de ln van de gasgehalte-ratio tegen de $t-t_0$ is een rechte die de y-as in de oorsprong snijdt en de richtingscoëfficiënt $-f_v / (V \cdot \rho_i)$ heeft. Uit de helling van deze lijn is het ventilatiedebiet te bepalen. Het stalvolume dient bij dit proces representatief bemonsterd te worden. Bij continue bemonstering met één analyseapparaat wordt lucht via bemonsteringsslangen vanuit diverse punten in de ruimte verzameld. Het debiet per monsterpunt dient gelijk te zijn. Voor de analyse wordt de lucht goed gemengd zodat een "gemiddelde" stalluchtconcentratie wordt verkregen. Voor de verdeling van de bemonsteringspunten over de stal zijn diverse oplossingen denkbaar die sterk afhangen van het ventilatiesysteem. Bij zuivere ideale menging zou één monsterpunt voldoende zijn. In de praktijk dient te worden afgeschat, waar plaatsen met goede menging en minder goede menging zijn en gestreefd te worden naar een zo representatief mogelijke verdeling van de monsterpunten. Bij discontinue meting kan een aantal monsternemers op diverse plaatsen in de stal worden geplaatst. Ook is het mogelijk een eenvoudig kabelbaansysteem aan te brengen, waaraan passieve monsternemers hangen. Deze verzamelen een "gemiddelde" concentratie voor de stal. De nauwkeurigheid van de laatste methode blijkt aan gestelde eisen te voldoen (Willemse en Harssema, 1993).

Voor mestopslagen is de situatie meer complex, omdat de diffusieverliezen en de gasproductie niet verwaarloosd mogen worden. De massabalans vergelijking kan dan alleen op iteratieve wijze worden opgelost. Daarnaast dient de diffusie door het doek te worden bepaald. Voorstellen voor een werkwijze bij dit type metingen worden op dit ogenblik aan de praktijk getoetst. Resultaten zullen na afsluiting van die experimenten worden gepubliceerd.

Belangrijke aannamen bij de Rate of Decay methode zijn:

- Het ventilatiedebiet is bij benadering constant gedurende het experiment. Bij erg lage debieten en natuurlijke ventilatie houdt deze aanname slechts zelden volledig stand door het fluctuatieve karakter van het ventilatiedebiet.
- De bemonstering van het stalvolume is zodanig uitgevoerd dat de gemeten concentraties die van de bulk lucht van een ideaal gemengd vat representeren.

4.1.6.3.2 Rate of accumulation

Deze methode is voor stallen gebaseerd op de eerste drie termen in de massabalans, de opslagterm, de ventilatieterm en de productieterm. De ventilatie wordt niet gestoord door het sluiten van openingen, ventilatoren en/of openingen blijven in de gewenste stand staan.

Op $t = t_0$ start de productiefunctie, een constante gasstroom wordt regelmatig verdeeld in de ruimte gedoseerd of bij vaste inlaatopeningen in de inlaatstromen geïnjecteerd. Gevolg is een toenemende tracergasconcentratie in de ruimte die oploopt naar een evenwicht volgens:

$$C_{v,i}(t) = C_{v,e} + \frac{Q_i}{V \cdot \rho_i} \left(1 - e^{-\frac{f_v \cdot (t-t_0)}{V \cdot \rho_i}} \right)$$

Voor traag verlopende ventilatieprocessen, gering luchtdebiet, is het ventilatiedebiet af te leiden uit de afgeleide van bovenstaande functie direct na de start van het experiment. De gemeten richtingscoëfficiënt van de concentratielijn rond $t = t_0$ (r.c. $t \approx t_0$) biedt in dat geval de oplossing. Aannamen zijn:

- Ondanks de geringe ventilatie is de situatie goed gemengd.
- De concentratie verhoging is gering ten opzichte van de startconcentratie zodat voor de afvoer alleen met het verschil in startconcentratie en de buitenluchtconcentratie wordt gerekend.

Deze situatie treffen we aan in afgedekte mestsilos. De menging zal dan kunstmatig moeten plaatsvinden om representativiteit van de gemeten concentraties te garanderen.

$$f_v = \frac{Q - V \cdot \rho_i \cdot (r.c)}{(C_{v,t=t_0} - C_{v,e})}$$

met als richtingscoëfficiënt:

$$r.c = \frac{(C_{v,t} - C_{v,t=t_0})}{(t - t_0)}$$

Gevaar bij deze aanpak is dat de kans groot is dat de gemeten concentratie niet representatief is voor de bulkluftconcentratie zo kort na aanvang van het experiment. Indien dit gewantwoord moet worden dan dient het experiment door te lopen totdat zich een vrijwel stationaire situatie voordoet, d.w.z. dat de gemeten ruimteconcentratie vrijwel constant blijft. Het tracergas krijgt dan meer tijd zich door de ruimte te verdelen. Het ventilatiedebiet is dan te berekenen uit een gelijkstelling van aanvoer en afvoer:

$$f_v = \frac{Q}{(C_{v,t} - C_{v,e})}$$

Genoemde vergelijkingen zijn alleen bruikbaar als de productiefunctie, de buitenluchtconcentratie en het ventilatiedebiet bij benadering constant zijn gedurende het experiment. De ROD methode heeft als voordeel t.o.v. de ROA methode dat bij grote volumina en hoge ventilatie debieten kan worden volstaan met het vastleggen van de stijgcurve, waarvoor geen hoge concentraties in de ruimte nodig zijn en het tracergasgebruik kan worden beperkt.

4.1.6.3.3 Continu tracergasmethode

Bij de continu tracergasmethode wordt een bekende bronfunctie voor het tracergas gehandhaafd. De bron dient liefst constant of op enkele niveaus varieerbaar te zijn. Echter ook een traploze regeling met als doel de concentratie in de binnenlucht constant te houden is denkbaar. Er ontstaat dan een eerste orde differentiaal vergelijking met een in de tijd variabele binnenlucht concentratie en/of een in de tijd variabele bronfunctie. Deze is opgebouwd uit de eerste twee termen en de vierde term van de eerder genoemde massabalans (de diffusie term wordt voor stallen weer gelijk aan nul gesteld).

Het ventilatiedebiet kan in deze beide gevallen, vaste tracergasbron en concentratieregeling, worden bepaald. Indien de binnenluchtconcentratie variabel blijft dient de volgende lineaire differentiaal vergelijking te worden opgelost:

$$V \cdot \rho_i \cdot \frac{dC_{v,i}}{dt} = -f_v(t) \cdot (C_{v,i}(t) - C_{v,e}(t)) + Q(t) \quad \Leftrightarrow$$

$$V \cdot \rho_i \cdot \frac{dC_{v,i}}{dt} + f_v(t) \cdot C_{v,i}(t) = f_v(t) \cdot C_{v,e}(t) + Q(t)$$

Numerieke oplossing levert $C_{v,i}(t)$ (berekend) door gebruikmaking van optimaliseringstechnieken voor minimalisering van de functie:

$$C_{v,i}(t) \text{ berekend} - C_{v,i}(t) \text{ gemeten}$$

Een directere numerieke methode is ervan uit te gaan dat het gemeten verloop van $C_{v,i}(t)$, de oplossing van bovengenoemde differentiaal vergelijking representeert. De differentiaal $dC_{v,i}/dt$ wordt dan omgezet naar een differentie $\Delta C_{v,i}/\Delta t$, d.w.z. dat de concentratieverandering van de binnenlucht wordt bepaald door een of meerdere gemeten binnenluchtconcentraties uit verleden en 'toekomst' mee te nemen voor berekening. $C_{v,i}(t)$ en $\Delta C_{v,i}(t)/\Delta t$ worden dan bepaald uit de gemeten data. Resteert als enige onbekende $f_v(t)$. Een sterke vereenvoudiging kan worden gemaakt door de eerste term te verwaarlozen. Dit is alleen gerechtvaardigd indien deze term erg klein is ten opzichte van de overige door geringe verandering van de binnenluchtconcentratie, regeling op binnenluchtconcentratie, of door een hoog ventilatiedebiet. De vergelijking is in dat geval algebraïsch op te lossen:

$$f_v(t) = \frac{Q(t)}{C_{v,i}(t) - C_{v,e}(t)} + \varepsilon(t) \quad \varepsilon(t) = -\frac{V \cdot \rho_i \cdot dC_{v,j}}{dt \cdot (C_{v,j}(t) - C_{v,e}(t))} \approx 0$$

De foutfunctie $\varepsilon(t)$ wordt groter naarmate de regeling slechter wordt. Om bij de CT-methode de tracergasconsumptie te minimaliseren moet voor een gas gekozen worden dat bij zeer lage concentraties goed meetbaar blijft. Van groot belang bij deze experimenten is dat de opgelegde bronfunctie inderdaad de enige bron is van het betrokken gas. Van evenzo groot belang voor het welslagen van het experiment is dat aannamen betreffende de verliesposten, liefst nul, met de werkelijkheid in overeenstemming zijn. Zonodig moeten laboratoriumproeven worden opgezet om dit te verifiëren.

4.1.6.4 Toestellen en hulpmiddelen

Om tracergasexperimenten uit te kunnen voeren zijn een aantal hulpmiddelen noodzakelijk. Naar functie is een onderscheid te maken tussen het tracergas zelf, het tracergasinjectiesysteem en het meetsysteem voor de gasconcentratie.

4.1.6.4.1 Tracergas

In het algemeen veel gebruikte tracergassen zijn SF₆ (zwavel hexafluoride), CO₂ (kooldioxide), C₄H₈ (isobutyleen), N₂O (lachgas). De eerst genoemde twee gassen hebben voor toepassing in praktijkstallen en silo's nadelen. SF₆ heeft een zeer hoog molecuulgewicht, waardoor een geïnjecteerde gasstroom met puur SF₆ een hogere dichtheid heeft dan de omgevende lucht. Gevolg is 'koudeval' van deze lucht. Hierdoor is dit gas vooral bij geringe convectiestromen minder goed bruikbaar. Bij sterk voorverdunde injectiestromen (enkele tientallen ppm's) speelt dit probleem niet. CO₂ heeft als nadeel dat dit in alle dierlijke productiestallen en in mestlo's al in overmaat wordt geproduceerd. Aangezien de productiefunctie van CO₂ in stallen geen constante is en het gedrag ervan voor de meeste diersoorten niet zonder nader onderzoek is vast te stellen is CO₂ niet bruikbaar als 'vreemd' ingebracht gas voor tracergasexperimenten in stallen. In mestlo's kunnen de concentraties aan CO₂ oplopen tot volume procenten, waardoor het gas ongeschikt wordt als tracer. Isobutyleen is een vrij inert gas, maar wel brandbaar bij concentraties van 1,1-8,5 vol-%. Het lijkt geschikt als tracergas in landbouwbedrijfsgebouwen. Voor silo's dient met name dit explosiegevaar bij lage ventilatievouden in de gaten te worden gehouden. De natuurlijke productie van methaan in silo's kan overigens ook tot ontploffingsgevaar aanleiding geven zodat alle apparatuur die daar wordt gebruikt op dat aspect is afgestemd. Lachgas is goed bruikbaar voor kleinere ruimten, omdat het niet goed detecteerbaar is op zeer lage concentratieniveaus. In strooiselstallen is sprake van lachgas productie in de strooisellaag. Ook mestlo's produceren een geringe hoeveelheid lachgas. Toepassing van lachgas in stallen met strooisel en mestlo's wordt derhalve ontraden.

Andere minder gangbare tracergassen, als NO (stikstofmonoxide) en CO (koolmonoxide) worden hier besproken omdat deze gassen op een erg laag concentratieniveau meetbaar zijn en derhalve geschikt lijken voor grote stalvolumina met een relatief hoog ventilatievoud.

Stikstofmonoxide heeft een aantal duidelijke nadelen:

- Het is giftig, het heeft een MAC en TLV-TWA (TWA= time weighted average) waarde van 25 ppm. Zolang gasflessen niet in de stal geplaatst worden en voorzien zijn van een beveiliging is het risico klein.
- Het gas is erg duur.
- NO is nogal reactief (reacties met O₃ en peroxiden uit de buitenlucht) waardoor er vooral in de zomer kans bestaat op verliezen door chemische omzettingen.
- De concentraties van NO en NO₂ in de buitenlucht zijn in de buurt van wegen of grote stookinstallaties als achtergrond niet verwaarloosbaar en soms ook niet homogeen.

Het NO gas is echter aantrekkelijk omdat het reeds ver onder 1 ppm goed detecteerbaar is, waardoor het zich goed leent voor experimenten volgens de CT-methode in grote volumina. Het lijkt nodig de concentratie terug te meten m.b.v. het NO_x-kanaal van een NO_x-analyzer. Evt. in NO₂-omgezet NO wordt dan weer teruggevormd naar NO. Verdergaande tweedeorde chemische omzettingen van NO₂ zijn niet onderzocht.

Koolmonoxide heeft hetzelfde voordeel als NO betreffende de meetbaarheid van het gas dat wil zeggen er zijn instrumenten op de markt met een voldoende laag meetbereik. Koolmonoxide is eveneens een giftig gas, de MAC en TLV-TWA waarde zijn 50 ppm. De TLV-STEL (Short Term Exposure Limit) bedraagt 400 ppm. De werkconcentratie dient zo laag mogelijk te liggen om de gasconsumptie laag te houden en om gezondheidsredenen. Voor de continu tracergasmethode lijkt een werkconcentratie van 1-3 ppm het meest aantrekkelijk. De toepasbaarheid van dit gas in stallen is in verband met de sterke binding aan de hemoglobine van dieren niet aantrekkelijk. Voor gebruik in mestilo's is het nog niet duidelijk of CO kan worden gebruikt. Het gas kan in het metabolisme van de microbiële activiteit vrij komen of juist worden omgezet tot CO₂. Daarnaast is bacterieremmende werking bekend.

Zowel voor CO als NO dienen de veiligheidsvoorschriften voor gebruik van deze gassen nauwkeurig te worden opgevolgd. Met andere eventueel geschikte tracergassen zijn bij de werkgroep geen ervaringen.

4.1.6.4.2 Tracergasinjectiesysteem

De aan het tracergasinjectiesysteem te stellen eisen verschillen afhankelijk van het experimenttype ROD, ROA of CT. Bij de ROD bestaat vaak de mogelijkheid de lucht intensief te mengen alvorens het experiment gestart wordt. Een homogene distributie in de ruimte is na deze menging minder belangrijk, mits voor voldoende aantal- en representatieve plaatsing van de monsternemingspunten wordt gezorgd. Indien het normale luchtstromingspatroon niet verstoord mag worden zoals bij ROA en CT-experimenten, dan is een zo homogeen mogelijke distributie van het gas in de gehele ruimte nodig om al te grote concentratiegradiënten te voorkomen.

Hulpmiddelen voor een goede inbreng van tracergas in grote ruimten zijn:

- *Gasstation*: gasfles(sen) met reduceerventielen en een mass flow controller. Bij CT-experimenten is het aan te bevelen een gasstation toe te passen met twee gasflessen en automatische omschakeling als één van de flessen leeg is. Het is bij CT-experimenten in natuurlijk geventileerde ruimten aan te bevelen een mass flow controller toe te passen die met een extern (analoog) signaal is aan te sturen. Deze optie opent de mogelijkheid de gasstroom automatisch aan te passen aan het niveau van de ventilatie. Tevens gaat regeling op een nagenoeg constante concentratie in de stal tot de mogelijkheden behoren. Het gasstation dient buiten de te onderzoeken ruimte geplaatst te worden.
- *Transport van tracergas van het gasstation naar het distributiesysteem*: Na de flow controller is de gasdruk al vrijwel atmosferisch, tenzij van kritische uitstroomopeningen gebruik wordt gemaakt. Voor deze transportfunctie is een flexibele en weinig permeabele leiding bruikbaar.
- *Het distributiesysteem* heeft als hoofdfunctie het tracergas homogeen in de ruimte te verdelen. Als genoemd is dit voor ROA en CT-experimenten van groter belang dan voor ROD-experimenten met namenging door interne ventilatie. Bij duidelijk gedefinieerde inlaatopeningen en een goede luchtmenging in de ruimte (geforceerde ventilatie) is injectie van het tracergas in de inlaatopeningen denkbaar. Zijn de inlaatopeningen niet aanwijsbaar, zoals bij natuurlijk geventileerde ruimten, of zijn er redenen om aan te nemen dat er geen goede menging van de inlaatlucht met de stallucht is, denk aan kortsluitstromen tussen in- en uitlaat, dan dient de geometrie te worden aangepast aan de verwachte geometrie van de bronnen. Dus tussen de roostervloeren, tussen de dieren of beide. Houdt ook rekening met de bufferende werking van de lucht tussen de mest in de kelder en de roostervloer.

Voor injectie aan de inlaatopeningen is een distributiesysteem bestaande uit een pomp met een dunne flexibele leiding naar iedere opening voldoende. Met capillairen of afsluiters dient ervoor zorggedragen te worden dat iedere leiding evenveel gas naar een opening

transporteert. Indien de totale gasstroom in het distributiesysteem groter moet zijn dan de tracergasflux uit het gasstation dan dient een draaggas, bijvoorbeeld N₂ of droge lucht te worden bijgemengd. Deze vorm van distributie kan ook toegepast worden bij distributie in de ruimte als er wordt nagemengd (ROA) of als het volume van de ruimte klein is.

Bij injectie binnen een gebouw is kan gewerkt worden met één of meerdere blowers (kleine centrifugaal ventilator) en evenveel geperforeerde polyetheen slangen. Ventilator en slang dienen op elkaar afgestemd te zijn ten behoeve van een gelijkmatige luchtopbrengst per perforatie in de PE-slang. De blowers gebruiken stallucht voor de drukopbouw in het leidingsysteem. Vlak achter de blower dient het tracergas met bekende flux (flow controller) in het distributiesysteem geïnjecteerd te worden. Er vindt dan al voorverdunding plaats in het distributiesysteem. Bij goed ontwerp kan een zeer gelijkmatige toediening over de volle lengte van een PE-slang worden gerealiseerd. Voor natuurlijk geventileerde ruimten is deze laatste distributiemethode sterk aan te bevelen.

4.1.6.4.3 Meetsysteem gasconcentratie

De gasconcentratie in de ruimte kan terug gemeten worden op verschillende wijzen:

1. **Meting van de 'gemiddelde' concentratie in de ruimte.** De bemonsteringspunten dienen zorgvuldig geplaatst te worden om zo goed mogelijk beeld van de ruimtegemiddelde concentratie te verkrijgen.

Transport van de luchtmonsters: benodigd zijn een centrale pomp die van de diverse punten stallucht aanzuigt naar een centraal verzamelpunt, waarin een goede menging van de bemonsteringsluchtstromen gerealiseerd moet worden. Met behulp van een afsluiter per bemonsteringslijn en een (tijdelijk tussen geplaatste) flowmeter moet een gelijke luchtopbrengst per lijn worden gerealiseerd voor een eerlijke weging van de monsterpunten. Tengevolge van de leidinglengte ontstaat er bij een gelijk debiet per lijn toch een verschillende dode tijd t.g.v. transport in de leiding. Indien dit ongewenst is zullen alle leidingen even lang gemaakt moeten worden. Eén bemonsteringslijn tussen het verzamelpunt en de gasanalyse apparatuur is voldoende voor bemonstering van het luchtmengsel in het verzamelpunt. Er moet wel op gewezen worden dat de drukverlopen in het leidingstelsel goed moeten zijn, d.w.z. dat de pomp van de gasanalysator nog voldoende druk moet kunnen op- of afbouwen om het gewenste transport te realiseren. Ook worden eisen gesteld aan de druk van de monsterflux in de meetkamer van de gasanalysator !!

2. **Meting van individuele punten in de ruimte.** Meting op individuele punten geschiedt meestal om tevens zicht te krijgen op de gasdistributie in de ruimte. Iedere bemonsteringslijn dient in dat geval apart met een gasanalysator verbonden te kunnen worden. Dit kan door toepassing van een gasanalysator per bemonsteringspunt. Hoewel aantrekkelijk is deze optie veelal te kostbaar. Toepassing van

een multiplexer die een van de gasstromen met de analysator verbindt ligt meer voor de hand. Diverse oplossingen zijn denkbaar, zoals per leiding een pomp of een centrale pomp, aftakking van een bemonsteringslijn naar de analysator door gebruik te maken van drieweg kleppen of ingewikkelder multiplexers, zoals de samplivalve van Scanco. Belangrijk is dat: a) de lucht vanuit alle bemonsteringspunten continu al zo dicht mogelijk bij de analysator wordt gebracht (via continu doorstromende leidingen) om vertraging door dode tijden t.g.v. leidingtransport te voorkomen, b) de opbrengst per leiding voldoende is om aan de benodigde luchtstroom in de analysator te kunnen voldoen, c) de luchtopbrengst voor alle leidingen gelijk is en d) de dode tijden voor transport in de leidingen van monsterpunt tot multiplexer bekend zijn. Hoe sneller het ventilatieproces verloopt hoe hoger de meetfrequentie moet zijn. Het is belangrijk na te gaan of de benodigde meetfrequentie per meetpunt gehaald kan worden. De pomp die verantwoordelijk is voor luchttransport van het monsterpunt naar de multiplexer moet zodanig geplaatst zijn, dat deze buiten het circuit valt zodra de bemonsteringslijn wordt omgeschakeld op de gasanalysator deze moet van een eigen pomp zijn voorzien.

3. **Meting aan de uitlaatopeningen.** Ten aanzien van apparatuur geldt voor dit geval hetzelfde als onder punt 2 is genoemd.

De *gasanalysator* dient uiteraard afgestemd te zijn op het te meten gas en het meetdoel. Voor het meetdoel kan het belangrijk zijn een vrijwel continu signaal te registreren, het is echter ook denkbaar dat een over wat langere tijd gemiddelde concentratie kan voldoen. Behandeling van deze apparatuur geschiedt in paragraaf 4.2.

4.1.6.5 Verslag

In de verslaglegging moet in ieder geval worden gegeven:

- een duidelijke tekening of beschrijving van de gemeten ruimte met karakterisering van het ventilatiesysteem en definiëring van de ventilatie openingen
- informatie over de instellingen van het ventilatiesysteem tijdens de proef en zo mogelijk over het debiet bij de betreffende instelling (voor mechanische ventilatiesystemen)
- informatie aangaande binnen- en buitenluchttemperatuur, windsnelheid en windrichting en een situatieschets van de omgeving van de gemeten ruimte (voor natuurlijk geventileerde ruimten)
- met welk tracergas de experimenten zijn uitgevoerd
- welk type experiment is toegepast

- op welke wijze het gas is ingebracht en hoe het is verdeeld in de ruimte
- op welke wijze de gasconcentraties zijn teruggemeten
- duidelijke weergave van meetresultaten:
 - ROD: een grafiek van de gasgehalteratio uitgezet tegen $t-t_0$ met de bijbehorende lineaire regressielijn (na logtransformatie), alsmede weergave van de richtingscoëfficiënt en het intercept van de regressielijn.
 - ROA: grafiek van de gemeten binnenluchtconcentratie uitgezet tegen $t-t_0$ vanaf de start van de meting (= start tracergas injectie) totdat een vrijwel stabiele binnenluchtconcentratie is gerealiseerd met weergave van de geschatte d_v uit de richtingscoëfficiënt rond $t = t-t_0$ en de geschatte d_v uit het eindniveau van de ruimteconcentratie.
 - CT : vermelding van de gebruikte benaderingsformule voor schatting van $d_v(t)$. Weergave van de geschatte $d_v(t)$ in grafiekvorm. Bij natuurlijk geventileerde ruimten tevens met weergave van het temperatuurverschil tussen binnen- en buitenlucht, windsnelheid en windrichting. Weergave van de zoninstraling, dakisolatieniveau en dierbezetting is zeker nuttig, vooral bij lage windsnelheden.

4.1.6.6 Slotbeschouwing

4.1.6.6.1 Rate of decay methode (ROD)

Het is voor hoge ventilatiedebieten een voorwaarde dat de (gemiddelde) binnenluchtconcentratie snel gescand kan worden dat wil zeggen 1-2 metingen per minuut.

De buitenluchtconcentratie moet gemeten worden als deze niet verwaarloosbaar is. De meetfrequentie voor de buitenluchtconcentratie is afhankelijk van de stabiliteit van die concentratie. Het is aan te bevelen tenminste 10 metingen aan de stalluchtconcentratie te verrichten gedurende de vervaltijd van de stalluchtconcentratie. Het kortst haalbare tijdsinterval tussen twee metingen beïnvloedt de nauwkeurigheid van de methode, vooral bij hoge ventilatiedebieten. Gedurende de vervaltijd dient het ventilatiedebiet vrij constant te zien. Het meetbereik in $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ is afhankelijk van de startconcentratie, de nog nauwkeurig meetbare onderste concentratie limiet voor het tracergas, het stalvolume en de totale meettijd. De meetnauwkeurigheid is vooral afhankelijk van de adequaatheid van het toegepaste model, of anders gezegd voldoet de stal aan het ideale mengmodel, is het debiet redelijk constant gedurende het experiment (een kortdurend experiment is bevorderend) en wordt de stallucht representatief bemonsterd.

4.1.6.6.2 Rate of accumulation methode (ROA)

Indien het ventilatiedebiet wordt bepaald op grond van de respons van de stal in de eerste minuten na aanvang van de tracergasinjectie, dan is continue monitoring van de gemiddelde stalluchtconcentratie noodzakelijk om de richtingscoëfficiënt van het concentratieverloop in de stal te kunnen bepalen. Er dient rekening te worden gehouden met de dode tijd (vertragingstijd en de responstijd) van het meetsysteem. Het meetbereik is afhankelijk van het stalvolume, de gasinjectiecapaciteit en het tijdsinterval waarover de richtingscoëfficiënt wordt bepaald rond ($t = t_0$). De meetnauwkeurigheid is vooral afhankelijk van de mate waarin het gas homogeen over de stallucht wordt verdeeld en de snelheid waarmee dat gebeurt en representativiteit van de stalluchtbemonstering voor de gemiddelde stalluchtconcentratie.

Ook het meetsysteem zelf beïnvloedt de meetnauwkeurigheid, vooral als de responstijd groter is dan een derde van de responstijd van het stalsysteem op het opgelegde injectieniveau. Eventuele discontinue meting met canisters kan hier een voordeel zijn. Hoe korter de responstijd van het meetsysteem hoe beter de stalrespons wordt geregistreerd en hoe hoger de meetnauwkeurigheid. Deze methode kan op problemen stuiten in verband met een te traag verloop van de menging van het tracergas met de stallucht. Voordeel is dat de methode door de korte meetduur nauwelijks beïnvloed wordt door fluctuaties in het ventilatiedebiet, een voordeel bij natuurlijk geventileerde ruimten. Er is geen ervaring met deze methode; evenmin is de methode in onderzoek.

Indien het ventilatiedebiet wordt bepaald uit de evenwichtsconcentratie die na verloop van tijd ontstaat, dan is het van belang dat het ventilatiedebiet vrij stabiel is. In geval van een fluctuerend ventilatiedebiet is moeilijk na te gaan wanneer de evenwichtsconcentratie is bereikt. In geval van hoge ventilatiedebieten is de stal respons snel (enkele minuten (95% responstijd)). Lage ventilatiedebieten leiden tot lange responstijden (tot 40 min (95% responstijd)) of nog veel langer voor silo's. Voor niet stabiele ventilatiedebieten (natuurlijk geventileerde stallen) is het derhalve zinvol een ondergrens aan te geven voor deze ventilatiemethode. Het injectieniveau van het tracergas dient aan het ventilatiedebiet te worden aangepast. Feitelijk is er geen bovengrens van het meetbereik voor het ventilatiedebiet aan te geven, behalve dan uit oogpunt van een plafond aan de gasconsumptie. De methode is mogelijk bruikbaar als niet continue methode voor zowel natuurlijk als mechanisch geventileerde stallen. De ROD verdient echter de voorkeur zolang die ook toegepast kan worden i.v.m. de mogelijkheid van het homogeniseren van de stalluchtconcentratie juist voor aanvang van het experiment.

4.1.6.6.3 Continu tracergasmethode (CT)

Het meetbereik van de continu tracergasmethode is in principe onbeperkt, zolang gasinjectiesysteem, de terugmeting van de concentratie (meetlocaties en meetfrequentie) en de dy-

namiek van de stofbalans goed op elkaar zijn afgestemd. In de praktijk worden de grenzen bepaald door de gekozen injectiecapaciteit en de onderste detectiegrens van de monitor. De distributie van het gas in de stalruimte of de menging in de silo bepaalt de nauwkeurigheid van de methode. Dode ruimten en kortsluitstromen moeten voorkomen worden. Eveneens moet in dit opzicht veel aandacht worden besteed aan de stalluchtbemonstering. Een exacte meetnauwkeurigheid is niet aan te geven omdat de absolute referentie ontbreekt. Zeker is dat de bronsterkte bij gebruikmaking van een massflowcontroller zeer nauwkeurig vast ligt (fout < 1% FS). De belangrijkste foutbronnen zijn dan ook meetnauwkeurigheid van de monitor en de mate waarin de gemeten stalluchtconcentratie representatief is voor de gemiddelde stalluchtconcentratie. De meetnauwkeurigheid van een monitor kan hoog gemaakt worden met behulp van een polynoom ijkcurve en dagelijkse registratie van zero- en spandrift. Ook de combinatie van gasmonsterneming in canisters en analyse op een GC kan zeer nauwkeurig zijn. Bij numerieke oplossing van de stofbalans met gebruikmaking van de gemeten data is het mogelijk de fout beneden 10% van de meetwaarde te houden. De methode lijkt zeer geschikt voor de bepaling van het ventilatiedebiet van natuurlijk geventileerde stallen, maar verkeert nog in onderzoeksstadium.

4.1.7 CO₂-meting en CO₂-balansberekening

4.1.7.1 Algemeen

De CO₂-balansmethode houdt in dat het ventilatievoud van een stal geschat wordt op grond van een zo waarheidsgetrouw mogelijke evaluatie van de wet van behoud van massa voor kooldioxide. Deze methode is een speciale vorm van de continu tracergasmethode bij toepassing in een continu meetsysteem. Ook bij steekproefsgewijze metingen wordt de CO₂-balansmethode wel gebruikt. De CO₂-buffering in de stallucht zal in dat geval noodgedwongen verwaarloosd moeten worden. Het grootste verschil met tracergasexperimenten is dat gebruik wordt gemaakt van de natuurlijke CO₂-productie in de stal. De dieren zijn de voornaamste CO₂-producenten, daarnaast kan CO₂-productie uit (meng)mest, strooisel of opgeslagen voer en eventueel aanwezige verbrandingsmotoren of verwarmingssystemen met directe verbranding van de brandstoffen worden verwacht. Gassen uit mest bestaan voor meer dan 40 (gew.)-% uit CO₂ (Bresk en Stolpe, 1985). Tevens geldt dat de CO₂-productie uit opgeslagen mest in het algemeen toeneemt met de leeftijd van de mest. Toch is bij normale dierbezettingen de respiratie CO₂-productie dominant, d.w.z. meer dan 90% van de totale productie. Van Ouwerkerk en Aarnink (1994) hebben een mathematische beschrijving gemaakt van bronsterkten van gassen, waaronder CO₂, in varkensstallen. Tabel 4.1.1 geeft enkele cijfers aangaande CO₂-bronsterkten die deels indicatief zijn.

Voor een goede inschatting van het ventilatiedebiet is een nauwkeurige inschatting van de totale CO₂-productie ($\Sigma Q(t)$) voorwaarde.

Tabel 4.1.1 Enkele cijfers aangaande CO₂-bronnen in stalgebouwen. De niet op de dieren betrekking hebbende bronnen zijn indicatief

CO ₂ -bron	CO ₂ -vorming	literatuurbron
Dieren algemeen	1 ltr CO ₂ per 21,2-24,3 kJ (tot. warmteproductie van het dier)	Hilliger, 1983 CIGR, 1984 DIN 18910, 1974 Brouwer, 1965
Mest (algemeen)	5-10% van dierlijke CO ₂ -productie (bij rust in de stal)	Hilliger, 1983
Vleesvarkens	41-82 g CO ₂ .dier ⁻¹ .dag ⁻¹	Aarnink en Van Ouwerkerk, 1990 Van Ouwerkerk en Aarnink, 1994
Vleesvarkensstal met gevulde mestkelders	3,7 l CO ₂ .m ⁻³ mest.h ⁻¹	Bieber, 1975
Omzetting faeces varken (lichaamsgewicht 80 kg)	max. 8,5% van dierlijke CO ₂ - productie.	Curtis, 1972
Ingestrooide rundvee grupstal bij uit mesten	12 l CO ₂ .h ⁻¹ .standplaats ⁻¹	Hilliger, 1964
Leghennenstal strooisel	4,6-5,6 l CO ₂ .m ⁻² .staloppervlak ⁻¹ .h ⁻¹	Hilliger, 1966

4.1.7.2 Toepassingsgebied

De CO₂-balans berekening is bruikbaar indien sprake is van een voldoende hoge dierbezetting, zodanig dat een goed meetbaar concentratieverschil ontstaat tussen de stallucht en de buitenlucht. Bij melkveehouderij is in de zomerperiode veelal sprake van beweiding. Meting van de ammoniakemissie m.b.v. de CO₂-balansmethode uit de dan veelal lege stal zal in dat geval problemen opleveren. Door de sterk verminderde CO₂-productie in de lege stal is het concentratieverschil tussen binnen en buitenlucht veel kleiner. Een relatief kleine fout in de meting van de absolute concentratie in binnen- en buitenlucht kan een onaanvaardbaar grote fout geven in het kleine concentratieverschil. Daarnaast is onder deze omstandigheden de bronsterkte (= CO₂-productie) moeilijk nauwkeurig in te schatten. Gevolg is een onzekere ventilatiedebietbepaling volgens deze methode. Bij concentratieverschillen onder 500 ppm kan de meetfout theoretisch onaanvaardbaar hoog worden. Indien beide concentraties achtereenvolgens met één instrument worden gemeten (bijvoorbeeld m.b.v. NDIR (= Non Dispersive Infrared)), dan zullen systematische afwijkingen in de metingen, zoals drift grotendeels teniet worden gedaan door berekening van een verschilsignaal. In dat geval komt de fout voort uit signaalruis en verschillen in lineariteitsafwijking bij de beide concentratieniveaus. Absolute afwijkingen in de concentratieverschilmeting tot 25 ppm kunnen afhankelijk van instrument en omstandigheden ook dan nog optreden. Gasdetectiebuisjes voor CO₂-concentratiemeting kunnen meten met een absolute nauwkeurigheid van circa 100 ppm. Aanbevolen wordt deze alleen in te zetten bij stallen met een (vrijwel) volledige bezetting.

De CO₂-bronsterkte is niet direct te bepalen. Indirect is de bronsterkte te bepalen via experimenten, door deze terug te rekenen uit concentratie- en (indirecte) debietmeting of langs theoretische weg door gebruik te maken van getoetste warmteproductie- en/of warmteverliesmodellen voor de betreffende diersoort.

De foutschatting in de debietbepaling kan vooral door een tijdsafhankelijke variatie van de dierlijke CO₂-productie (door variaties in respiratie en dieractiviteit) en door een te onnauwkeurige of een niet representatieve meting van de CO₂-concentratie in de stal en in de buitenlucht gemakkelijk oplopen tot 50%.

4.1.7.3 Beginsel

De basis voor de CO₂-balans berekening is dezelfde als bij de continu tracergasmethode. CO₂ is een stabiel gas, chemisch verval in stallucht mag dan ook verwaarloosd worden. De grootste problemen voor een waarheidsgetrouwe schatting van het ventilatiedebiet vormen de CO₂-productiefuncties en het dynamisch gedrag van het stalvolume met betrekking tot CO₂-buffering. Laatste punt is algemeen voor alle tracergassen. De CO₂-productie is vooral afhankelijk van het totaal van metabolische processen bij de dieren. Enerzijds spelen daarbij zaken als voeropname en voersamenstelling, het lichaamsgewicht, de groei, vetaanzet en de productie een rol, anderzijds is de activiteit van de dieren van invloed op de warmteproductie en daarmee ook op de CO₂-productie. Het activiteitenpatroon is sterk afhankelijk van de diersoort, het al of niet continue beschikbaarstelling van voer (ad libitum of gerantsoeneerde voeding) en interactiemomenten tussen mens en dier, zoals bijvoorbeeld het melken van melkvee, het voeren, etc.

Er bestaat een veelheid aan modellen die warmteproductie van dieren koppelen aan CO₂ productie (Brouwer, 1965; De Vos, 1991; CIGR, 1984), het voerniveau koppelen aan CO₂ productie (Sterrenburg en Van Ouwerkerk, 1986a, 1986b; De Vos, 1991) of modellen die de warmtebalans (en de daartoe benodigde CO₂ productie) proberen te schatten (Bruce en Clark, 1979; Sterrenburg en Van Ouwerkerk, 1986b; Groenestein en Van Ouwerkerk, 1990). Gezien de beperkte toepasbaarheid en de onnauwkeurigheid van de debietbepaling met de CO₂ balansmethode wordt hier niet verder op ingegaan.

4.1.7.4 Ondersteuning van de modelbenadering door experiment

Een aspect dat op stalniveau van belang is, is de variatie in de totale CO₂-productie (c.q. warmteproductie) t.g.v. variaties in dierlijke activiteit en de tijden van voeropname. Onderzoeken naar deze variabiliteit is nog beperkt (Verstegen *et al.*, 1987; Schneider, 1988; van 't Klooster en Heitlager, 1994). Het is heel duidelijk dat de CO₂-productie binnen een etmaal sterk kan variëren. Bij melkvee en varkens zijn variaties van plus of min 30% denkbaar. Een manier om deze variaties in kaart te brengen is een parallelle uitvoering van de CO₂-balansmethode en de continu tracergasmethode. Hiermee ontstaat de mogelijkheid een tijdcorrectiefunctie te berekenen, waarin de dieractiviteit tot uiting komt. Indien wordt aangenomen dat de warmteproductiemodellen een voldoende goede benadering geven van de gemiddelde warmte- en CO₂-productie, dan dient de tijdcorrectiefunctie slechts een goede weergave te vormen van de verdeling van de CO₂-productie over een etmaal. De waarde van de functie zal kunnen variëren tussen $\pm 0,75$ en $\pm 1,35$ (van 't Klooster en Heit-

lager, 1994). Naast bovengenoemde invloeden is er nog een belangrijke invloed die de nauwkeurigheid van de schatting van het ventilatiedebiet met deze methode beïnvloed. Met name bij stallen met grote luchtvolumina, zoals ligboxenstallen, is de stallucht als buffer van gassen niet te verwaarlozen. Indien de opslagterm in de CO₂-balans niet wordt meege-
nomen dat wil zeggen een stationaire benadering, dan kunnen tijdelijk relatieve fouten in de schatting van het actuele ventilatiedebiet ontstaan tot de orde grootte van 40%, onafhankelijk van de nauwkeurigheid aangaande de CO₂-concentratie meting of dagvariatie in CO₂-
productie.

Indien de tijdcorrectie geen min of meer vast patroon over de dag vertoont, dan heeft toe-
passing van de CO₂-balansmethode als (indirecte) schattingsmethode voor het ventilatiede-
biet weinig zin.

Is modellering en koppeling aan een patroon van dagvariatie mogelijk, dan kunnen de ven-
tilatiemetingen vervolgens worden voortgezet op basis van de CO₂ balansmethode. Dit
voorkomt hoge kosten en milieubelasting door langdurig gebruik van tracergas.

4.1.7.5 Toestellen en hulpmiddelen

Bij steekproefsgewijze bemonstering wordt veel gewerkt met gasdetectiebuisjes en bemon-
stering op diverse plaatsen in de stal voor het verkrijgen van een representatieve stallucht-
concentratie. Apparatuur voor continue CO₂ meting maakt vooral gebruik van infraroodab-
sorptie meettechnieken. Het meest gebruikt is non-dispersieve infrarood absorptie (NDIR).
Voor nadere informatie wordt verwezen naar hoofdstuk 4.2.

4.1.7.6 Werkwijze

4.1.7.6.1 Steekproefsgewijze meting

De ventilatiehoeveelheid per dier per uur wordt geschat op grond van de stationaire ba-
lansbenadering, met verwaarlozing van de opslagterm. Tevens zijn de massastromen als
volumestromen weergegeven, d.w.z. verwaarlozing temperatuurinvloeden op de volu-
me fluxen. De CO₂-gehalten zijn weergegeven als mengverhouding:

$$d_v \cdot (C_i - C_e) = F_{\text{prod}} \left(\frac{22,4}{44} \right)$$

waarin: d_v = ventilatiedebiet ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 F_{prod} = CO₂ productie ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)
 C_i, C_e = CO₂ concentratie als volume fractie (-)
 22,4 = molair volume bij STP ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$)
 44 = molaire massa CO₂ ($\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$)

De CO₂-concentratie van de stallucht en de buitenlucht worden steekproefsgewijs bepaald met behulp van gasindicator buisjes, luchtbemonstering op meerdere punten per gasindicator. De CO₂-productie door de dieren wordt berekend op grond van een model dat is gebaseerd op berekening van de kooldioxideproductie op grond van drie parameters: gemiddeld lichaamsgewicht, gemiddelde melkproductie en gemiddeld drachtigheidsstadium.

Voordelen van deze benaderingswijze zijn:

- het is een eenvoudig toepasbare methodiek
- goedkoop
- het geeft een indicatie van het ventilatie-debiet van een stal op het moment van meting.

Nadelen van deze methodiek zijn:

- het betreft momentmetingen
- de meetfout kan erg groot zijn
- voor kleine concentratie verschillen ($C_1 - C_2$) is de meetfout onaanvaardbaar groot, de methode is dan niet meer toepasbaar.
- Metingen in de nachtperiode zijn noodzakelijk. Dit is van belang i.v.m. activiteitenpatronen van mens en dier en bij natuurlijke geventileerde stallen ook i.v.m. met het snelheidspatroon dat de wind gedurende een etmaal vertoont.
- diergewichten en productieniveaus moeten worden vastgesteld.
- dieractiviteit kan tot grote fouten in de schatting van het ventilatie-debiet leiden.
- de buffering van kooldioxide in de stallucht wordt verwaarloosd. Dit leidt vooral bij fluctuatief gedrag van de (natuurlijke) ventilatie tot een foutschatting van het ventilatie-debiet.

4.1.7.6.2 Continue meting van de gemiddelde CO₂-concentratie in de stallucht

Aan deze meting ligt de dynamische massabalans ten grondslag. Het verloop van de gemiddelde CO₂-concentratie in de stallucht wordt bijgehouden met behulp van een nauwkeurige CO₂-analyzer. Hetzelfde geldt voor de buitenluchtconcentratie. De meetfrequentie op de buitenluchtconcentratie kan beduidend lager zijn dan die voor de stalconcentratie, eens per uur is ruim voldoende, mits geen belangrijke andere CO₂ bronnen in de buurt zijn. Met behulp van een multiplexer kan tussen beide punten worden geschakeld. Continue

aanzuiging van stal- en buitenlucht tot de multiplexer is aan te bevelen. De CO₂-productie in de stal wordt ingeschat met behulp van warmteproductiemodellen. Ter reductie van de foutschatting in de CO₂-productie verdient het sterk aanbeveling rekening te houden met de verdeling van de CO₂-productie over een etmaal i.v.m. dieractiviteit e.d. (de zgn. tijdscorrectiefunctie). Hierover is helaas voor veel diersoorten nog weinig bekend. Het ventilatiedebiet, de overblijvende onbekende functie, dient vervolgens uit de differentiaalvergelijking te worden geschat.

4.1.7.6.3 lijking van de continue CO₂-meetmethode m.b.v. tracergasexperimenten

Door parallel de continue tracergas en de CO₂-balansmethode toe te passen, kan met behulp van de exact bekende bronfunctie van het tracergas en het gemeten concentratieverloop een redelijk nauwkeurige schatting van het ventilatiedebiet worden gemaakt. Door substitutie van dit ventilatiedebiet in de differentiaalvergelijking voor het CO₂ kan vervolgens de CO₂-bronsterkte als functie van de tijd worden berekend. Uit deze koppeling is een evaluatie te maken van de geschatte CO₂-productie op grond van een model en het verloop van de CO₂-productie in de tijd, de tijdscorrectiefunctie. Blijkt de tijdscorrectiefunctie voor verschillende dagen niet te veel te variëren, dan kan de CO₂-balansmethode door deze koppeling sterk aan waarde winnen en kan het tracergasverbruik worden teruggedrongen.

4.1.7.7 Verslag

Onderdelen van het verslag vormen:

- Beschrijving van de stal: plattegrond, vorm bovenbouw, locatie en geometrie van de ventilatie openingen.
- Weergave van dierinformatie: aantal aanwezige dieren, gewicht, voeropname. Indien van toepassing drachtigheidsstadium, (melk)productie en/of groei.
- Bij gerantsoeneerd gevoerde dieren voersoorten en voersamenstelling. Bij ad libitum gevoerde dieren is registratie hiervan aan te bevelen.
- In verband met verloop van activiteiten, minimaal vermelding van voertijden en eventuele melktijden.
- Bij continue experimenten een weergave van de gebruikte tijdscorrectiefunctie met motivatie en weergave hoe deze is vastgesteld (literatuur of experiment).
- Verloop van de 'gemiddelde' CO₂-productie bepaald op basis van de warmteproductiemodellen. Bij rundvee zijn in de zomerperiode naast bovengenoemde punten ook de tijden van aanwezigheid van diergroepen in de stal van belang.

- Vermelding van de toegepaste benaderingsformule voor inschatting van het ventilatiedebiet (stationair of dynamisch).
- Geschatte ventilatiedebiet of het verloop daarvan in (kg.dl.s^{-1}) of $(\text{m}^3.\text{s}^{-1})$ met in het laatste geval vermelding of het in of uitgaande lucht betreft en de temperatuur van stallucht en buitenlucht.

4.1.8 Warmtebalansmethode

4.1.8.1 Algemeen

In stallen ontstaan door warmteproductie van de dieren temperatuurverschillen. Doordat de geproduceerde warmte onder meer via ventilatie wordt afgevoerd zullen de ontstane temperatuurverschillen mede afhankelijk zijn van de hoeveelheid ventilatie.

De energieverliezen tengevolge van ventilatie vormen vaak een belangrijke post aan verlieszijde van de warmtebalans. Uitsluitend om die reden kan de warmtebalans bruikbaar als indirecte schattingsmethode voor het ventilatiedebiet. Er moet veel gemeten worden aan de diverse onderdelen van de stal. Bij gedetailleerde warmtebalansevaluaties is een simulatiemodel nodig. De methode is niet geschikt voor een snelle en eenvoudige bepaling van het ventilatiedebiet. De methode is nog niet op grote schaal in de praktijk toegepast en geëvalueerd.

4.1.8.2 Beginsel

Van een gebouwstelsel of onderdeel daarvan bv. een afdeling worden de warmtebronnen (sources) en warmteverliezen (sinks) beschreven die de temperatuur van de binnenlucht beïnvloeden.

Bij warmtebronnen moet worden gedacht aan:

- de voelbare warmteproductie door de dieren,
- warmtetoevoeging door het verwarmingssysteem
- de warmteproductie door verlichting en installaties in de ruimte
- de warmtebelasting t.g.v. daglichttoetreding (via lichtabsorptie door constructiedelen)
- de warmtebelasting t.g.v. doordringing van zoninstralingswarmte door de constructie
- vrijkomende warmte uit zware constructie-elementen en de onderbouw

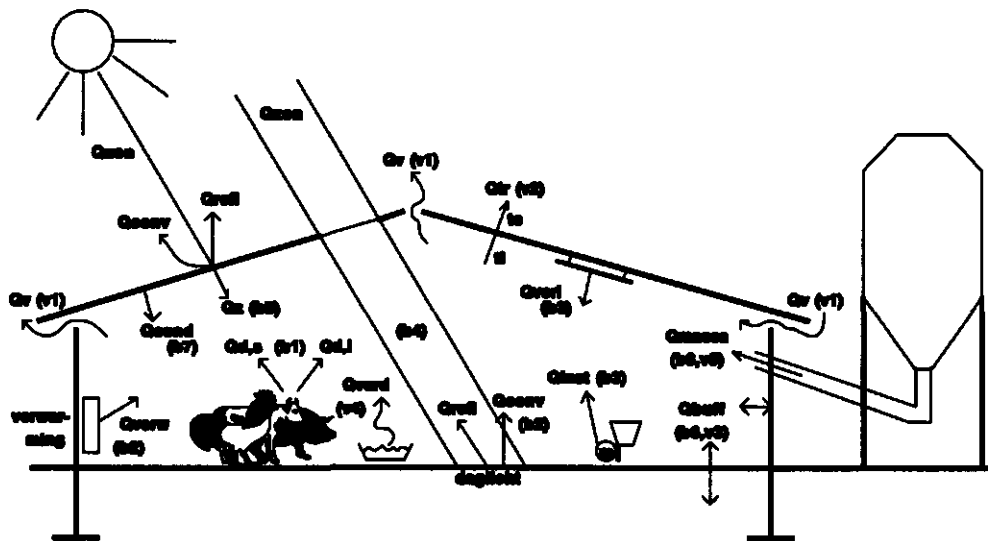
- energieconversie van latente naar voelbare warmte door overmatige condensvorming
- energieaanvoer uit massastromen, zoals water en voer die het gebouw inkomen

De belangrijkste warmteverliezen zijn:

- netto energieverlies tengevolge van luchtuitwisseling (ventilatie en lekventilatie)
- transmissieverlies, dat wil zeggen door warmtetransport door de constructiedelen.
- tijdelijk 'energieverlies' t.g.v. warmtebuffering in constructie-elementen en de onderbouw
- energieconversie van voelbare naar latente energie door verdamping.
- energieafvoer naar massastromen, zoals water en voer die het gebouw inkomen

Tenslotte kent de warmtebalans een opslagterm die de buffering van warmte in de stallucht (en inrichtingselementen) weergeeft, deze kan met uitzondering van studies waarin juist de dynamiek van de stallucht bestudeerd wordt, meestal verwaarloosd worden. Het ventilatiedebiet wordt geschat uit een sluitpost in de voelbare warmtebalans, waardoor zeker bij onzorgvuldige inschatting van de andere warmtestromen gemakkelijk een relatief grote fout kan ontstaan. Figuur 4.1.3 brengt de belangrijkste vormen van warmtetransport schematisch in beeld.

Een in de praktijk veel toegepaste vorm van de warmtebalans ten behoeve van verwarmings- en ventilatiecapaciteitsberekeningen is eenvoudig en brengt alleen de warmtebronnen 1 (en 2) aan de inputzijde en alleen de warmteverliesposten 1 en 2 aan outputzijde in rekening waarbij de berekening stoelt op k-waarden en vaste ventilatievouden. Deze methode is echter voor een goede schatting van het actuele ventilatiedebiet (on line monitoring) zelden bruikbaar, omdat de dynamiek een belangrijke rol speelt.



Figuur 4.1.3 Symbolische weergave van de vormen van warmtetransport

4.1.8.3 Toepassingsgebied

Toepassing van deze methode in mechanisch geventileerde stalgebouwen is af te raden. Er zijn goedkopere en meer accurate methoden voorhanden om het debiet voor deze staltypen vast te leggen. Voor natuurlijk geventileerde stallen is het een mogelijkheid. Voordeel van deze methode daar is dat in het gunstigste geval kan worden volstaan met temperatuurmetingen alleen. Deze zijn relatief goedkoop, beproefd en kennen een geringe arbeidsbehoefte tijdens het meetproces. In het ongunstigste geval (hoge k-waarden van de constructiedelen en een geringe bouwmasa) zijn ook metingen nodig aangaande de zonninstraling (SWR), de langgolvlige uitstraling naar de hemel en windsnelheid en -richting. Indien het temperatuurverschil tussen stallucht en buitenlucht erg klein wordt kan de fout van deze methode groot worden. Dit treedt vooral op bij hoge ventilatiedebieten (harde wind en/of kleppen geheel open), een geringe dierbezetting of weinig zonbelasting. Ook bijverwarming maakt deze methode onnauwkeuriger.

4.1.8.4 Apparatuur

Qua meetapparatuur zijn in ieder geval temperatuursensoren nodig. Temperatuursensoren zijn in grote diversiteit op de markt aanwezig, thermokoppels, weerstandsthermometer, halfgeleidervoelers, metaaloxiden, infraroodthermometers, etc. De meetnauwkeurigheid van goed functionerende temperatuursensoren met stralingsafscherming en geforceerde ventilatie ligt in de orde grootte 0,1-0,3 °C. Voor de meting van de relatieve luchtvochtigheid zijn eveneens diverse technieken beschikbaar, drogebol en nattebolmeting (psychrometer), mechanische hygrometer, spiegel-dauwpuntmeter, elektrische geleidingshygrometer, capacitatieve voelers, e.d. Meting van de luchtsnelheid kan met behulp van thermische of hittedraad anemometers, vleugelrad- en cupanemometers, pitotbuis, drukverschil-

meters, etc. Voor verfijningen in de warmtebalansen is veelal aanvullende meetapparatuur nodig om bijvoorbeeld zoninstraling, warmteafgifte verwarming, etc. te meten. Van 't Klooster *et al.* (1991) geeft een beschrijving van vele meetinstrumenten op het gebied van het thermische klimaat in en om stallen. Naast de sensoren is een goed datalogstelsel vereist.

4.1.8.5 Berekening

Aangaande de berekening wordt hier volstaan met de vermelding van de algemene vorm van de voelbare warmtebalans van een lichaam:

$$\text{opslag} = \text{ingaaende stromen} - \text{uitgaande stromen} + \text{productie}$$

ofwel in wiskundige notatie:

$$c_p \frac{dT}{dt} - \frac{dP}{\rho_i dt} = \sum E_i(t) - \sum E_u(t) + \sum E_{prod}(t)$$

De termen spreken voor zich, behalve wellicht de tweede term die de verandering van energie-inhoud door drukverandering weergeeft. Voor uitwerking van de warmtestromen wordt verwezen naar de literatuur (ASHRAE, 1989; Byron Bird *et al.*, 1960).

4.1.8.6 Nauwkeurigheid

Het meetbereik van deze methode wordt bepaald door de dierbezetting van de stal, ofwel de warmteproductie per m² incl. de warmtebelasting op het binnenklimaat (installaties, zon), en de meetnauwkeurigheid van de benodigde sensoren. De meetnauwkeurigheid is beter naarmate de warmteafvoer door ventilatie toeneemt bij een nog steeds voldoende nauwkeurig bepaalde temperatuur en luchtvochtigheidsverschillen. Bij een goede meting en modellering van de warmtestromen is een meetnauwkeurigheid van naar schatting circa 10% haalbaar.

4.1.9 Vleugelradanemometer

4.1.9.1 Toepassingsgebied

Bij ventilatiekokers is het niet eenvoudig de ventilatiehoeveelheid goed te meten. Als een ventilatiekoker een instroomrand heeft en de ventilator is in de koker gemonteerd en niet onder aan de koker, dan kan de vleugelradanemometer voor de bepaling van de luchtsnelheid in de koker worden gebruikt.

Het meetbereik van de vleugelradanemometer loopt, afhankelijk van de kwaliteit (=aanloopsnelheid) van het instrument, van ongeveer 0,2 tot 20 m.s⁻¹. Het meetbereik loopt bij een ventilatiekokerdiameter van 0,5 m dan van 140 - 14.000 m³.h⁻¹. De responsietijd loopt

van tienden van seconden voor de miniatuuruitvoering tot 10 seconden voor de meest robuuste exemplaren (en is afhankelijk van de windsnelheid en toe- dan wel afname van de wind).

4.1.9.2 Beginsel

De vleugelradanemometer is in de meeste uitvoeringen een windmolentje met 8 tot 12 schoepen en een diameter van 10 of 20 mm (miniatuuruitvoeringen) tot 80 à 120 mm.

4.1.9.3 Gebruikscondities

Bij meting in kanalen dient rekening gehouden te worden met het feit dat de windsnelheidsmeter de stroming verstoort. De fabrikant Lambrecht geeft aan dat hiervoor gecorrigeerd kan worden in ronde kokers met een diameter kleiner dan 0,5 m. De werkelijke luchtsnelheid is de gemeten luchtsnelheid maal c_{vl} . c_{vl} is een correctiefactor:

$$c_{vl} = \frac{R_k - R_{vl}}{R_k}$$

Waarin R_k de straal van de koker is en R_{vl} de straal van de vleugelradanemometer is.

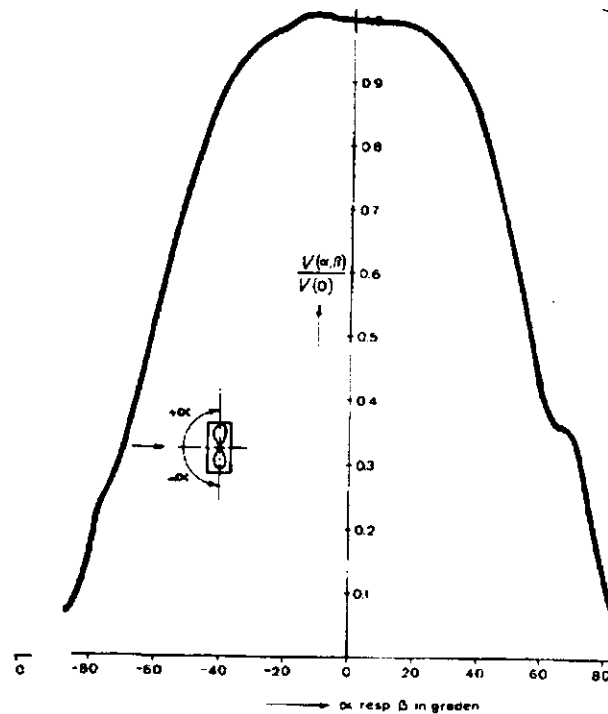
Door het toepassen van hulpstukken is het in veel gevallen mogelijk om onder de ventilator te meten. Als niet onder de ventilator gemeten kan worden, zal boven de ventilator gemeten moeten worden. Het meten boven de ventilator geeft echter onbetrouwbare meetresultaten. De afstand tussen ventilator en vleugelradanemometer moet minimaal de doorsnede van de ventilatiekoker bedragen. De vleugelradanemometer moet ook aan een dunne stang worden bevestigd om de invloed van de arm van de meetpersoon te verminderen.

4.1.9.4 Kalibratie

De vleugelradanemometer dient regelmatig (eenmaal per een of twee jaar) te worden gekalibreerd.

4.1.9.5 Nauwkeurigheid

De onnauwkeurigheid in het debiet wordt sterk beïnvloed door de noodzaak van het bepalen van de gemiddelde snelheid in het vlak, waarna de verhouding tussen dat gemiddelde en de snelheid in één enkel punt min of meer constant wordt verondersteld. Onder ideale stromingscondities in een correct gekozen meetvlak is een onnauwkeurigheid in het debiet van 2 % haalbaar. In een minder gunstig gelegen meetvlak kan de onnauwkeurigheid gemakkelijk oplopen tot 25 %. Bij de vleugelradanemometer dient de luchtsnelheid loodrecht op de dwarsdoorsnede te staan (Visscher en Kornet, 1980). Evenwel is de vleugelradanemometer binnen een hoek van circa 25° richtingsonafhankelijk (zie figuur 4.1.4).



Figuur 4.1.4 Richtingsafhankelijkheid van een vleugelrad anemometer

4.1.9.6 Berekening van het debiet over de beschouwde doorsnede

Als ventilatiedebieten in $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ gemeten moeten worden kan bij centrale afzuigsystemen, zoals in stallen met mechanische luchtafzuiging, als volgt gemeten worden. Wanneer lucht met een snelheid van $v \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ door een kanaal met een dwarsdoorsnede van $A \text{ m}^2$ stroomt, dan is de doorgestroomde hoeveelheid per tijdseenheid (het debiet) gelijk aan $Q = v * A \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. In de praktijk is de snelheid over de dwarsdoorsnede niet overal gelijk. Het is dan toch mogelijk om door uitbreiding van het aantal metingen een schatting te maken van het debiet. Men verdeelt de dwarsdoorsnede in een aantal gelijke vlakken. In het midden van elk vlak wordt met behulp van de relatief kleine anemometer de luchtsnelheid bepaald. Het debiet door dat vlak is gelijk aan zijn oppervlak maal de gemeten luchtsnelheid. Het totale debiet volgt uit de sommatie van de afzonderlijke metingen.

Bij een rond kanaal verdeelt men de dwarsdoorsnede in een aantal concentrische ringen met gelijk oppervlak. In elk vlak meet men op tenminste 4 punten de luchtsnelheid. De variatie in het meetresultaat bepaalt of er meer moeten worden gedaan. De gemiddelde snelheid maal het oppervlak, gesommeerd over het totale oppervlak levert het debiet.

Voorbeeld voor een ronde doorsnede: verdeel de doorsnede in 4 concentrische delen met eenzelfde oppervlakte, dat wil zeggen alle 4 gelijk aan $1/4 * \pi * r^2$. Dit betekent dat r_1 , r_2 en r_3 gelijk zijn aan respectievelijk $0,50 * r$, $0,71 * r$ en $0,87 * r$. De meetpunten leggen we in

het midden van elk vlak, d.w.z. op resp. $0,25 * r$, $0,6 * r$, $0,79 * r$ en $0,93 * r$. De metingen worden vervolgens op die punten uitgevoerd.

Bij grote verschillen in dezelfde ring tussen a,b,c en d moet een groter aantal concentrische vlakken genomen worden of, indien mogelijk, de ongestoorde lengte van het kanaal voor de meetplaats worden vergroot (d.w.z. blijf zo ver mogelijk uit de buurt van de ventilator of de instroomopening). Vaak helpt ook het aanbrengen van stromingsgelijkrichters (honingraten e.d.).

Bij grote variaties tussen de meetpunten is het zaak óf om zo snel mogelijk een meetserie te verrichten, óf de variaties via een soort gemiddelde per meetpunt te meten. Ervaring in het doen van metingen en de mogelijkheden van een bepaald meetinstrument bepalen in de vaak verre van ideale praktijksituaties de haalbare nauwkeurigheid. De diameter van diverse vleugelradanemometers vormen vaak een beperking op het aantal onafhankelijke meetpunten.

Voor de meting van een luchtstroom in een koker is volgens ISO 5167-1980 een aanstroomlengte van minimaal 10 maal de diameter nodig en een afvoerlengte van minimaal 4 maal de kokerdiameter. In de praktijk zal dit zelden haalbaar zijn.

4.1.10 Literatuur

- Aarnink, A.J.A. and van Ouwerkerk, E.N.J. 1990. Model voor de berekening van het volume en de samenstelling van vleesvarkensmest (MESPRO), *IMAG rapport 229*, Wageningen.
- ASHRAE (= American Society of Heating Refrigerating and Air Conditioning Engineers). 1989. *Handbook of fundamentals*. SI edition.
- Bieber, H.P., 1975. Untersuchungen über die Wasserdampf- und Kohlendioxidbildung in einem einstreulosen Schweinemaststall. Diss. Berlin.
- Bresk, J. and Stolpe, B. 1985. Stallklimagestaltung. Tierphysiologische Grundlagen und Normative. Angewandte Tierhygiene Band 9. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
- Brouwer, E. 1965. Report of sub-committee on constants and factors. 3rd symposium on energy metabolism. *EAAP publ.* 11 (441-443), Troon, Scotland.
- Bruce, J.M. and Clark, J.J. 1979. Models of heat production and critical temperature for growing pigs. *Animal Production* 28, 353-369.
- Byron Bird, R., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. 1960. *Transport Phenomena*. Wiley international edition.
- CIGR (Commission International du Genie Rurale). 1984. Report of working group on climatization of animal houses, Section II (Farm Buildings). Scottish Farm Buildings Investigation Unit, Aberdeen.

- Curtis, St. E., 1972. Air environment and animal performance. *Journal of Animal Science* **35**, 628-634.
- DIN 18910, Klima in geschlossenen Ställen. 1974. Wasserdampf- und Wärmehaushalt im Winter, Lüftung, Beleuchtung. Beuth Verlag GmbH, Berlin und Köln.
- Elliot J.A. 1972. Instrumentation for measuring static pressure fluctuations within the atmospheric boundary layer. *Boundary-Layer Meteorology* **2**, 476-495.
- Groenestein, C.M. and van Ouwerkerk, E.N.J. 1990. Literatuuronderzoek naar de energiebalans van slachtkuikens. *IMAG Nota P507*.
- Hilliger, H.G. 1964. Der Kohlendioxidgehalt der Luft eines Rinderstalles. *Zbl. Veterinärmed. Reihe B* **11**, 617-632.
- Hilliger, H.G., 1966. Beitrag zur Entstehung von Gasen aus Tierstreu und Kotgrube in Hühnerställen. *Arch. Geflügelk.* **30**, 69-86.
- Hilliger, H.G. 1983. Kohlendioxid in der Stallluft. KTBL-Arbeitspapier 83.
- Klooster, C.E. van 't and Heitlager, B.P. 1994. Determination of minimum ventilation rate in pig houses with natural ventilation based on carbon dioxide balance. *J. Agric. Engng Res.* **57**, 279-290.
- Klooster, C.E. van 't *et al.* 1991. Meten van Klimaat in varkensstallen. Rapport werkgroep Meten van klimaat in varkensstallen. Proefverslag nummer P 1.68, Rosmalen, 68p.
- NEN-ISO 5167. 1980. Debietmeting van vloeistof- en gasstromen in leidingen door middel van meetschijven, tabulures en venturibuizen, NNI.
- NPR 2788. 1985. Luchtkwaliteit - Rook-, proces- en uitlaatgassen. Gravimetrische bepaling van de stofconcentratie en het stofdebiet, NNI.
- Ooster, A. van 't and Both, A.J. 1988. Towards a Better Understanding of Relations Between Building Design and Natural Ventilation in Livestock Buildings. *Proceedings of the third international livestock environment symposium*. Toronto, Canada. Published by ASAE, p8-21.
- Ouwerkerk, E.N.J. van and Aarnink, A.J.A. 1994. Gasproductie in vleesvarkensstallen. Model van bronsterkten bij de berekening van luchtsamenstelling en stalemissies. Een oriënterend onderzoek. *IMAG-DLO rapport 94-32*.
- Schneider, B. 1988. Computer gestützte kontinuierliche Erfassung der Wärme-, Wasserdampf- und Kohlendioxidproduktion in Nutztierställen. Dissertation, Institut für Tiermedizin und Tierhygiene mit Tierklinik der Universität Hohenheim.
- Sterrenburg, P. and van Ouwerkerk, E.N.J. 1986a. Rekenmodel betreffende de warmteproductie van rundvee (RUND). *IMAG-rapport 80*, Wageningen.
- Sterrenburg, P. and van Ouwerkerk, E.N.J. 1986b. Rekenmodel voor de bepaling van de thermische behaaglijkheidszone van varkens (BEZOVA). *IMAG-rapport 78*, Wageningen.
- Van Ouwerkerk, E.N.J (ed.). 1993. Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen. *Onderzoek inzake de mest- en ammoniakproblematiek in de veehouderij* **16**. DLO, Wageningen, pp. 178.

- Verstegen, M.W.A., Henken, A.M. and van der Hel, W. 1987. Influence of some environmental, animal and feeding factors on energy metabolism in growing pigs. In *Energy metabolism in farm animals* (eds. M.W.A. Verstegen and A.M. Henken). Martinus Nijhoff, Dordrecht, p70-86.
- Visscher, G.J.W. and Kornet, J.G. 1980. Meten met windsnelheidsmeters. *TFDL Bulletin 10*, Wageningen.
- Vos, J.J.C. de. 1991. Modelvorming van klimaatbeïnvloedende bronfuncties in rundveestallen. Uitbreiding van een dynamisch klimaatsimulatiemodel met dierlijke productiefuncties aangaande warmte, vocht en CO₂ en aanzetten tot verdere detaillering van de vochtbalans. Doctoraalscriptie Landbouwbedrijfsgebouwen, Vakgroep Agrotechniek & -fysica, LUW, Wageningen.
- Willems, J.J.H. and Harssema, H. 1993. Ammoniakemissie geitenstal (natuurlijke ventilatie), *Rapport IV-181*, Vakgroep Luchtkwaliteit Landbouwuniversiteit Wageningen.

4.2 Meetmethoden concentraties

In dit hoofdstuk worden de methoden behandeld die in aanmerking komen voor het meten van de gasvormige concentraties. In tabel 4.2.1 wordt een overzicht gegeven van de diverse meetmethoden en de gassen welke door deze methoden kunnen worden gemeten. Aan het einde van dit hoofdstuk wordt een samenvatting in tabellen gegeven van de eigenschappen van de diverse methoden.

Tabel 4.2.1 Overzicht van meetmethoden en te meten gassen

TECHNIEK/ COMPONENT	NH ₃	CH ₄	N ₂ O	HCN	H ₂ S	Geur
Colorimetrische bepaling					X	
Directe Chemische methoden	X		X		X	
Indirecte Chemische methoden	X					
Passieve Diffusie Metingen	X					
Denuders	X					
Elektrochemische cellen	X				X	
UV-DOAS	X					
FTIR	X	X	X	X	X	
Diode Lasers	X	X	X	X	X	
NDIR	X	X	X			
FAS	X	X	X	X	X	
Fotochemische Analyse					X	
Chemiluminescentie	X				X	
Fluorescentie	X				X	
Gaschromatographie	X	X	X		X	
Halfgeleider Sensoren	X					
Dynamische Olfactometrie						X

4.2.1 Colorimetrische bepaling

4.2.1.1 Beginsel

Een bepaling van waterstof sulfide door middel van de kleurmethode met methyleen blauw werd geëvalueerd en aanbevolen door verschillende onderzoekers (Jacobs, 1965; Bamesberger en Adams, 1969) en door verschillende instituten zoals het US National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, 1977). Deze methode is eveneens voorgesteld door de Internationale Organisatie voor Standaardisatie (ISO, 1978). Het Intersociety Committee of the American Public Health Association heeft gedetailleerde procedures gepubliceerd aangaande deze methode voor de bepaling van waterstof sulfide in zowel omgevingslucht als lucht van werkplekken (Intersociety Committee, 1977a). De aanwezigheid van mercaptanen, sulfides, stikstof dioxide, en zwaveldioxide kan een geringe interferentie van de meting veroorzaken. Instrumenten die zijn uitgerust met absorptiematerialen en /of een mogelijkheid tot het oxideren van het monster, zijn niet draagbaar. De methyleen blauw methode blijkt een adequate specificiteit te combineren met een goede nauw-

keurigheid en precisie, bij een extreme gevoeligheid. De methode kan handmatig gebruikt worden of worden gecombineerd met automatische monsterverzamelaars. In het laatste geval kunnen door gebruik te maken van continue bemonstering, waterstof sulfide concentraties van $0,003 \text{ g.m}^{-3}$ (0,002 ppm) worden gedetecteerd (Levaggi *et al.*, 1972).

In de methode beschreven door het Intersociety Comité wordt waterstof sulfide verzameld door een bekend volume lucht door een alkalische suspensie van cadmium hydroxide te leiden. Het sulfide vormt een neerslag van cadmium sulfide. Om oxidatie van het sulfide te voorkomen, dat snel plaatsvindt in waterige, alkalische oplossingen, wordt Arabinogalactan toegevoegd aan de cadmium hydroxide slurry om ontleding van het neerslag tegen te gaan. De hoeveelheid van het verzamelde sulfide wordt vervolgens bepaald door spectrofotometrische bepaling van de hoeveelheid methyleen blauw die geproduceerd wordt bij de reactie van het sulfide met een sterk zure oplossing van *N*²-*N*-dimethyl-*p*-phenyleen diamine en ijzer(II) chloride. De analyse is normaal gesproken uit te voeren binnen 24-26 uur na het nemen van het monster.

4.2.1.2 Toepassingsgebied

De methyleen blauw reactie is zeer specifiek voor sulfide bij de lage concentraties die vaak voorkomen in omgevingslucht. Sterke reducerende agens (bijvoorbeeld zwaveldioxide) verhinderen de kleurontwikkeling. Zelfs oplossingen die enkele microgrammen sulfide per milliliter bevatten, laten dit effect zien. Deze oplossingen moeten worden verdund om de inhibitie van de kleurontwikkeling tegen te gaan. Als zwaveldioxide van tevoren wordt geadsorbeerd en de zwavelconcentratie is groter dan $10 \text{ } \mu\text{g.ml}^{-1}$, dan is de kleurontwikkeling vertraagd. Bij concentraties van meer dan $40 \text{ } \mu\text{g.ml}^{-1}$ kan de invloed van deze interfererende stof tenietgedaan worden door toevoeging van 2-6 druppels (0,5 ml/drop) ijzer(II) chloride in plaats van een enkele druppel voor de kleurontwikkeling en het verhogen van de reactietijd tot 50 minuten. Aan de andere kant geeft stikstof dioxide een licht gele kleur met het sulfide reagens bij concentraties hoger dan $0,5 \text{ } \mu\text{g.ml}^{-1}$. Er treedt geen interferentie op als $0,57 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,3 ppm) stikstof dioxide door een mini-wasfles wordt geleid die een slurrie bevat van cadmium hydroxide -cadmium sulfide-arabinogalactan. Als waterstof sulfide en stikstof dioxide simultaan door een cadmium hydroxide -arabinogalactan slurrie worden geleid, dan worden lagere waarden verkregen voor de concentratie welke waarschijnlijk is toe te wijzen aan de oxidatie van het waterstof sulfide in de gasfase voordat het cadmium sulfide neerslag wordt gevormd.

Door gebruik te maken van permeatiebuisjes als bron voor waterstof sulfide, kan een relatieve standaard afwijking van 3,5% en een recovery van 80% worden bereikt. De allesomvattende fout in bemonstering en analyse veroorzaakt een relatieve standaardafwijking van 12,1%. Waterstof sulfide kan gemakkelijk worden vrijgemaakt uit een waterige oplossing als de pH beneden 7,0 wordt gebracht. Alkalische sulfide oplossingen zijn erg instabiel omdat het sulfide ion snel wordt geoxideerd bij blootstelling aan de lucht. Cadmium sulfide wordt

niet noemenswaardig geoxideerd, zelfs wanneer puur zuurstof in het donker door de suspensie wordt geleid. Als een wasfles met cadmium sulfide daarentegen wordt blootgesteld aan meer intense (laboratorium) lichtbronnen, dan kan onmiddellijke en variabele fotodecompositie plaatsvinden. Verliezen van 50 tot 90% sulfide werden regelmatig gerapporteerd door een aantal laboratoria. Zelfs de werking van het arabinogalactan dat de fotodecompositie tegengaat is niet voldoende. Het is nodig om te allen tijde de wasfles te beschermen tegen lichtinval. Dit wordt bewerkstelligd door gebruik te maken van wasflessen die aan de buitenkant zijn geverfd, of zijn ingepakt in aluminium folie.

Het Intersociety Comité (1977a) heeft het apparaat, de reagentia en de kalibratie methoden beschreven die gevolgd kunnen worden voor de analyse van monsters die zijn verzameld in mini wasflessen. De beschreven procedure is geschikt voor het meten van luchtmonsters met een H_2S concentratie tussen 0,0012 en 0,1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,0008 en 0,7 ppm). In deze range dient de kalibratie bij voorkeur te worden uitgevoerd met PTFE permeatie buisjes. Bij hogere concentraties die worden aangetroffen in werkruimten geeft het National Institute for Occupational Safety and Health de richtlijn dat de kalibratie uitgevoerd wordt met gasen uit commercieel verkrijgbare cilinders met waterstof sulfide in droge stikstof (NIOSH, 1977).

4.2.1.3 Karakteristieken

Deze methode is bedoeld voor de bepaling van waterstof sulfide concentraties in de range van 0,0012 tot 0,1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,0008 tot 0,07 ppm). Voor de analyse van monsters met een concentratie die groter is dan 0,08 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,05 ppm), kan de bemonsteringsperiode worden verkort, of kan het volume van de vloeistof worden verhoogd (hetzij voor of na het passeren van het monster). Goede resultaten werden verkregen met deze methode voor het meten van de concentratie waterstof sulfide in lucht die liggen in de range van 7,5 tot 75 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (5 tot 50 ppm). Deze methode is ook geschikt voor het meten van bronemissies. Zo kan bijvoorbeeld 100 ml cadmium sulfide arabinogalactan medium in Greenberg-Smith wasflessen en een bemonsteringsinterval van 5-min met succes worden toegepast.

4.2.2 Directe chemische bepalingmethode

4.2.2.1 Papieren strookjes

4.2.2.1.1 Beginsel

Papieren strookjes die zijn geïmpregneerd met loodacetaat worden veelvuldig gebruikt voor het meten van waterstof sulfide in het veld (Denmead, 1962; Thom en Douglas, 1976; Institute of Hygiene and Epidemiology, 1978). De bemonsterde lucht wordt door het strookje geleid en de mate van verkleuring van het strookje wordt vergeleken met die van een niet blootgesteld stuk van het materiaal.

4.2.2.1.2 Toepassingsgebied

Natusch *et al.* (1974) evalueerden verschillende methoden waar gebruik gemaakt werd van een papieren strookje en kwamen tot de conclusie dat strookjes die waren geïmpregneerd met zilvernitraat uiterst geschikt waren voor de bepaling van waterstof sulfide tot concentraties in de range van 0,0015 tot 75 mg.m⁻³ (0,001 tot 50 ppm). Bovendien verkondigden zij dat monitoring systemen die gebruik maken van zilver nitraat papier simpel, goedkoop, specifiek, draagbaar en gebruikt kunnen worden zonder verder menselijk handelen. Desalniettemin zijn systemen gebaseerd op zilvernitraat gevoelig voor fotodecompositie, waardoor hun toepasbaarheid in het veld te wensen overlaat.

Een verdere variant wordt beschreven door Gilardi en Manganelli (1963). Zij beschreven semi-kwantitatieve methoden voor de detectie van waterstof sulfide gebaseerd op loodacetaat behandelde papieren op tegels waarmee concentraties tot ongeveer 1 mg.m⁻³ (0,7 ppm) konden worden gemeten. Ook worden langdurig inzetbare, goedkope, snel reagerende detectiebuisen beschreven voor de detectie van waterstof sulfide die geschikt zijn voor toepassing in werkruimten met concentraties van 1 tot 84 mg.m⁻³ (0,7 tot 56 ppm) (Leichnitz, 1977).

Het US National Institute for Occupational Safety and Health heeft onderzoek verricht naar de kwaliteit en de reproduceerbaarheid van detectiebuisen van verschillende leveranciers in de Verenigde Staten en is tot de conclusie gekomen dat het mogelijk is om detectoren te krijgen die voldoen aan de kwaliteitsspecificaties van het instituut (Johnson, 1972). Detectiebuisen voor waterstof sulfide zijn gevoelig voor interferentie van andere sulfides, zwaveldioxide, en stikstof dioxide. Deze stoffen zorgen in het algemeen voor foutpositieve metingen.

4.2.2.1.3 Karakteristieken

Tallose kritieken op deze procedure zijn gerapporteerd en het is duidelijk dat de aanwezigheid van andere stoffen die lood sulfide kunnen oxideren kunnen leiden tot aanzienlijke fouten (Sanderson *et al.*, 1966). Verschillende modificaties van het basisprincipe werden door Siu *et al.* (1971) gesuggereerd om de fouten te minimaliseren en de gevoeligheid te verhogen. Hierbij maakten zij gebruik van kwikchloride in plaats van loodacetaat, zoals voorgesteld door Paré (1966).

4.2.2.2 Detectiebuisjes

4.2.2.2.1 Beginsel

De detectiebuisjes bestaan uit glazen buisje dat is voorzien van een schaalverdeling, gevuld met een chemisch inert drager materiaal. Aan het oppervlak van dit dragermateriaal treedt een chemische reactie op met stoffen in de lucht die door het buisje wordt getrokken. Deze

chemische reactie gaat gepaard met een kleurverandering. De lengte van de kleurverandering is een maat voor de concentratie van de gemeten substantie. Voor het meten van ammoniak biedt Dräger (1997) een op diffusie gebaseerd apparaat aan als aanvulling op de korte en lange termijn buisdetectors. Bij toepassing van het op diffusie gebaseerde apparaat kan het product van de concentratie en de blootstellingstijd (bv. in $\text{ppm}\cdot\text{h}^{-1}$) direct worden afgelezen, echter de laagste concentratie grens is $1,8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (2,5 ppm) en de bijbehorende variatiecoëfficiënt (20-25%) is hoger dan die van het lange termijn buisje.

4.2.2.2 Toepassingsgebied

Met detectiebuisjes (bv. Dräger, 1997) kunnen op een eenvoudige en gemakkelijke manier ammoniak concentraties tot $1,7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (2,5 ppm) worden gemeten. Ook kan met behulp van deze techniek waterstof sulfide (H_2S) worden gemeten. Het meetbereik hiervoor ligt tussen 0,1 ppm en 4%, met een onderscheidend vermogen ter grootte van 10% van de laagst gebruikte schaal en een herhaalbaarheid van 5 tot 10%. Voor het monstern op afstand kan een 5 tot 10 meter lange rubberen slang worden geplaatst tussen een pomp en het gas detectie buisje. De toepassing van deze techniek is het snel detecteren van hoge concentraties in stallen of binnen mestopslagen om te bepalen of er zich gevaarlijke situaties voordoen.

4.2.2.3 Gebruikscondities

Korte duur buisjes zijn ontworpen om ter plaatse metingen uit te voeren met een handpompje tussen 10 s en 15 min. Lange duur buisjes worden gebruikt bij een lage luchtsnelheid en een elektrisch pompje en geeft door verkleuring de gemiddelde concentratie aan gedurende de totale bemonsteringstijd die kan liggen tussen 2 en 8 uur. De buisjes hebben een uiterste houdbaarheidsdatum van 2 tot 3 jaar en moeten dientengevolge binnen deze periode worden gebruikt.

4.2.2.4 Karakteristieken

De resultaten van de metingen van de ammoniakconcentratie hebben een variatiecoëfficiënt van 10-15%. Dräger heeft echter onlangs een geautomatiseerd systeem geïntroduceerd van detectiebuisjes waarmee de concentratie kan worden gemeten met een twee keer zo lage variatiecoëfficiënt. Systematische fouten kunnen worden voorkomen door nauwgezet de aanbevolen handleiding te volgen. Met de ammoniak detectiebuisjes kunnen ook andere alkalische dampen worden gemeten zoals amines (Dräger, 1997). De kosten van de detectiebuisjes zijn mede door het gebruik hiervan voor grote aantallen metingen relatief hoog.

4.2.3 Indirecte chemische methoden

4.2.3.1 Beginsel

Ammoniakconcentraties in de lucht kunnen betrouwbaar worden gemeten door de lucht door een verdunde oplossing van een sterk zuur te leiden, gebruikmakend van Dreschel flesjes. De hoeveelheid geabsorbeerd zuur is maatgevend (Fehsenfeld, 1995). De ammoniak opgevangen in het zuur kan nadien worden vastgesteld door middel van een kleurreactie.

Analoog hieraan kunnen andere gassen zoals waterstof sulfide betrouwbaar worden gemeten door de lucht door een reactieve oplossing (bijvoorbeeld CaCl_2) te leiden, waarna het verschil in geleidbaarheid wordt gemeten. Andere meettechnieken voor het meten van waterstof sulfide zijn ampèremetrische systemen (Lawrence Berkeley Laboratory, 1976) en continue monitoring systemen die gebruik maken van de methyleen blauw methode (Levaggi *et al.*, 1972).

4.2.3.2 Toepassingsgebied

Het gebruik van zuur absorptie van ammoniak is een oude techniek die voornamelijk toegepast wordt om hoge concentraties te meten. De techniek wordt gebruikt bij onderzoek naar concentraties in stallen en mestopslagen en bij de bepaling van emissies direct na toediening van mest op het land.

De bepaling van de gemiddelde concentratie waterstof sulfide in de tijd volgens deze methode heeft weinig waarde als methode voor het meten van gevaarlijke concentraties gassen die voorkomen bij het mengen van mest in stallen (Patni en Clarke, 1990). De responstijd van de meting moet in deze gevallen kort zijn (5 seconden), om snelle veranderingen in de concentratie te kunnen detecteren.

4.2.3.3 Karakteristieken

Sommige buismaterialen absorberen ammoniak (bv. siliconen slang), waardoor deze materialen niet gebruikt kunnen worden om de te bemonsteren lucht aan te voeren naar de Dreschel flesjes. Het volume van de door het zuur geleide lucht moet worden gemeten bv. door kleine droge gasmeters, ook naar beneden, eventueel gecorrigeerd indien noodzakelijk voor enige afwijking van de atmosferedruk. Een alternatief is om de luchtstroom te regelen door deze aan te zuigen door gekalibreerde dunne openingen (Parkinson en Day, 1979).

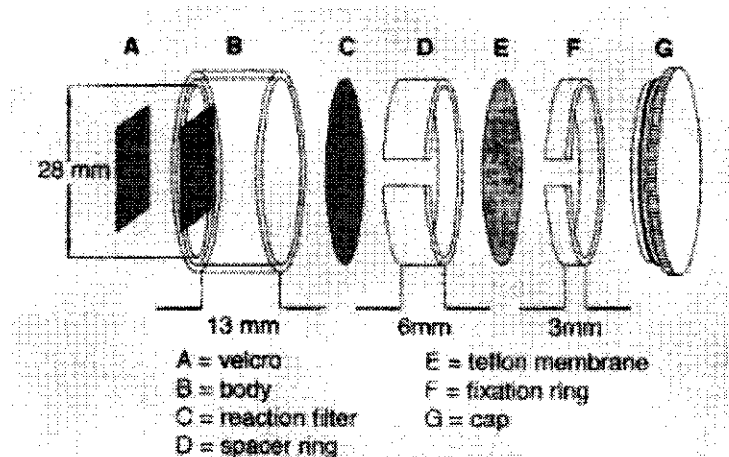
4.2.4 Passieve diffusie monsternemers

4.2.4.1 Beginsel

Door toepassing van membranen is het mogelijk om door middel van passieve diffusie gedurende langere tijd lucht te bemonsteren op voorkomende gassen. Deze systemen zijn ontworpen om een gas te meten met een bekende afhankelijkheid tussen de concentratie van het omgevingsgas en de tijd. Van de hoeveelheid opgevangen gas worden de blootstellingstijd, de algemene weerstandsfactor R_t en een gemiddelde concentratie van het omgevingsgas vastgesteld. Ammoniak wordt in het algemeen opgevangen in een zure omgeving. Het apparaat bestaat uit een gecoat buisje of een verzameling filters welke zijn geplaatst in een doos. De doos wordt afgeschermd van de directe invloed van luchturbulenties (bv. door de lengte van de buis of het membraan). Verschillende auteurs hebben deze apparaten beschreven (Willems en Hofschreuder, 1990; Adema *et al.*, 1991; Blatter *et al.*, 1992; Svensson en Ferm, 1993; Wyers *et al.*, 1996). De hoeveelheid gas verzameld in het actieve medium wordt na uitspoeling met demiwater bepaald door geschikte analytische techniek.

4.2.4.1.1 Willems badges

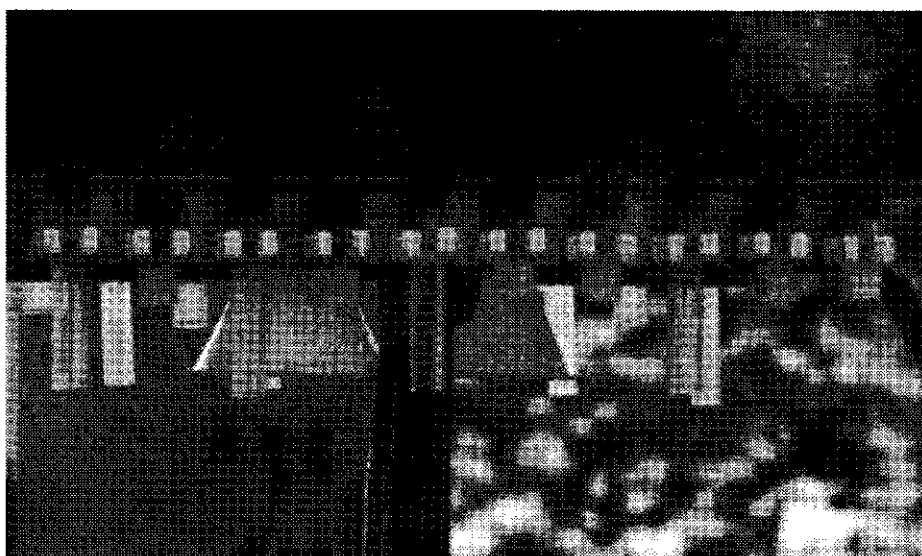
De diffusie apparaten bestaan uit een plastic cilinder en twee deksels, waarvan een met een geponst gat die samen zijn verbonden. Een met oxaalzuur geïmpregneerd filterpapier wordt tussen de ringen geplaatst (zie figuur 4.2.1). Het monsterapparaat wordt in een verzegelde capsule opgeborgen tot deze wordt blootgesteld. Bij de blootstelling wordt de ammoniak geabsorbeerd door het zuur en vastgehouden in het apparaat. De blootstellingstijd wordt afgestemd op de verwachte ammoniakconcentratie.



Figuur 4.2.1 Passieve diffunderende bemonsteringsapparaten voor het meten van ammoniak in lucht

4.2.4.1.2 Palm tubes

Het betreft een buisje met een filter en een membraan. De buisjes hebben een lengte van 71.2 mm met een diameter van 10.9 mm in diameter (Wyers *et al.*, 1996). Het reagens wordt aangebracht op een glasfiber filter (Gelman type A/E). De buisjes worden in een plastic cilindrische behuizing geplaatst, zoals beschreven door Hangartner (1991) om ze tegen interfererende weersinvloeden te beschermen. De Palm tubes worden op grote schaal in meetnetten voor het bemonsteren van de buitenlucht gebruikt door TNO, RIVM en ECN (zie figuur 4.2.2).



Figuur 4.2.2 Palm tubes

4.2.4.2 Toepassingsgebied

De toepassing van passieve diffusie monsternemers is eenvoudig, goedkoop, betrouwbaar en geschikt voor relatief lage ammoniakconcentraties in de lucht, alhoewel slechts de gemiddelde concentratie gedurende een lange bemonsteringstijd mogelijk is. De toepassing ligt dan ook bij het monitoren van buitenluchtconcentraties over langere perioden en de bepaling van concentraties in ventilatiekanalen.

4.2.4.3 Karakteristieken

De passieve bemonsteringsapparaten zijn goedkoop, klein, gemakkelijk mee te werken en hebben geen elektriciteit nodig. Willems en Harssema (1996) hebben gerapporteerd omtrent een systeem voor mechanische verplaatsing van zulke apparaten in een stal om een ruimtelijk gemiddelde concentratie te verkrijgen zonder versturende effecten van dieren.

Een nadeel van de op diffusie gebaseerde techniek is tijd die nodig is om een te meten hoeveelheid gas op te vangen. Bij lage ammoniak concentraties in $\mu\text{g m}^{-3}$ (ppb) is een blootstellingstijd van uren nodig. Afhankelijk van de vorm van het apparaat kunnen lage of hoge windsnelheden een probleem zijn (Willems en Hofschreuder, 1990). Dikwijls wordt gelijktijdig met de metingen een bekende ammoniakconcentratie meting uitgevoerd om de weerstandsfactor R , en om de nauwkeurigheid van de metingen vast te stellen (Willems en Hofschreuder, 1990; Svensson en Ferm, 1993; Duyzer *et al.*, 1998; Wyers *et al.*, 1996).

4.2.5 Denuders

4.2.5.1 Beginsel

In uitbreiding op de eerste experimenten met denuders voor de verwijdering van vluchtige verontreinigingen uit aerosolen werd de eerste toepassing van een denuder voor de bemonstering van atmosferische tracer gassen beschreven in 1979 door Ferm. Voor de bemonstering van ammoniak gebruikte hij Pyrex buisjes, 50 cm lang en 3 mm inwendige diameter, gecoat met oxaalzuur of fosforzuur. Ten behoeve van het verkrijgen van laminaire luchtstroom condities werd de eerste 15 cm van de denuder niet gecoat. Na bemonstering werden de denuders geëxtraheerd met een NaOH oplossing en geanalyseerd op NH_4^+ door icoonselectieve elektroden. De uitvoering van de denuders werd gecontroleerd als een functie van doorstroming en NH_3 concentratie. Beide coatings gedroegen zich als perfecte bezinklagen voor ammoniak bevonden en een gezamenlijke efficiëntie van 90% werd gevonden bij een stroom van $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. De bepalende diffusiecoëfficiënt in de lucht kwam overeen met de waarde vermeld in de literatuur.

De denuder in zijn meest elementaire vorm is een cilindrische buis gecoat met een reagens dat selectief een specifiek gas uit een luchtmengsel bemonstert. Dit concept is schematisch te zien in figuur 4.2.3. Lucht wordt gedurende een bepaalde tijd gezogen door de denuder en het monstervolume wordt gemeten door een gasmeter of berekend uit bemonsteringstijd en luchtstroom welke wordt geregeld door een kritische uitlaat. Na het bemonsteren wordt de coating van de denuder geëxtraheerd en wordt de samenstelling geanalyseerd. De coating van de denuder moet worden afgestemd op het zoeken van het gewenste gas, de omgevingstemperatuur van de stal en de relatieve vochtigheid en het compatibel zijn met de chemische analyse technieken voor het bepalen van de concentraties in het extract. De vergelijking die gehanteerd kan worden voor het beschrijven van diffusieverliezen van een gasmonster dat een denuder passeert onder laminaire stroom condities werd ontwikkeld door Gormley en Kennedy (1949):

$$\frac{C_{uit}}{C_{in}} = 0.819 \cdot \exp(-14.63 \cdot \delta) + 0.097 \cdot \exp(-89.2 \cdot \delta) + 0.019 \cdot \exp(-212 \cdot \delta) + \dots$$

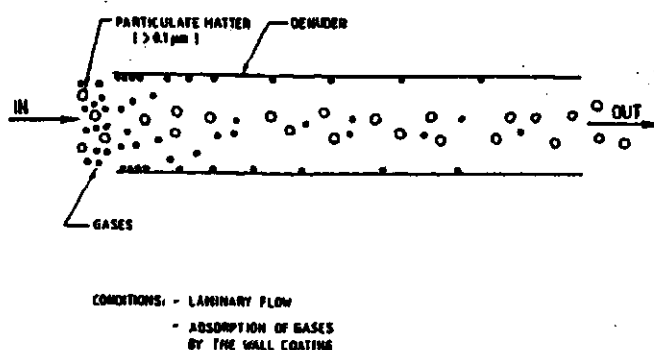
$$\text{met } \delta = \frac{\pi \cdot D_{dif} \cdot l}{4d}$$

Hier zijn C_0 en C respectievelijk de concentraties van het gas bij de ingang en bij de uitgang van de denuder ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), D_{diff} is de diffusiecoëfficiënt van de verzamelde lucht monsters ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), l is de lengte van de denuder (m), en d is de luchtdebiet ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). De vergelijking kan worden toegepast onder de aanname dat de wanden van de buis zich gedragen als een ideale bezinklaag voor het betreffende gas en dat de verzameling heeft plaatsgevonden onder laminaire condities, met een Reynolds getal onder 2100. Het Reynolds getal (Re) voor stroming door een ronde buis kan als volgt worden berekend:

$$\text{Re} = \frac{4d}{\pi \cdot \nu \cdot d_{\text{den}}}$$

Waar d = debiet van de lucht ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), ν de kinematische viscositeit van de lucht ($0.152\cdot 10^{-5} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ STP) en d_{den} de inwendige diameter van de buis is (m). Het laminaire stromingspatroon in een cilindrische buis wordt verkregen nadat het gas een zekere afstand l heeft afgelegd, de zogenaamde egaliserende zone. Het voorste gedeelte van de denuder wordt daarom in het algemeen niet voorzien van een coating. De lengte van de egaliserende zone kan als volgt worden berekend:

$$l = 0.07 \cdot \text{Re} \cdot d_{\text{den}}$$



Figuur 4.2.3 Het principe van het denuder systeem

Met een ringvormige denuder kunnen veel grotere hoeveelheden lucht per tijdseenheid worden verwerkt. De vergelijking die de efficiëntie van de adsorptie van een gas naar de coating van een ringvormige denuder beschrijft werd empirisch bepaald door Possanzini *et al.* (1983):

$$\frac{C_{\text{uit}}}{C_{\text{in}}} = 0.819 \cdot \exp(-22.53 \cdot \delta)$$

$$\text{met } \delta = \frac{\pi \cdot D_{\text{diff}} \cdot l}{4d} \cdot \left(\frac{d_1 + d_2}{d_2 - d_1} \right)$$

waar d_1 en d_2 respectievelijk de buitenste diameter van de binnenste buis en de binnenste diameter van de buitenste buis zijn.

4.2.5.2 Toepassingsgebied

Denuder systemen bieden de mogelijkheid reactieve componenten te meten en onderscheid te maken tussen gassen en deeltje of aërosolen die moeilijk met andere methoden te meten zijn. Denuders zijn in staat om nauwkeurig zeer lage concentraties ammoniak te meten. De combinatie van denuders met filters of andere methoden om de deeltjes te vangen (stoominjectie) maakt het mogelijk om tegelijkertijd ook de concentraties in deeltjes te meten. Denuders worden voornamelijk toegepast in onderzoek naar buitenluchtconcentraties of bij metingen aan de lijzijde van stallen, opslagen of veldemissies om emissies vast te stellen. Er bestaan verschillende soorten denuders (Wyers *et al.*, 1993; Erisman *et al.*, 2001):

- Denuder-filterpack combinaties
- Annulaire denuder systemen
- Thermodenuder
- Natte denuder (continu en batchgewijs)

Al deze methoden zijn in principe in staat om meerdere gassen (HNO_3 , HNO_2 , NH_3 , NO_2 , SO_2 , HCl , en organische elementen) en concentraties in deeltjes (NH_4 , NO_3 , SO_4 en Cl) te meten, maar kunnen ook voor ammoniak alleen worden toegepast.

4.2.5.3 Denuder-filterpack combinatie

4.2.5.3.1 Gebruikscondities

Neerslag van enig materiaal in een denuder moet worden voorkomen. Aangenomen dat de stroom in de denuder precies laminair is, dan kunnen deeltjes verliezen optreden door diffusie of door neerslag tengevolge van de zwaartekracht. Verliezen door diffusie zijn belangrijk bij deeltjes met een kleine diameter ($<0,1 \mu\text{m}$). Verliezen door sedimentatie worden significant voor grove deeltjes ($>1 \mu\text{m}$). Sedimentatie van grove deeltjes kan worden voorkomen door een denuder verticaal te positioneren of door de luchtstroom aan te passen. Als alternatief kan een afscheider zoals een cycloon of een slagapparaat kan worden gebruikt om grote deeltjes uit de luchtstroom te verwijderen. Omdat de denuder systemen algemeen worden toegepast om reactieve, polaire verbindingen (HNO_3 , HNO_2 , NH_3 , H_2O_2 , HCl , HF) kunnen gemakkelijk verliezen in het inlaat systeem ontstaan, speciaal als een voorscheider wordt gebruikt, omdat deze elementen op bijna elk oppervlak hechten. De verliezen zullen afhangen van monster stroom. Cilindrische denuder systemen die bemonsteren bij stromen variëren van $0,4$ tot $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ zijn meer gevoelig voor inlaatverliezen dan bijvoorbeeld voor ringvormige apparaten met bemonsteringscapaciteit van 5 - $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Om deze verliezen te berekenen kan de inlaat ook worden afgetapt en geanalyseerd. Echter bepaalde stoffen zullen zich ook afzetten bij de inlaat als gevolg van de turbu-

lente luchtstroom. Verliezen van vluchtige elementen op glas of met PTFE gecoat glas worden geaccepteerd bij een bemonsteringscapaciteit van $10\text{-}20\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ en bij bemonsteringsperioden van 1 tot 24 uur.

Bemonsteringsperioden bij atmosferische monitoring zijn afhankelijk van de concentraties in de lucht. Hier dient van tevoren een inschatting van gemaakt te worden om verzadiging te voorkomen. Bemonsteringsperioden zijn afhankelijk van verschillende factoren en kunnen verschillen per component. Als diffusie technieken gebaseerd op het denuder meetprincipe worden gebruikt voor het monitoren van vervuulende stoffen, dan moet er met de volgende factoren rekening worden gehouden:

1. Concentratie van de vervuulende stof in de lucht
2. Gevoeligheidsanalyse van de analysemethode
3. Monitor strategie

4.2.5.3.2 Karakteristieken

De bemonsteringsperiode van een op diffusie gebaseerde techniek is over het algemeen relatief lang (1 – 24 uur). Twee denuders in serie geplaatst kunnen worden gebruikt om de concentraties van meerdere gassen te bepalen die bij gebruik van een en dezelfde buis met elkaar zouden interfereren. De twee buizen zijn verschillend gecoat om de verschillende gassen te adsorberen. Omdat bijvoorbeeld de wanden van de eerste denuder als een ideale bezinklaag voor gas A fungeren, zal dit gas hoofdzakelijk in de eerste buis worden afgevangen. Gassen zullen verdeeld worden volgens een quasi gelijkmatige manier tussen de twee denuders. Als gevolg van zijn lage reactiviteit ten opzichte van de coating aan de wand, zal de denuder zich gedragen als een chromatografische kolom. Door de hoeveelheid van C verzameld in de tweede denuder in mindering brengen op de hoeveelheid C in de eerste denuder, kunnen we de hoeveelheid van C zien als een resultaat van de reactie tussen A met de coating van de wand van de eerste denuder.

Ferm gaf voor adsorptie van NH_3 de voorkeur aan oxaalzuur als coating reagens boven de toepassing van fosforzuur dat een laag vloeipunt heeft. Echter het nadeel van een oxaalzuur coating is dat met name bij hogere temperaturen een fractie verloren kan gaan door sublimatie, samen met de chemisch geabsorbeerde ammoniak. Andere zure coating materialen zoals fosforigzuur of citroenzuur worden ook gebruikt als coatingmateriaal voor denuders voor het meten van ammoniak. Extreme voorzichtigheid is geboden om vervuiling van de denuders met NH_3 uit de omgeving te voorkomen. Deze vervuiling kan optreden zowel voor als na de blootstelling van de denuder aan de te bemonsteren gassen. Ten behoeve van de bemonstering van zure gassen zoals HNO_3 , HCl , SO_2 en HNO_2 , wordt een neutrale of alkalisch reagens (NaCl , Na_2CO_3 , NaF) gebruikt als denuder coating. Ferm (1986) testte een natrium carbonaat denuder voor de monitoring van atmosferische salpeterig zuur. De denuder wordt een paar graden boven de omgevingstemperatuur verhit in

een oven om het oplossen van de coating te voorkomen. Dit kan optreden onder bijvoorbeeld mistige omstandigheden. Eatough *et al.* (1985) noteerden een geringe afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt voor HNO_3 met de relatieve vochtigheid tengevolge van de vorming van het hydraat $\text{HNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dit geeft aan dat voor sommige gassen (HNO_3 , NH_3) de verzamel coëfficiënt een functie van het atmosferische watergehalte zal zijn.

Met name nitraten en ammonium zouten kunnen interfereren met de bemonstering van ammoniak en salpeterzuur door denuders. Meetfouten kunnen worden veroorzaakt door afzetting van deeltjes op de coating, alsmede door dissociatie van deeltjes door verschuiving van vast-gas faseovergangen die worden geïnduceerd door de snelle verwijdering van gasvormige componenten in de denuder. Verschillende studies hebben aangetoond dat de storende werking van materie uit deeltjes te verwaarlozen is als de denuders in een verticale positie worden gebruikt.

Het bemonsteren van spoorgassen in de atmosfeer door middel van denuders bleek een belangrijke verbetering te zijn vergeleken met de toepassing van filter technieken en mechanische verwijderingstechnieken welke vaak gepaard gaan met meetfouten veroorzaakt door de bemonstering. Mechanische verwijderingstechnieken maken geen onderscheid tussen het te meten gas en de vervuilende deeltjes. Bij het gebruik van filters kunnen reacties tussen het gas en de deeltjes op het filter of de vervluchtiging van de deeltjes zorgen voor meetfouten.

Cilindervormige denuders zijn selectief, goedkoop, en gemakkelijk toe te passen in het veld. Echter het aanbrengen van de coating en de extractieprocedure vergen veel tijd (risico van vervuiling van het monster). Bovendien moeten de analyses off-line worden uitgevoerd. Door Bos (1980) werd een poging gedaan om een cilindrische denuder voor de analyse van NH_3 te automatiseren. Zijn ammonia monitor maakte gebruik van automatische coating, extractie en colorimetrische bepaling. Het voornaamste nadeel van het gebruik van denuders is echter de lage doorstroomsnelheid (0.5 tot 3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), waardoor lange monstertijden nodig zijn die kunnen leiden tot adsorptie verliezen bij de inlaat van het systeem.

4.2.5.4 Annulaire denuder systemen

4.2.5.4.1 Beginsel

Een zogenaamd nat annulair denuder systeem voor het gelijktijdig bemonsteren van NH_3 , HNO_3 , HNO_2 , HCl , SO_2 en H_2O_2 in omgevingslucht werd ontwikkeld door Keuken *et al.* (1988). De gassen werden verzameld door adsorptie in oplossingen die waren geplaatst in de annulaire ruimten van de denuder buizen (zie figuur 4.2.4). Gedurende de bemonstering werden de denuders gedraaid om hun lengtes om de volledige wand van de annulaire ruimte te bevochtigen met de adsorptievloeistof. De oplossing met het reactieproduct met de te onderzoeken verbinding werd automatisch verwijderd uit de annulaire ruimte en afgevoerd naar een verzamelcarrousel, waar de vloeistof werd bewaard tot de analyse werd

uitgevoerd. Vervolgens werd een nieuwe hoeveelheid verse adsorptievloeistof in de denuder gebracht, waarna een nieuwe bemonsteringscyclus werd gestart. Er werd gewoonlijk gewerkt met cycli van 30 minuten.

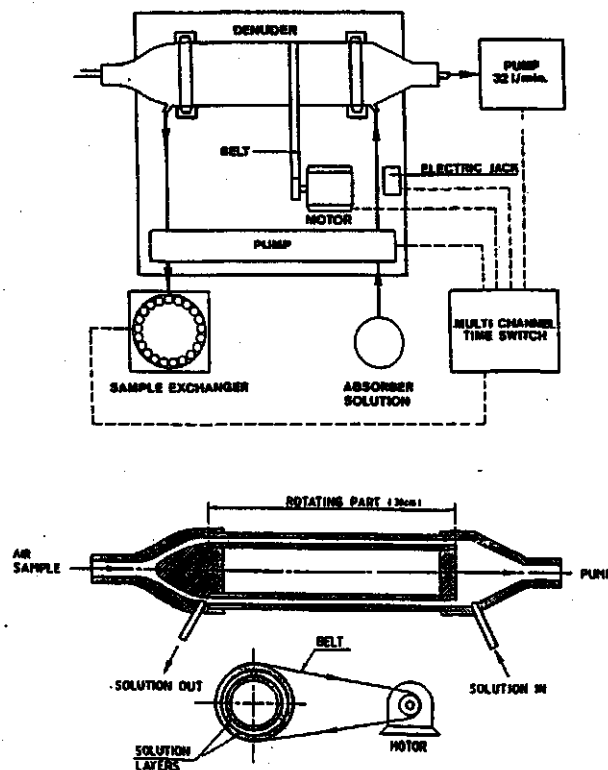
4.2.5.4.2 Toepassingsgebied

In principe combineren annulaire denuder systemen de voordelen van cilindrische denuders met de voordelen die gepaard gaan met het nemen van grotere luchtmonsters. Organische stoffen en H_2O_2 zijn veelal in zeer lage concentratie aanwezig in lucht, waardoor deze stoffen alleen gemeten kunnen worden met hoogvolume denuder systemen. Vanwege de hoge monsternamenfrequentie kan een annulaire denuder beter worden aangepast voor toepassing in monitoring netwerken en in studies die, bijvoorbeeld zijn toegespitst op het meten van droge depositie.

Vergelijking met andere methoden laat zien dat het bemonsteren van organische zuren door middel van denuder systemen te prefereren is boven andere methoden (Kenne *et al.*, 1989). In een ander vergelijkend experiment werd een aantal zure componenten gemeten met behulp van annulaire denuders, denuder systemen op basis van verschilmetingen en een tuneable diode laser absorption spectrometer (TDLAS). Het bleek dat de resultaten van de annulaire denuder systemen overeenkwamen met de andere onderzochte methoden. Uit een vergelijking tussen annulaire denuders en verschilmetingen gebruik makend van optische absorptie spectroscopie beschreven door Appel *et al.* (1990), bleek dat ook salpeterig zuur goed kon worden gemeten. Wiebe *et al.* (1990) maakten melding van een vergelijkende ammonia meting waarbij zij tot de conclusie kwamen dat er zowel een redelijke overeenkomst was tussen de resultaten verkregen met annulaire en cilindrische denuders, als tussen die van annulaire denuders en Fourier getransformeerde infrarood spectrometers.

4.2.5.4.3 Gebruikscondities

Deze methode kan worden gebruikt voor het gelijktijdig verzamelen van verontreinigingen als de reactie / adsorptie producten in de vloeistoflaag stabiel zijn (Keuken *et al.*, 1988). De natte annulaire denuder systemen zijn uitgebreid met een on-line detectiesysteem voor ammonia dat is gebaseerd op de toepassing van een poreus membraan en de detectie van de geleidbaarheid. Hierdoor werd een volledig geautomatiseerd systeem verkregen voor het monitoren van ammonia waarbij het compacte ontwerp werd behouden.



Figuur 4.2.4 Schematische voorstelling van de roterende, natte annulaire denuder voor het simultaan bemonsteren van verschillende gasvormige verontreinigingen (Keuken *et al.*, 1988)

4.2.5.5 Thermodenuders

4.2.5.5.1 Beginsel

Lucht kan ook worden verontreinigd door deeltjes. Door verhitting van een deel van de denuder kunnen dergelijke verontreinigingen worden verdampt, waarna de verontreiniging door diffusie de wand van de denuder bereikt waar selectieve verwijdering van de verontreiniging plaatsvindt als het oppervlak van de denuder wanden zich gedraagt als een perfecte bezinklaag voor de verontreiniging. Het principe kan worden uitgebreid voor het invangen van componenten met verschillende verdampingskarakteristieken en / of dissociatie temperaturen die uit deeltjes kunnen komen. Om dergelijke onderscheidingen te kunnen maken kunnen verschillende zones, ieder met een eigen temperatuur, worden gecreëerd voor het invangen van deze componenten. Elke zone wordt gehouden op een temperatuur voor de verdamping (of dissociatie) van een gegeven verontreiniging.

De eerste generatie thermische denuder systemen betrof de toepassing van verwarmde denuder buizen waarbinnen specifieke aerosolen verdampt en / of ontleedt werden en

waar de vrijkomende gassen en dampen werden ingevangen in de coating. Deze denuders werden op dezelfde manier gewassen als conventionele cilindrische en annulaire apparaten. In verdere ontwerpen werden de verzamelde stoffen thermisch gedesorbeerd, om vervolgens te worden gedetecteerd door een on-line analyseapparaat. In sommige gevallen werd de desorptie stap gevolgd door conversie van de vrijkomende componenten naar gemakkelijk te detecteren componenten. De coating van deze denuders werd continu geregenereerd bij elke verhittingsstap, waardoor de arbeidsintensieve coatingprocedure en extractieprocedure werden vermeden. De thermische denuder kan eenvoudig worden geautomatiseerd en is, in principe, uitermate geschikt voor toepassing in gecomputeriseerde monitoring netwerken.

De V_2O_5 annulaire denuder bestaat uit twee concentrische kwarts buizen. De binnenste buis loopt taps om turbulentie bij de in- en uitgang van de buis te voorkomen. Een annulaire ruimte van 1,5 mm wordt verkregen door toepassing van een binnenbuis met een uitwendige diameter van 25 mm en een buitenbuis met een interne diameter van 28 mm. Deze buizen worden aan elkaar vast gemaakt met behulp van drie kwarts verbindingen aan de ingang en aan de uitgang van de buis. De annulaire ruimte wordt voorzien van een coating over een lengte van 25 cm door de buis eerst te spoelen met een suspensie van V_2O_5 in water (50 g.l^{-1}), waarna hij wordt gedroogd onder vacuüm bij 70°C . De ingang van de denuder wordt gedoopt in een basische oplossing van 0,1 M NaOH om adsorptie van ammonia te voorkomen.

Weerstandsdraad met een weerstand van $3,6 \Omega.\text{m}^{-1}$ wordt gedraaid rond een kwarts buis met een lengte van 40 cm, een interne diameter van 36 mm en een uitwendige diameter van 40 mm. De afstand tussen de windingen is 4 mm. Rond deze buis wordt een isolerende laag Fiberfax (0,5 mm) gewikkeld. Het geheel wordt beschermd door een buitenbuis gemaakt van kwarts. Bij 220 V wordt een oventemperatuur van 700°C gemeten met een PT 100 thermometer. De oven wordt rondgedraaid door middel van een 24 V elektromotor (60 rpm) en wordt gepositioneerd door *turnover switches*.

Het leidingwerk bestaat uit hoge dichtheid polyethyleen (HDPE) buizen met een interne diameter van 6 mm. De kleppen zijn eveneens van HDPE. Deze worden elektrisch aangestuurd met een 24 V signaal. De kalibratie klep is een Flair-Fit pneumatische klep die wordt aangestuurd door een drie-weg elektrische klep (24 V). De kalibratie lus is een polyetheen buis met een volume van 30 μl . Lucht wordt aangezogen door een pomp en het debiet wordt beperkt door een gedefinieerde opening. NO_x wordt bepaald door middel van een chemieluminescentie monitor bij een gasdebiet van 25 ml.min^{-1} . Het in bedrijf stellen van de pomp, de oven, de bemonsteringskleppen en de kalibratie klep wordt geregeld door een multi-kanaals tijdschakelaar. Het signaal van de NO_x monitor wordt geregistreerd en geïntegreerd door een recorder.

Procedure

Lucht wordt bemonsterd met een debiet van $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. De bemonsteringsperiode ligt tussen 10 en 20 minuten, afhankelijk van het benodigde detectiebereik. Nadat de bemonsteringsperiode is beëindigd, wordt de pomp gestopt en wordt de oven verhit tot $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in ongeveer 10 minuten. Vervolgens wordt de oven over de denuder geschoven met een snelheid van $25 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. De oven wordt halverwege de denuder (positie 1) stilgehouden voor een periode van 5 minuten, waarna de verschuiving van de oven wordt hervat. Als de ingang van de denuder is bereikt na 1 minuut (positie 2), wordt de oven wederom stilgehouden voor een periode van 5 minuten.

In de laatste 10 cm van de denuder worden alleen gasvormige stikstofhoudende verontreinigingen verzameld en thermisch gedesorbeerd, in positie 1 van de oven. In de eerste 15 cm van de denuder worden ammoniak en gasvormige, stikstof bevattende verontreinigingen bemonsterd en thermisch gedesorbeerd, in positie 2. Het verzamelde NH_3 en verontreinigingen worden thermisch omgezet naar NO_x dat wordt getransporteerd naar de NO_x monitor via de doorstromende lucht ($25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Er worden twee pieken waargenomen in de signalen van de NO_x monitor die corresponderen met positie 1 en 2 van de oven. Uit de verschillen in de response van de NO_x monitor tussen deze twee posities van de oven wordt de concentratie NH_3 bepaald. Na verwijdering van de oven wordt de denuder 20 minuten aan de lucht afgekoeld tot omgevingstemperatuur. De totale tijd benodigd voor bemonstering, analyse en afkoeling van de denuder is ongeveer 50 minuten.

De berekening van de NH_3 concentratie in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ gaat met onderstaande formule:

$$C_{\text{NH}_3} = K_s \cdot (\text{Int}_{\text{NH}_3} \cdot q \cdot M_{\text{NH}_3}) / (\text{Int}_{\text{NO}} \cdot d \cdot t \cdot M_{\text{NO}})$$

Hierin is K_s de conversie efficiency van NH_3 naar NO_x (sampler constante), Int_{NH_3} en Int_{NO} zijn respectievelijk de integratie waarden van een te onderzoeken lucht (verschillen in NO_x response in positie 1 en 2 van de oven) en een kalibratie monster, M_{NH_3} is het molgewicht van NH_3 , M_{NO} is het molgewicht van NO , q is het gewicht van NO in μg dat wordt geïntroduceerd vanuit de sample loop via de kalibratie klep, d is het bemonsteringsdebiet in $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, en t is de bemonsteringstijd in minuten.

4.2.5.5.2 Toepassingsgebied

Thermische denuder systemen werden gebruikt voor het meten van stoffen die aanwezig zijn in de matrix van deeltjes. Deze stoffen kunnen worden vrijgemaakt door verdamping bij verhoogde temperatuur. Thermodenuders werden gebruikt voor het continue meten van NH_3 en HNO_3 en de deeltjes NH_4 en NO_3 . Op dit moment wordt deze techniek bijna niet meer gebruikt omdat de natte denuder als alternatief voor continue nauwkeurige metingen veel geschikter is gebleken (zie hoofdstuk 4.2.5.6)

voerd naar een detectiecel voor on-line analyse. Op deze manier is een ononderbroken monitoring van verontreinigingen in lucht mogelijk.

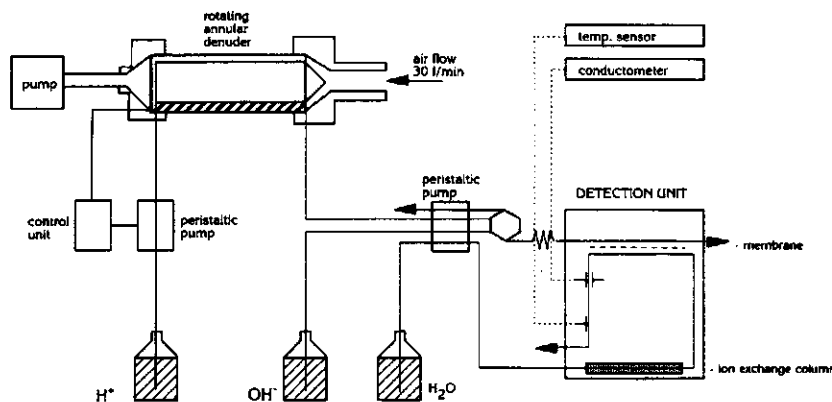
Continuous flow denuders voor de detectie van ammoniak zijn ontwikkeld door ECN. Denuders van het type AMANDA en zijn opvolger AMOR worden toegepast door RIVM in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). Het werkingsprincipe van deze instrumenten is geïllustreerd in de onderstaande figuur. Omgevingslucht wordt door een annulaire denuder gepompt met een debiet van $30 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. De denuder wordt over zijn lengteas gerotereerd met een snelheid van 30 rotaties per minuut. Ammoniak wordt verzameld in 9 ml NaHSO_4 oplossing van 3,6 mM die verdeeld is over de wanden van de annulaire ruimte. De absorptievloeistof wordt in tegenstroom met de luchtstroom continu in en uit de denuder gepompt met behulp van twee peristaltische pompen. De weerstand van de absorbeer-vloeistof wordt continu gemeten met twee Pt elektrodes. De verkregen waarde wordt gebruikt voor het aansturen van de ingaande stroom absorptievloeistof. Hierdoor wordt er een constant niveau gegarandeerd omdat er wordt gecompenseerd voor verdamping van de vloeistof.

De oplossing wordt uit de denuder gepompt met een vaste (maar wel regelbare) snelheid van 0.5 tot $4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Deze uittredende stroom wordt in een mengkamer / bellenvanger gemengd met 0,5 M NaOH oplossing (toediensnelheid $0.08 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) welke 60 ppb NH_4^+ bevat. Hierdoor treedt er een verschuiving op van het $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ evenwicht richting NH_3 welke wordt gescheiden van de oplossing door diffusie door een semi-permeabel membraan. Ongeveer 30% van de ammoniak diffundeert door het membraan, waarna dit gas wordt opgelost in een stroom dubbel gedemineraliseerd water (debiet $0.08 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), waaruit alle carbonaat is verwijderd door het te leiden over een ionenwisselaar. De concentratie ammonium in de waterstroom wordt conductometrisch bepaald en vergeleken met de geleidbaarheid van kalibratie standaarden.

Verdere ontwikkelingen op het gebied van de detectie van vloeistoffen uit natte denuder systemen worden vermeld door Khlystov *et al.* (1995), Slanina *et al.* (2001), Erisman *et al.* (2001). Zij beschreven een natte denuder die gecombineerd werd met een ion-chromatograaf die continu de concentratie van verschillende gassen in de atmosfeer kan bepalen (HNO_2 , HNO_3 , HCl en SO_2). Verder is dit systeem modulair uit te breiden met een stoomverwijderingstechniek waardoor ook continu de concentraties in deeltjes kunnen worden gemeten (NH_4 , NO_3 , SO_4 en Cl).

4.2.5.6.2 Toepassingsgebied

Natte denuders worden gebruikt voor het continu meten van lage concentraties ammoniak in de atmosfeer. Zij zijn daarom uitermate geschikt voor het monitoren van de concentratie ammoniak in lucht in meetnetten, voor het uitvoeren van chemisch onderzoek van lucht en voor het bepalen van emissies van diverse bronnen en de variatie daarin.



Figuur 4.2.7 Weergave van het continue AMANDA denuder systeem voor ammoniak metingen

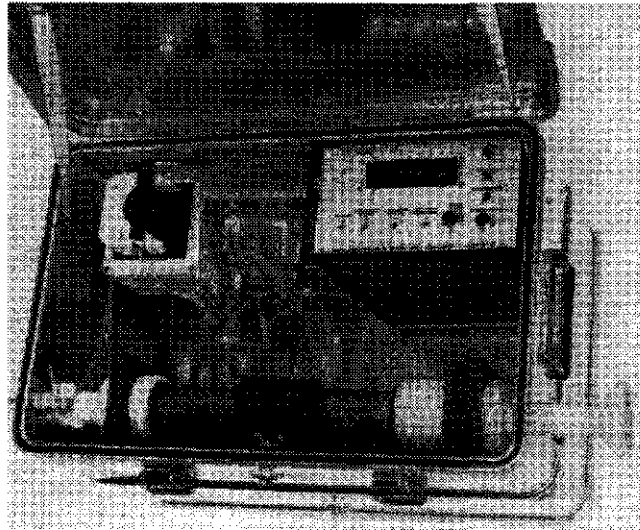
4.2.5.6.4 Kalibratie

De detector wordt gekalibreerd met oplossingen die respectievelijk 0, 50 en 500 ppb (0, 35 en 350 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) NH_4^+ bevatten. De uitslag van de detector is een functie van de wortel van de ammoniak concentratie in de absorbeervloeistof. Afwijkingen van dit verband bij lage concentraties worden veroorzaakt door een afname in de hydronium concentratie welke een hogere specifieke geleidbaarheid heeft dan het ammonium ion. Dit effect kan worden tegengegaan door toevoeging van een 60 ppb achtergrond NH_4^+ concentratie aan de absorptievloeistof.

Het instrument heeft een compacte bouw en is volledig geautomatiseerd. In figuur 4.2.8 is een foto van een continuous flow denuder weergegeven die in het veld wordt gebruikt. Het meten van de ammoniak concentratie in omgevingslucht met dit apparaat is zeer selectief. Alle vluchtige amines worden gedetecteerd met een efficiëntie die afhankelijk is van de specifieke geleidbaarheid van deze deeltjes. Toch worden vluchtige amines slechts met mate gedetecteerd, zelfs in de directe omgeving van stallen en veevoerders, omdat de gevoeligheid van het apparaat voor ammoniak meer dan 100 keer zo hoog is (Hutchinson *et al.*, 1982).

De detectielimiet van de continuous flow denuder, welke wordt gedefinieerd als 3 keer de standaard deviatie van de resultaten van zuivere lucht metingen (gemiddelde van 30 minuten), is 6 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ NH_3 . De responstijd van het systeem werd onderzocht door Wyers *et al.* (1993) door alternerend zuivere lucht en een testgas mengsel van 3,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NH_3 aan te bieden aan een denuder die werd bedreven met een absorbeervloeistof debiet van 3,5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Na een periode van 3,5 minuten bleek het instrument 90% van de eindwaarde behorende bij het aangeboden concentratieniveau bereikt te hebben. Hierbij werd een dode tijd van 2 minuten in acht genomen welke nodig is voor de stroming van de absorbeer-

vloeistof door de denuder naar de gasdiffusie / geleidbaarheidsmeter. Hieruit volgt dat het instrument concentratiewisselingen in ammonia kan volgen met een snelheid van 1 meting per 1,5 minuut. Deze responstijd kan gemakkelijk worden verlaagd ten koste van de gevoeligheid, door de debieten van zowel de absorbeervloeistof als het gedemineraliseerde water te verhogen of door een gemixte tank in het systeem op te nemen.



Figuur 4.2.8 Foto van een continuous flow denuder. De afmeting van de aluminium doos zijn 60x39x32 cm

4.2.6 Elektrochemische cellen

4.2.6.1 Beginsel

Een elektrochemische cel heeft twee of drie elektroden in een elektrolyt. De elektrolyt bestaat uit een combinatie van elektrochemisch reactieve componenten. Ammoniak uit de lucht passeert een membraan om op te worden genomen in de elektrolyt vloeistof van de elektrochemische cel zodat een elektrochemische reactie kan optreden. De resulterende elektrische potentiaal of de stroom bij gelijkblijvende potentiaal wordt gemeten en gecorrigeerd aan de ammoniak concentratie. De snelheid van transport van de ammoniak naar de elektrolyt oplossing is nagenoeg een lineaire functie van de ammoniak concentratie in de lucht (Bohem, 1983).

4.2.6.2 Toepassingsgebied

Dit type sensoren wordt veelvuldig gebruikt als monitor systeem voor giftige gassen gekoppeld aan een alarmeringssysteem, omdat dit type sensoren snel reageert bij veranderingen in de concentratie.

4.2.6.3 Karakteristieken

Elektrochemische cellen voor het meten van waterstof sulfide (H_2S) zijn gemakkelijk in het gebruik, en hebben soms een werkgebied van 1 tot 1000 ppm met een onderscheidend vermogen van 1 ppm. De herhaalbaarheid waarmee metingen kunnen worden uitgevoerd ligt veelal rond de 2% waarbij het laatste cijfer 2-maal dient te worden afgelezen. Een cel zal na enkele jaren zijn werking verliezen, waardoor deze elke 6 maanden geijkt dient te worden. Het is mogelijk om het meetinstrument uit te rusten met een adapter voor het gasdebiet, een gasbuis en een luchtpomp, waardoor het mogelijk is om hoge concentraties te meten zonder dat de gezondheid van de monsternemer in gevaar komt.

Het reguliere meetbereik voor ammoniak metingen met behulp van elektrochemische cellen begint bij ongeveer $3,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (5 ppm). Interferentie van de meting treedt op door andere gassen die ook kunnen ioniseren in de elektrolyt oplossing nadat ze door het membraan zijn gediffundeerd (bijvoorbeeld amines). Bij een lange blootstelling van dit meetapparaat aan ammoniakrijke lucht treedt er een verandering op in de meetgevoeligheid (Scholtens, 1993). De kosten voor deze meetapparatuur zijn gemiddeld.

4.2.7 Differentiële optische absorptie spectroscopie (DOAS)

4.2.7.1 Beginsel

DOAS systemen zijn gebaseerd op het meten van de intensiteit van de absorptiebanden in het ultraviolette tot zichtbaar licht spectrum (range circa 200 tot 600 nm) welke karakteristiek zijn voor een gegeven verontreiniging. Door deze meting kan de concentratie van de component in het lichtpad worden afgeleid uit de verschilmeting in absorptie en de specifieke absorptiecoëfficiënt. De gebruikte lichtbron kan een hoge druk Xenon lamp zijn, een gloeiende kwarts jodide lamp, of een laser systeem. De lichtbron wordt op een afstand van een paar honderd tot duizend meter van de detector gebracht, afhankelijk van het type verontreiniging en de concentratie van deze stof in de lucht. De lichtstraal die een specifiek deel van de lucht doorkruist, wordt opgevangen met behulp van een telescoop volgens het principe van Newton welke het licht focusseert op de ingangsspleet van de spectrograaf (Platt en Perner, 1980). Een rooster verstrooit het licht in verschillende golflengtes die worden geprojecteerd over een uitgangsspleet. Een klein gedeelte van het verstrooide licht wordt snel bekeken door een scanner die bestaat uit een schijf met een serie radiaal aangebrachte spleten welke ronddraait in het brandvlak van de verstrooide bundel. Telkens wordt slechts een spleet van de schijf gebruikt als uitgangsspleet. Het licht dat hier doorheen gaat wordt versterkt, waarna de intensiteit wordt gemeten en doorgestuurd naar een computer die met behulp van een analoog / digitaal converter het signaal omzet en opslaat in discrete uitgangskanalen. Door samenvoeging van een voldoende aantal metingen verdeeld over enkele honderden van deze uitgangskanalen (welke ieder overeenkomen met 0,2

nm van het spectrum) kan op deze manier een absorptie spectrum van 20-40 nm worden gereconstrueerd.

Ultraviolet (UV) instrumenten die zijn gebaseerd op de DOAS techniek kunnen gebruikt worden voor een "open pad" systeem, met een eenvoudige absorptiekamer of met een White cel, gemaakt door toepassing van meerdere spiegels (Edner *et al.*, 1986; Platt *et al.*, 1979; Platt en Perner, 1984). Met deze systemen kunnen metingen verricht worden over afstanden die liggen tussen 0,1 m tot verschillende kilometers. Absorptie van UV licht door ammoniak vindt plaats tussen 190 en 230 nm op hoge energieniveaus. Het verlies van energie in de atmosfeer beperkt de toepassing van deze systemen tot een lichtpad van ongeveer 200 meter. Het energieverlies als een bundel door glas wordt gestuurd, maakt het gebruik van een spiegel problematisch (Klarenbeek *et al.*, 1993).

4.2.7.2 Toepassingsgebied

DOAS systemen kunnen worden toegepast voor het monitoren van stikstof oxides (NO en NO₂), SO₂, NH₃, Hg, H₂O, CO₂, HCl, HF, O₃ en vluchtige organische verbindingen (VOC's) zoals benzeen, toluen, formaldehyde en andere stoffen. Toepassingen zijn bijvoorbeeld de luchtmetingen aan plattelandslucht en het monitoren van stoffen langs de eigendomslijn van industrieën. In de praktijk worden detectielimieten van enkele mg.m⁻³ (ppb) gemeten bij gebruik van weglengtes van 500 m.

4.2.7.3 Kalibratie

Deze instrumenten maken gebruik van een database van gekalibreerde spectra van gassen om de verschillen in de gemeten absorptiespectra te interpreteren. De kalibratie-spectra dienen te worden opgenomen met hetzelfde instrument dat gebruikt wordt voor de metingen zelf (Spellicy *et al.*, 1991). Indien beschikbaar, kunnen de absorptie spectra van verstorende gassen gebruikt worden voor de correctie van de metingen (Hollander, 1993b). Het op UV licht gebaseerde DOAS systeem maakt gebruik van smalle lichtbundels, hetgeen ervoor zorgt dat uitlijning van lichtbron en detector bij het meten in het veld moeilijk is (Klarenbeek *et al.*, 1993). Onder deze condities zou het uitlijnen van de apparatuur automatisch moeten kunnen verlopen.

4.2.7.4 Karakteristieken

De bijdrage van elke te meten luchtverontreiniging wordt verkregen door het meten van de verschillen tussen de spectra van lucht met en zonder de verontreiniging. Dit is mogelijk omdat discrete delen van de bandbreedte van het spectrum kunnen worden toegewezen aan een zekere verontreiniging, gebaseerd op de referentiespectra die eerder in het laboratorium zijn opgenomen. De detectielimiet hangt af van de specifieke absorptie van de te meten component, het gebruikte lichtpad en het aantal samengevoegde metingen.

Het voornaamste voordeel van DOAS in vergelijking tot andere spectroscopische technieken is de afwezigheid van verliezen aan de wand, de specificiteit, de mogelijkheid om real-time te meten en de simultane bepaling van verschillende componenten tijdens dezelfde meting (goede selectiviteit). Kalibratie in het veld is overbodig omdat de specifieke absorptie van de te meten moleculen in het laboratorium te bepalen zijn. Integratie over de meetruimte en de korte tijd tussen opeenvolgende metingen maken DOAS uitermate geschikt voor het volgen van dagelijkse trends.

Potentiële nadelen van DOAS zijn de afhankelijkheid van de techniek voor verstoringen tengevolge van condities met een gering zicht, waardoor bij lange weglengten en golflengtes onder 300 nm veel signaal verloren gaat. Ondanks het feit dat DOAS systemen de concentratie van meerdere componenten tegelijkertijd kunnen bepalen moet in ogenschouw genomen worden dat voor dit soort metingen in sommige gevallen de installatie van verschillende lichtpaden en detectoren nodig is. Verschillende componenten hebben elk hun meest optimale lichtpad en padlengte. In tabel 4.2.2 zijn verschillende golflengte intervallen, absorptie dwarsdoorsneden en afgeleide detectie limieten onder ideale, interferentievrije condities weergegeven (Platt, 1994).

Tabel 4.2.2 Stoffen die detecteerbaar zijn met behulp van UV-zichtbaar licht absorptie spectroscopie (DOAS) (Platt, 1994)

Stof	Golflengte interval (nm)	Differentiële specifieke absorptie (cm ² /molecuul)	Detectie limiet ^a (5 km lichtweg)
SO ₂	200-230	6.5×10 ⁻¹⁸	240 ^b
	290-310	5.7×10 ⁻¹⁹	17
CS ₂	200-220	---	---
	320-340	4.0×10 ⁻²⁰	500
NO	200-230	2.4×10 ⁻¹⁸	240 ^b
NO ₂	200-230	2.6×10 ⁻²⁰	10 ⁵ ^b
NO ₂	330-500	2.5×10 ⁻¹⁹	80
NO ₃	600-670	2.0×10 ⁻¹⁷	2
NH ₃	200-230	1.8×10 ⁻¹⁸	800 ^b
HNO ₂	330-380	5.1×10 ⁻¹⁹	40
O ₃	300-330	4.5×10 ⁻²¹	4000
CH ₂ O	300-360	4.8×10 ⁻²⁰	400

^aDetectie limieten in ppt (1 ppt = 1 deel per 10¹²), verwacht onder ideale interferentievrije omstandigheden

^b200m lichtweg

De gevoeligheid van DOAS systemen is voldoende voor accurate bepalingen in licht verontreinigde gebieden en, in sommige gevallen, onverontreinigde gebieden (Finlayson-Pitts en Pitts, 1986). Ook NH₃ kan toegevoegd worden aan deze lijst (Nefel *et al.*, 1990). Net als

bij NO, vallen de absorptiebanden van NH₃ in de verre UV range (200-220 nm), waar verstrooiing door lucht moleculen en absorptie van het licht door ozon en zuurstof optreedt. Hierdoor wordt het te gebruiken lichtpad gelimiteerd tot een afstand van 300 m, waardoor de detectielimiet blijft steken op 3 ppb.

De detectielimiet hangt af van de lengte van het lichtpad en de gemiddelde tijdsduur van een meting. De detectielimiet voor ammoniak is ongeveer 1 ppm m (Mennen *et al.*, 1996). De lichtbron (een hoge druk Xe-lamp) emitteert UV-straling tussen de 200 en 700 nm welke wordt gefocust op de ontvanger die is aangesloten op een snelle scanning spectrometer.

De detectielimiet die door Sommer *et al.* (1995) wordt genoemd bedroeg 3 µg.m⁻³ (4 ppb) bij gebruik van een lichtweg van 75 m en een meetduur van 3 minuten. Met een langere lichtweg en een langere meetduur zal de detectielimiet lager zijn. Mennen *et al.* (1996) vergeleken verschillende technieken voor het meten van de ammoniak in omgevingslucht. Zij kwamen tot de conclusie dat het ruisniveau van de UV-DOAS systemen te hoog was (2µg.m⁻³, 3 ppb) voor het meten van gemiddelde concentraties over een periode van een uur. Klarenbeek *et al.* (1993) beschrijven de vergelijking van verschillende methoden (waaronder UV-DOAS) voor het meten van ammoniak emissie die optreedt na het uitrijden van mest over land. Zij kwamen tot de conclusie dat de overeenstemming tussen de verschillende methoden groot was, met een maximum verschil van 25%. Op de dag van vandaag worden UV-DOAS systemen niet gezien als een kant en klaar systeem voor het meten van ammoniak concentraties in de ppb range. De systemen zijn duur.

4.2.8 Fourier getransformeerde infrarood spectroscopie (FT-IR)

4.2.8.1 Beginsel

Het fundamentele infrarood gebied, ook wel midden IR of vingerafdrukgebied genoemd, biedt veel mogelijkheden voor het achterhalen van de moleculaire structuur van componenten. Hierdoor is het een gebied waar de spectrometrie dankbaar gebruik van maakt. Overeenkomstig aan spectroscopische technieken waar UV of zichtbaar licht wordt gebruikt, hangen ook de metingen bij toepassing van infrarood licht af van de nauwgezette bepaling van de geabsorbeerde hoeveelheid straling over een specifieke weglengte. Ook hier wordt gebruik gemaakt van het meten bij verschillende golflengtes, waardoor het oplossend vermogen van het spectrum bepalend is voor het resultaat van de meting. Voor het meten van omgevingslucht is een oplossend vermogen van 0.1 tot 0.5 cm⁻¹ (golfgetal)¹⁾ gangbaar.

De analyse van trends die worden verkregen door FTIR systemen met een lange lichtweg heeft onderzoek in verschillende velden gestimuleerd, waaronder onderzoek dat was gefocust op de ontwikkeling van nieuwe instrumenten (bv. TDLAS) voor het monitoren van zure componenten in lucht. De meest gebruikte huidige instrumenten zijn FTIR systemen. Het instrument bestaat uit een Michelson interferometer, een infrarode lichtbron, een mul-

ti-reflecterende White cel met ongeveer 25 m padlengte, twee detectoren en een computer voor het oplossen van de sinusvormige signalen na de Fourier transformatie. Als het infrarode licht de interferometer passeert, ontvangt de detector een signaal (interferogram) dat het resultaat is van de versterkende en uitdovende interferenties die worden geproduceerd over alle golflengten. Als er lucht door de kamer wordt geleid, zullen de daarin aanwezige componenten het licht absorberen, waardoor het interferogram wijzigt. Nadat dit interferogram is opgelost (ontrafeld) wordt het vervolgens vergeleken met het interferogram van de lege cel, hetgeen de reconstructie van een klassiek IR spectrogram door de computer mogelijk maakt.

4.2.8.2 Toepassingsgebied

FTIR biedt de mogelijkheid om NH_3 concentraties te meten, speciaal wanneer lange weglengtes worden gebruikt. Verder onderzoek is nodig om de potentie van deze techniek voor het monitoren van emissies te achterhalen. In het bijzonder voor gebouwen met natuurlijke ventilatie kan toepassing van deze techniek een interessante optie zijn.

Een aantal gassen die van belang zijn voor de studie van klimaatveranderingen kunnen simultaan worden bepaald (waaronder CH_4 , CO_2 , N_2O , CO en H_2O). Met verschillende opstellingen van de spiegels in het apparaat worden lange weglengten gecreëerd, waardoor een goede gevoeligheid kan worden verkregen voor deze gassen.

De grote verbetering in gevoeligheid bij toepassing van FTIR technieken maakt het mogelijk om fluxmetingen te verrichten bij micrometeorologische technieken (Hargreaves *et al.*, 1994). FTIR systemen zijn niet snel genoeg om gebruikt te worden voor het meten van Eddy correlaties, maar zijn wel geschikt voor het meten van gradiënten door hun hoge precisie bij toepassing van verschilmetingen. Dit is met name waardevol bij metingen van kleine gradiënten tegenover een grote achtergrond concentratie.

4.2.8.3 Gebruikscondities

Het FTIR systeem dat wordt beschreven door Galle *et al.* (2000) bestaat uit een FTIR spectrofotometer met een gemiddelde resolutie (1 cm^{-1}) die speciaal is geconfigureerd voor toepassing van een dubbele bundel. (BOHEM, model MB100-2E), gekoppeld aan twee nagenoeg identieke multi-reflecterende cellen (Infrared Analysis Inc., supercell 100) welke een optische weglengte hebben van 96 m in een volume van elk 25 liter. Door twee 25 m lange teflon buizen (0,5 inch diameter) werd lucht door deze twee cellen aangezogen met een debiet van $25 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$.

De twee cellen konden met behulp van computergestuurde kleppen worden verbonden met inlaatopeningen welke op drie verschillende hoogten in een mast waren geplaatst (respectievelijk op 0.6, 1.2 en 1.8 m hoogte). Bij normaal gebruik werd de lucht die werd aangezogen door de laagste twee inlaatopeningen simultaan doorgemeten. Als alternatief voor

deze meetmethode konden ook simultane metingen worden verricht van lucht aangezogen door alle drie de inlaatopeningen. Hierbij diende de lucht uit de bovenste inlaat voor het bepalen van de verticale concentratiegradiënt. In de laatste meetopzet werden de twee bovenste luchtinlaten als eerste gebruikt. Alternierend werd de detector gebruikt voor het maken van spectra voor beide meetcellen met een snelheid die aanmerkelijk hoger lag dan de uitwisselingssnelheid tussen de cellen. Hierdoor kon simultane meting van dezelfde lucht worden uitgevoerd in beide cellen. Nadien werden de twee inlaatopeningen op 0,6 en 1,2 m gebruikt. Na het spoelen van de cellen werd dezelfde meting als boven verricht. Op deze wijze werden elke 10 minuten vier spectra verkregen voor lucht aangezogen op drie verschillende niveaus. Tijdens de evaluatie werd de balans tussen de twee cellen gecontroleerd, waarna de concentratieverschillen tussen de lucht aangezogen op 0.6 en 1.8 m en de lucht aangezogen op 1.2 en 1.8 m berekend werden door de verhoudingen te berekenen tussen het lage-niveau spectrum en het hoge-niveau spectrum voor beide cellen. Hierdoor werden verschillen in het spectrum die veroorzaakt kunnen worden door het instrumentarium voorkomen.

4.2.8.4 Karakteristieken

Er bestaan systemen die gebaseerd zijn op doorstroom cellen en systemen die gebaseerd zijn op lange open weglengten. Een meting kan veelal elke minuut worden verkregen. Als een deel van de nauwkeurigheid wordt opgeofferd, kunnen metingen elke seconde worden verricht. Een detectielimiet voor ammoniak van $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1.5 ppb) werd gerapporteerd door Biermann *et al.* (1988).

De belangrijkste voordelen die zijn geassocieerd aan het gebruik van lange weglengte FTIR onder atmosferische condities zijn beschreven door Pitts *et al.* (1977). Zij bepaalden de concentratie van deeltjes die een belangrijke rol spelen in de fotochemische vervuiling en de zuurvorming in lucht. De weergegeven lijst bevat data voor CO, CO₂, CH₄, H₂O, NO, NO₂, N₂O, HNO₃, HNO₂, PAN, NH₃, formaldehyde, mierenzuur, en non-methaan parafineachtige koolwaterstoffen. De meest geschikte golflengten om de concentratie van broeikasgassen te bepalen, alsmede de mogelijke verstoringen hierop zijn weergegeven in tabel 4.2.3 (Haus *et al.*, 1994).

De voordelen van lange weglengte FTIR systemen boven normale scanning systemen kunnen als volgt worden samengevat (Finlayson-Pitts en Pitts, 1986):

1. Het meten van het spectrum op verschillende golflengtes gebeurt simultaan
2. De gehele energie van de bron wordt gebruikt voor het genereren van het spectrum
3. De resolutie van het spectrum is constant over het gehele spectrum
4. Alle componenten worden simultaan gedetecteerd en vastgelegd in hetzelfde spectrum. (Dit is uniek aan deze methode)

Het voornaamste nadeel van deze methode is de lage gevoeligheid voor de meer algemene vervuilingen, waardoor het niet mogelijk is om matig vervuilde omgevingslucht of onvervuilde lucht te bemeten. Andere nadelen zijn de complexiteit en de prijs van de benodigde apparatuur, alsmede de noodzaak van het hebben van een constante windrichting als er wordt gewerkt met een open weglengte configuratie. Ook mist en regen kunnen de metingen limiteren. FTIR is een zeer gevoelige meettechniek. Gut *et al.* (1998) rapporteren een detectielimiet voor N₂O van 1 ppb. Alhoewel de ratio tussen volume en oppervlak groter is dan andere optische instrumenten, kunnen wandeffecten voorkomen met zogenaamde “plakkerige” gassen zoals HNO₃, en NH₃.

Tabel 4.2.3 Optimaal bereik van golfgetallen en interfererende stoffen voor het bepalen van de concentratie van broeikasgassen met behulp van infrarood detectie (Haus *et al.*, 1994)

Gas	Interferentie door	Bereik in golfgetal (cm ⁻¹)
CO ₂	H ₂ O, CO	2045-2065
N ₂ O	H ₂ O, CO	2180-2200
CH ₄	H ₂ O / H ₂ O, N ₂ O	3030-3050 / 1295-1315
NO	H ₂ O, CO ₂	1890-1910
NH ₃	H ₂ O, CO ₂	920-940

4.2.9 Tuneable diode laser absorptie spectroscopie (TDLAS)

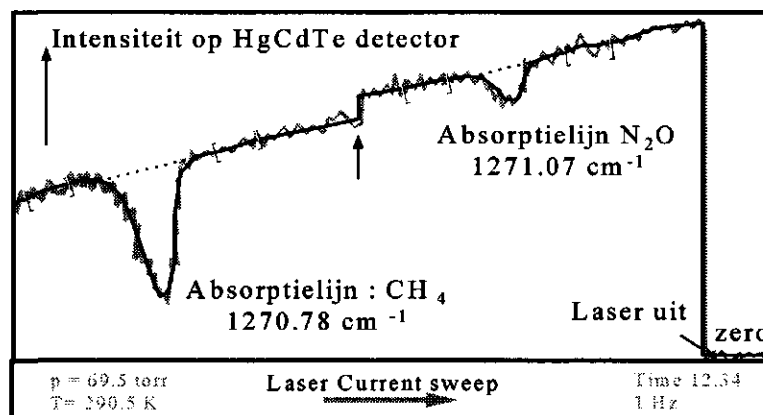
4.2.9.1 Beginsel

De term Tunable Diode Laser verwijst naar de lichtbron die gebruikt wordt bij deze spectroscopische meetmethode. De lichtbron in het systeem is een vaste stof laser met een omvang van 0.2*0.2*0.2 mm zoals die ook in CD spelers wordt gebruikt. Het werkingsprincipe van de TDLAS is gebaseerd op de eigenschap dat sommige loodbevattende halfgeleiders kunnen dienen als infrarood (IR) laserbronnen als een p-n verbinding wordt gevormd in het kristal tijdens de doorvoer van stroom door de halfgeleider diode. De laser kan getuned worden over een bereik van enkele honderden golfgetallen (cm⁻¹) door de temperatuur van de halfgeleider te veranderen.

De laser wordt tot ongeveer -190 °C gekoeld met behulp van vloeibaar stikstof. Deze temperatuur en de stroom door de laser bepalen samen de grootte van het kristalrooster en daarmee de golflengte van het uittredende licht. Deze golflengte is dermate goed gedefinieerd dat de “breedte” ervan, in het spectrum gezien veel kleiner is dan de breedte van een absorptielijn van een gas. Hierdoor kunnen absorptiewaarden van 10⁻³ tot 10⁻⁵ worden gemeten bij één enkele golflengte.

Figuur 4.2.9 laat een voorbeeld zien van het verkregen absorptie spectrum uit een TDL meting voor CH₄ en N₂O. Deze gassen hebben beide een groot aantal absorptielijnen in het infrarood gebied. De laser is in staat om in een heel nauw golflengte gebied in het IR

licht te produceren. De golflengte van het uitgaande laserlicht wordt gevarieerd door de stroom door de diode met een zaagtand te laten variëren. De intensiteit van het laserlicht wordt gedurende deze verandering continue gemeten. Indien in het gebied tussen de start golflengte en eind golflengte van de zaagtand een absorptielijn van de te bemeten component aanwezig is zal deze zichtbaar worden op de uitgang van de detector. De computer unit die zowel de laser bestuurt en de detectoren uitleest geeft op het scherm de absorptie lijn weer.



Figuur 4.2.9 Voorbeeld van een absorptiemeting

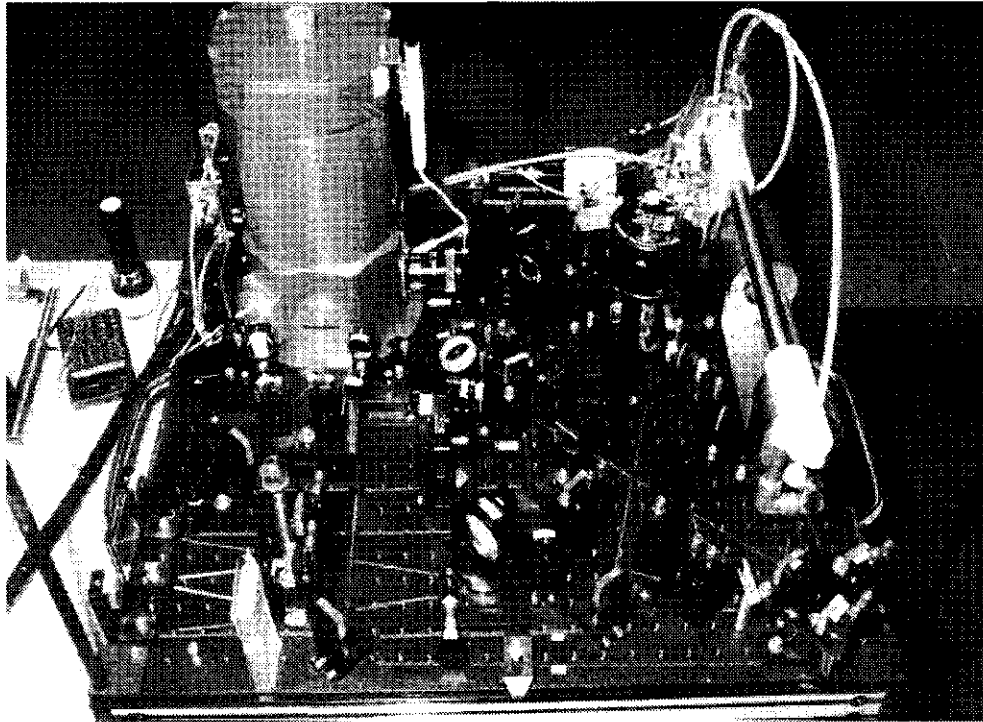
Absorptie in de meetcel: onderdruk nodig

De aangezogen lucht wordt in een meetcel gezogen. Aan de uiteinden van deze cel zijn spiegels gemonteerd. In een van de twee spiegels zit in het midden een opening. De lichtbundel komt door de opening tussen de twee spiegels terecht. Na 180 reflecties heeft het licht een weglengte van 36 meter afgelegd. De spiegels zijn zo gevormd dat de bundel weer uittreedt door de opening in de ingangsspiegel. Het te bemeten gas wordt door de cel heen geleid, afhankelijk van de concentratie van de component zal meer of minder absorptie optreden.

De uitgaande lichtbundel wordt naar een detector geleid die de intensiteit van de bundel meet. De druk in de meetcel wordt laag gehouden, op ongeveer 100 mbar. Hierdoor treden minder botsingen op tussen verschillende moleculen dat heeft als gevolg dat de absorptielijn smal blijft en goed te scheiden is van absorptielijnen van andere gassen. Ook worden daardoor invloeden van de concentratie van het te meten gas op en om de optische tafel (dus in de meetauto of het laboratorium zelf) verwaarloosbaar ten opzichte van effecten van concentratie variaties in de monsterlucht.

De meervoudige-reflectie cel, met een padlengte van 36 meter is naast de laser het meest belangrijke deel van de spectrocoop. Doordat een lange weglengte beschikbaar is, kunnen lage concentraties goed bemeten worden. Bovendien kan de monsterlucht in de cel die

slechts een inhoud van 300 ml heeft, snel ververst worden. Een schematisch overzicht van de TDL is weergegeven in figuur 4.2.10. Het TDL systeem is speciaal ontworpen voor veldmetingen en werd geleverd door Aerodyne Research Inc. Billerica, MA, USA.



Figuur 4.2.10 De optische tafel van de Tuneable Diode Laser

Het globale ontwerp voor het doen van metingen in de atmosfeer volgens het TDLAS principe wordt beschreven door Reid *et al.* (1978). De apparatuur bestaat uit een tuneable diode laser, een elektronisch gecontroleerde cryogene koelunit welke wordt gevoed met vloeibaar helium of vloeibaar stikstof, een stroomsterkte regelaar, een versterker, een meervoudige-reflectie cel (bijvoorbeeld een White cell of een Harriot- cell) waar het luchtmonster door heen wordt gezogen, een pomp, en een detectiesysteem. Ook de detectoren die gebruikt worden zijn veelal gekoeld met vloeibaar stikstof.

De noodzaak van het gebruik van cryogene temperatuur en de limiterende energieopbrengst van de op loodzouten gebaseerde diode lasers heeft ertoe geleid dat er onderzoek is verricht naar de inzetbaarheid van nabij-IR diode lasers die gemaakt zijn van III-V componenten voor het meten van gasvormige componenten. Dit type lasers en de recentelijk ontwikkelde tuneable external cavity diode lasers (ECDLs) bieden een grotere energieopbrengst en een vereenvoudigde toepassing bij kamertemperatuur. De absorptie van het door deze diodes geproduceerde licht wordt alleen veroorzaakt door zwakke boventonen en gecombineerde absorptiebanden en hebben een 100 tot 1000 keer zwakkere waarde in vergelijking tot de eerder beschreven TDLAS apparatuur. Echter, de hoge kwaliteit en

energieopbrengst van deze lasers, gecombineerd met de toepassing van zeer hoge frequentiemodulatie technieken kunnen de lage gevoeligheid van deze apparatuur enigszins compenseren. In tabel 4.2.4 worden de golfgetallen en detectielimieten weergegeven voor broeikasgassen (Schiff *et al.*, 1994).

De uittredende lichtbundel van een laser is in hoge mate monochromatisch, dat wil zeggen: het bestaat uit licht van één golflengte. Hierdoor kan zelfs met een lage energieopbrengst van de laser, al het licht worden gebruikt voor de meting, omdat alle fotonen de geschikte golflengte hebben om te worden geabsorbeerd door de te meten moleculen. Dit is normaal niet het geval bij niet-laser gebaseerde optische metingen. De golflengte van de laser hangt voornamelijk af van de samenstelling en de structuur van het apparaat. Eenmaal in elkaar gezet, is het mogelijk om de golflengte van het door de laser gegenereerde licht te tunen door het veranderen van de temperatuur van de laser en de hoeveelheid stroom door de halfgeleider. In de praktijk wordt het tunen van de laser gedaan door de doorgevoerde stroom te veranderen, waardoor de laser snel kan reageren met een hoge gevoeligheid.

4.2.9.2 Karakteristieken

Om een gevoelig instrument te maken dat kleine concentraties van een bepaalde stof kan meten, kunnen de volgende stappen worden genomen:

- Meet kleinere absorptieverschillen. Door middel van modulatie technieken zoals golflengte modulatie en frequentie modulatie kunnen veranderingen in het opgenomen vermogen gedetecteerd worden die overeenkomen met het één miljoenste deel van het ingestraalde vermogen. Deze technieken kunnen gemakkelijk worden toegepast bij diode lasers.
- Kies een golflengte waarbij de stof een hoge specifieke absorptie heeft. Over het algemeen is de specifieke absorptie veel hoger in het mid-infrarood dan in het infrarode golflengtegebied. Een nadeel is dat de lasers die werken in het mid-infrarode golflengtegebied minder gemakkelijk in het gebruik zijn.
- Gebruik een lange weglengte. Met speciale optische cellen gebaseerd op het ontwerp van White of Herriott kunnen lange weglengten gegenereerd worden in een klein volume. Met de zogenaamde “cavity ring down” techniek kan een weglengte gegenereerd worden van meer dan 10 km, bij een uitwendige grootte van slechts 1 meter.

Cappellani *et al.* (1985) demonstreerden de haalbaarheid van het meten van de ammoniak concentratie met behulp van een tuneable diode laser die werkte bij een golfgetal van 967.736 cm^{-1} in het infrarode absorptie spectrum van ammoniak. Door gebruik te maken van een White meetcel met een weglengte van 96 m bij 13 Torr, haalden zij een gevoeligheid van ongeveer $0.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.5 ppb) met een precisie van ongeveer 5%.

Een grote spectrale resolutie kan bereikt worden door het oplossen van individuele absorptiegebieden onder atmosferische condities en lage drukken, zonder de interferentie van andere gassen (Edwards *et al.*, 1994). Gassen in de atmosfeer die konden worden gemeten met behulp van TDL spectroscopie zijn CO, CO₂, N₂O, NO, NO₂, NH₃ en CH₄.

Tabel 4.2.4 Detectielimieten bij het gebruik van TDLAS voor het meten van broeikasgassen (Schiff *et al.*, 1994)

Component	Golftal (cm ⁻¹)	Concentratie in de atmosfeer (ppb)	Detectielimiet gemeten (ppb)	Weglengthe (m)
CH ₄	1301.4	1700	0.25	12
CO ₂	2339.4	3×10 ⁵	---	---
N ₂ O	1250.6	310	0.05	150
NO	1890.9	0.01-100	0.04	150
NH ₃	1065.0	~1	0.025	150

Diode lasers worden gemaakt voor een veelheid aan toepassingen, waaronder het meten van gassen, glasvezel communicatiesystemen, optische opslagsystemen, en voor gebruik met andere laser systemen. Belangrijke eigenschappen van lasers zijn de golflengte van het uitgezonden licht, het energieverbruik, de samenhang, de kosten en de temperatuur waarbij ze worden toegepast. Veelvuldig gebruikte lasers en hun karakteristieken zijn hieronder weergegeven.

- InGaAsP communicatie lasers: nabij Infrarood (1200-2000 nm), kamertemperatuur, glasvezel, 10 mW vermogen.
- AlGaAs lasers: Nabij Infrarood of zichtbaar licht (750-1000 nm), kamertemperatuur, goedkoop, 10 mW.
- AlGaInP lasers: zichtbaar licht (630-690 nm), kamertemperatuur, goedkoop, 10 mW.
- Vertical Cavity lasers: Nabij Infrarood of zichtbaar licht (650-1000 nm), goedkoop, kamertemperatuur, te tunen over een groot bereik.
- Loodzout lasers: Mid-Infrarood (3000-30000 nm), noodzaak tot cryogenen koeling, minder dan 1 mW vermogen.
- Antimoon lasers: nabij tot Mid-Infrarood (2000-4000 nm), TE-gekoeld (voor korte golflengten), 1 mW of groter.

Als de moleculaire dwarsdoorsneden of absorptie coëfficiënten bekend zijn, kan de detectiegevoeligheid voor de bepaling van de concentratie van een gas worden berekend. Deze gegevens zijn bekend in de moleculaire spectroscopie. Tabel 4.2.5 geeft de detectielimieten

uitgedrukt in parts per billion per volume, vermenigvuldigd met een optische weglengte van 1 meter (ppb) voor enkele belangrijke moleculen. Lagere detectielimieten gaan gepaard met een gevoeliger detectie. In alle berekeningen wordt aangenomen dat de meting wordt uitgevoerd bij 1 atmosfeer, bij kamertemperatuur, en dat de minimale detectiegrens van de sensor ligt bij absorptiewaarden van 10^{-5} .

Tabel 4.2.5 Detectielimieten voor diode laser gas sensoren, aangenomen een absorptie van $1e-5$, 1Hz bandbreedte en een weglengte van 1 m

Molecuul		Lood-zout		Nabij-Infrarood	
		(ppb)	λ (nm)	(ppb)	λ (nm)
Water	H ₂ O	2.0	5940	60	1390
Kooldioxide	CO ₂	0.13	4230	3000	1960
Koolmonoxide	CO	0.75	4600	30000	1570
				500	2330
Stikstofoxide	NO	5.8	5250	60000	1800
				1000	2650
Stikstofdioxide	NO ₂	3.0	6140	340	680
Lachgas	N ₂ O	0.44	4470	1000	2260
Zwavedioxide	SO ₂	14	7280		
Methaan	CH ₄	1.7	3260	600	1650
Acetyleen	C ₂ H ₂	3.5	7400	80	1520
Waterstoffluoride	HF			10	1310
Waterstofchloride	HCl	0.83	3400	150	1790
Waterstofbromide	HBr	7.2	3820	600	1960
Waterstofjodide	HI			2100	1540
Waterstofcyanide	HCN	12	6910	290	1540
Waterstofsulfide	H ₂ S			20000	1570
Ozon	O ₃	11	9500		
Ammoniak	NH ₃	0.80	10300	800	1500
Formaldehyde	H ₂ CO	8.4	3550	50000	1930
Fosfine	PH ₃	6.2	10100	1000	2150
Zuurstof	O ₂			78000	760

Gebaseerd op de resultaten die worden genoemd in de technische literatuur kunnen de voornaamste voordelen van TDLAS voor het monitoren van gasvormige verontreinigingen als volgt worden samengevat:

- Hoge meetsnelheid en goede specificiteit
- Hoge gevoeligheid voor bijvoorbeeld CH₄, N₂O en NO₂ en de mogelijkheid voor het meten van sommige minder kritische verontreinigingen zoals sporen HNO₃, NH₃, HCHO en H₂O₂
- Selectiviteit voor specifieke gasmoleculen, zonder invloed van andere gassen
- Snelle respons, met meetsnelheden in fracties van een seconde. Of de mogelijkheid om gedurende een periode het signaal te middelen voor een hogere gevoeligheid

Een mogelijke beperking in het gebruik van TDLAS zijn optredende wandeffecten welke gemeengoed zijn bij optische systemen waar de te meten monsters door een cel moeten worden geleid voor detectie. Hierdoor kunnen mogelijke meetfouten gemaakt worden bij de bepaling van de concentratie van zogenaamde “sticky” gassen zoals (HNO_3 en NH_3) of verontreinigingen opgelost in water (H_2O_2 , HNO_3 , NH_3) als de meting wordt uitgevoerd bij een hoge luchtvochtigheid (90%).

Wandeffecten kunnen worden geminimaliseerd door het toepassen van een hoge bemonitoringssnelheid en door een zorgvuldige controle van het nulniveau tussen twee opeenvolgende metingen. Toch kan de werkelijke invloed van deze effecten worden bepaald door een intensieve evaluatie van de resultaten verkregen onder verschillende meetcondities zoals bijvoorbeeld tijdens het uitvoeren van een lange monitoring periode.

De hoge investering voor een TDLAS systeem maakt het weinig toepasbaar voor agrarische toepassingen. Bovendien is het zo dat, net als met FTIR, een hoog geschoold persoon de metingen moet verrichten, waardoor dit soort metingen niet als robuust gekenmerkt kan worden. Ondanks de zeer hoge spectrale resolutie kan met TDL absorptie spectroscopie slechts een beperkt aantal gassen simultaan worden doorgemeten met één en dezelfde diode.

4.2.10 Non-dispersieve infrarood analyzers (NDIR)

4.2.10.1 Beginsel

Veel gassen (bijvoorbeeld CO_2 , H_2O , CO , SO_2 , NO , N_2O , HCN , NH_3) absorberen straling in het infrarode (IR) golflengtegebied (2.5 – 25 μm). Non-dispersieve infrarood (NDIR) analyse apparaten meten de spectrale absorptie van een gas bij een specifieke spectrale band van het IR spectrum. De spectrale dispersie van het absorptiespectrum van het gas wordt niet gebruikt. In het algemeen bestaat het apparaat uit een IR bron, een meetkamer met ingang en uitgangsopening voor het licht, en een stralingsdetector. De IR straling die is geabsorbeerd is een maat voor de concentratie van het gas in de meetkamer.

4.2.10.2 Gebruikscondities

Om de selectiviteit en de gevoeligheid van NDIR analyse systemen te verhogen, zijn veel veranderingen gemaakt betreffende de IR lichtbron, de meetkamer en de detector (Janac *et al.*, 1971). De selectiviteit en de gevoeligheid werden verhoogd door het toepassen van optische filters die licht doorlaten met een nauwe golflengteverdeling, optische interferentiefilters, gas-gevulde filtercellen en dubbele meetkamers (een gevuld met N_2 als referentiekamer). Bovenstaande werd gebruikt in combinatie met het moduleren (chopping) van de lichtbron. Ook werden selectieve, gas-gevulde detectoren gebruikt in plaats van de gangbare a-selectieve detectoren. Verder werd de correctie voor temperatuur en druk ingevoerd.

4.2.10.3 Karakteristieken

Ammoniak heeft twee karakteristieke absorptiebanden in het IR-gebied, te weten bij 10.4 en 10.8 μm . Als wordt uitgegaan van een ammoniak meting waarbij gebruik gemaakt wordt van nauwe band spectrale filters, een “non-flow through” meetkamer, een gevoelige detector gebaseerd op een fotoakoestische techniek, én er wordt gecompenseerd voor waterdamp en kooldioxide, dan hebben NDIR analyseapparaten een detectielimiet voor ammoniak van ongeveer $0.14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0.2 ppm). De complete selectiviteit voor ammoniak wordt nooit bereikt: deze instrumenten zijn nagenoeg even gevoelig voor kleine vetzuren als voor ammoniak (Hollander, 1993a).

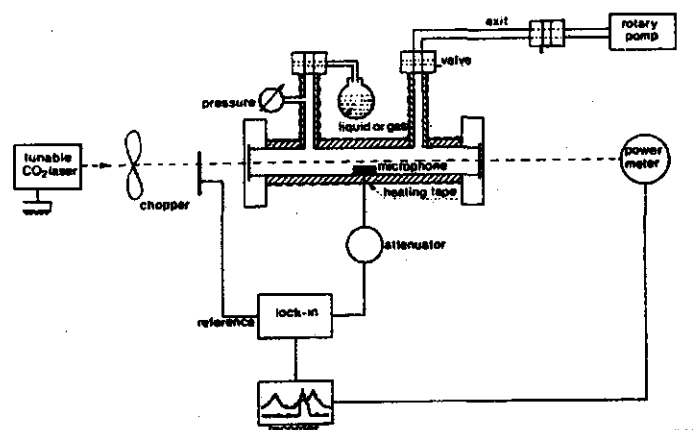
4.2.11 Fotoakoestische spectroscopie (FAS)

4.2.11.1 Beginsel

In conventionele absorptie spectroscopie wordt de absorptiemeting vertaald naar een maat voor de gemeten stralingsenergie die door het monster wordt gestuurd. In tegenstelling hiermee wordt bij FAS de geabsorbeerde hoeveelheid energie van de binnenvallende gemoduleerde straling direct gedetecteerd door het meten van zijn hitte, dat het geluid veroorzaakt in het monster. Als detectiesysteem wordt een eenvoudige microfoon gebruikt in plaats van een gekoelde IR detector met een golflengte afhankelijke respons. Het fotoakoestische effect wordt veroorzaakt door de relaxatie van aangeslagen moleculen die de geabsorbeerde energie door middel van in-elastische botsingen met buurmoleculen kwijtraan. Hierdoor gaat de temperatuur van het gas omhoog (verhoging van de kinetische energie). De gas cel kan ontworpen worden als een akoestische resonator of geplaatst worden in de holte van een op een laser gebaseerd instrument om de detectiegevoeligheid te verhogen. Door de op deze manier verkregen zeer hoge gevoeligheid lijkt de toepassing van fotoakoestische apparaten zeer veelbelovend. Omdat slechts kleine weglengten nodig zijn voor de metingen, zijn fotoakoestische instrumenten toepasbaar in golflengtegebieden waar zeer sterke absorptie plaatsvindt van componenten uit de atmosfeer, bijvoorbeeld waterdamp of CO_2 . Commerciële FAS instrumenten worden uitgerust met een kleine gloeilamp met een chopper of een systeem voor de directe modulatie van de stroom door de lamp om een gemoduleerde lichtbron te verkrijgen. Tevens wordt het systeem uitgerust met filters die nodig zijn om absorptie van interfererende moleculen te voorkomen.

De fotoakoestische spectrometer die gebruikt werd door Bicanic *et al.* is weergegeven in figuur 4.2.11. Deze compacte, te tunen CO_2 laser die wordt gebruikt in de continue modus, levert 8 W maximum vermogen. De samenhangende bundel die door de laser wordt uitgestraald wordt met een frequentie van 120 Hz onderbroken door een mechanische chopper die wordt aangedreven door een synchroon motor die eveneens het referentiesignaal genereert voor de versterker. De onderbroken bundel treedt de absorptiecel binnen, een 420 mm lange koperen cilinder met een interne diameter van 19 mm die aan beide zijden is

afgesloten met een NaCl kristal. Een goedkope electret microfoon met een gevoeligheid van $22 \mu\text{V}/\text{Pascal}$ (bepaald door ijking van de microfoon met een geluidsgenerator) werd in het midden van de cel gemonteerd, los van de binnenwand van de cel. Het specifieke signaal van deze Völkner MGE microfoon is ongeveer 50 nV bij 12 Hz . Het celvolume is ongeveer 38 cm^3 , en de cel is ontworpen om te werken bij 400 Hz (de eerste longitudinale resonantie voor een cilindervormige buis van de gegeven afmetingen). Twee openingen in de cel maken de snelle verbinding met een pomp mogelijk die hetzij een luchtmonster of een ijkmonster de meetcel in kan pompen. De werkdruk in de meetcel werd gehouden op 350 Torr gedurende de gehele procedure. De meetcel wordt beluisterd als er geen gas stroomt.



Figuur 4.2.11 Experimentele FAS opzet

4.2.11.2 Toepassingsgebied

Omdat het microfoon signaal dat met behulp van de FAS techniek wordt verkregen, evenredig is met de hoeveelheid energie die is opgenomen door het gas, wordt deze techniek met succes toegepast om zelfs bij atmosferische druk *in situ* metingen te verrichten aan tracerassen en slecht absorberende gassen in aanwezigheid van andere interfererende componenten. Fotoakoestische spectroscopie is een veelzijdige techniek. Het biedt een hoge gevoeligheid voor kleine gasvolumes en heeft een groot dynamisch toepassingsgebied voor het meten van concentraties over 5 orden grootte. Dit houdt in dat het mogelijk is om zowel hoge als lage concentraties van een tracer gas te detecteren met hetzelfde apparaat. In tegenstelling tot DOAS en andere lange weglengte systemen worden met dit apparaat geen afstandsgemiddelde waarden gemeten, maar worden puntmetingen verricht.

4.2.11.3 Gebruikscondities

Voor de succesvolle analyse van gasmengsels met meer dan 1 component is het nodig dat er zowel betrouwbare absorptiemetingen voor individuele componenten worden uitgevoerd als dat er speciale algoritmen beschikbaar zijn voor de ontrafeling van de gemeten

spectra, omdat de gemeten spectra veelal interferentie vertonen in het middengebied van de infraroodstraling. Dit probleem speelt met name voor line-tuneable (CO en CO₂ lasers) bronnen in tegenstelling tot de continue bronnen.

Met FAS kunnen 4 gassen simultaan worden gemeten, bijvoorbeeld N₂O, CH₄, CO₂ en NH₃. FAS is minder gevoelig voor N₂O (detectielimiet 30 ppb) dan gaschromatografie, maar in theorie wél gevoeliger voor CH₄ (detectielimiet 100 ppb). Toch worden methaan metingen vaak verstoord door interferentie veroorzaakt door de aanwezigheid van waterdamp. De gevoeligheid voor N₂O detectie in het veld door middel van TGA is acceptabel (± 10 tot 20% van de achtergrondwaarde). Bovendien is het instrument draagbaar. TGA geeft ook de mogelijkheid tot het verrichten van online metingen. Osada *et al.* (1998) deden continue metingen in varkensstallen voor de bepaling van de N₂O en CH₄ emissies. Nadelen van de TGA apparatuur zijn de hoge kosten en de mogelijke invloed van hoge concentraties CH₄ op de N₂O meting. Kooldioxide en water moeten voor de meting uit de bemonsterde lucht worden verwijderd omdat deze stoffen interfereren met zowel de N₂O als de CH₄ metingen, alhoewel volgens Yamuki en Jarvis (1999) deze interferenties lineair zijn en er voor de concentratie kooldioxide en water gecorrigeerd kan worden.

4.2.11.4 Karakteristieken

Onder interferentievrije condities kunnen detectielimieten bereikt worden in de sub-ppm range (zie tabel 4.2.6). Concentraties beneden 10⁻⁹ zijn voor de meeste urbane verontreinigingen al verkregen door gebruik te maken van FAS.

Tabel 4.2.6 Fotoakoestische detectielimieten voor broeikasgassen zoals verkregen met incoherente lichtbronnen en met laser bronnen

Gas	Golflengte	Detectielimiet ^a	Type laser	Detectielimiet ^b
CH ₄	3.4 μm	100 ppb	DF or CO	\AA 1 ppb
N ₂ O	4.5 μm	50 ppb	DF or CO	\AA 1 ppb
NO	---	---	CO-SFR ^c	< 0.1 ppb
NH ₃	10.6 μm	150 ppb	CO ₂	0.4 ppb
CO ₂	4.4 μm	3000 ppb	CO	1 ppm

^aincoherente lichtbron en interferentievrije meetcondities

^blaser lichtbron en interferentievrije meetcondities en extracavity detectie

^cCO-Spin-Flip-Raman Laser

4.2.11.5 De Brüel & Kjaer multi-gas analyzer 1302

De Brüel & Kjaer multi-gas analyzer is een apparaat voor het verrichten van kwantitatieve gas analyses dat wordt bestuurd met behulp van een microprocessor. Het kan gebruikt worden om gassen te meten die infrarood licht absorberen en is gebaseerd op de wet van Lambert-Beer. Het infrarood licht wordt gegenereerd met een keramische straler. Van het hele spectrum wordt door gebruik van een interferentiefilter maar een kleine deel van de

straling (met een nauwe bandbreedte) in de meetcel toegelaten. Een (chopper) mechanische modulator zorgt ervoor dat de lichtbundel met een bekende frequentie in de detectiekamer schijnt. Steeds als het IR licht de cel binnenvalt, absorbeert het gas een deel van de invallende energie, mits de discrete energiepakketjes van de binnenvallende fotonen in hun geheel kunnen worden opgenomen door moleculen van het gas. Bij licht van een goed gekozen golflengte expandeert het gas en kan de resulterende drukpuls met een microfoon worden geregistreerd.

De gemeten intensiteit is evenredig met de gas concentratie. Tot 5 geschikte filters kunnen in een filtercarrousel worden geplaatst zodat met dit apparaat selectieve metingen gedaan kunnen worden voor vijf verschillende gassen en waterdamp aanwezig in enig monster. De detectiegrens van het apparaat is gas-afhankelijk (zie tabel 4.2.7). Als SF₆ gebruikt wordt als tracer gas, dan is de meest geschikte golflengte voor de detectie van ammoniak niet beschikbaar, met uitzondering van de crosscompensatie zodat metingen worden verricht bij een golflengte van 9.1 μm in plaats van 10.6 μm. Met de multi-gas analyzer kan gecompenseerd worden voor veranderingen in de temperatuur, de invloed van aanwezige waterdamp en de interferentie van andere gassen zoals kooldioxide, als er gemeten wordt met een specifiek optisch filter.

Deze apparatuur kan zowel met de hand als op afstand worden bediend. Bij het meten van ammoniak emissies wordt de analyzer op afstand bediend door middel van een computer via een RS232C verbinding. Met specifieke software kan de analyzer ingesteld worden voor de benodigde monitoring taak. De meetresultaten worden opgeslagen in het geheugen van de analyzer, en gekopieerd naar de computer op het moment dat ze beschikbaar zijn (70 seconden na bemonstering van 1 gas en waterdamp, 150 seconden na bemonstering van 5 gassen en waterdamp). De analyzer is zeer robuust en wordt door verschillende groepen in europa gebruikt voor veld en stal metingen. Omdat de analyzer draagbaar is en geen opwarmtijd heeft en niet herijkt dient te worden na verplaatsing, kan dit apparaat als stand-alone meetapparaat gebruikt worden voor het monitoren op korte termijn van luchtmonsters in de nabije omgeving van waar het is geplaatst.

Tabel 4.2.7 Detectiegrenzen van gemeten gassen met een NDIR spectrofotometer

Component	Golflengte van het gebruikte filter (μm)	Bandbreedte van het optische filter (%)	Detectiegrens (ppm)
Ammoniak (NH ₃)	9.1	5	0.35
	10.6	7	0.15
Kooldioxide (CO ₂)	4.4	2	3.0
Methaan (CH ₄)	3.4	6	0.1
Lachgas (N ₂ O)	4.5	2	0.005
Zwavelhexafluoride (SF ₆)	10.6	3	0.005

De bijna altijd voorkomende hoeveelheden waterdamp in omgevingslucht, absorberen infrarood licht bij nagenoeg alle golflengten, waardoor waterdamp een bijdrage zal leveren

aan het gemeten akoestische signaal in de meetcel, onafhankelijk van het gebruikte filter. Een speciaal optisch filter wordt permanent in de filter carousel opgenomen om de bijdrage van waterdamp afzonderlijk te kunnen meten. Op deze wijze is het mogelijk om te compenseren voor de interferentie van waterdamp (Rooth *et al.*, 1990). Het meetsignaal kan voor elk ander interfererend gas dat voorkomt in omgevingslucht op deze manier worden gecompenseerd. Door installatie van een optisch filter dat selectief de concentratie van het interfererende gas kan meten, kan de analyzer compenseren voor de bijdrage van het gas aan het signaal.

De NDIR techniek toegepast in het apparaat van Bruël en Kjaer heeft het voordeel dat het verschillende gassen simultaan kan meten en er geen converter nodig is. Het apparaat heeft het nadeel dat het transport van ammoniak meer risico met zich meebrengt dan het transport van stikstofdioxide, en dat de interferentie van andere gassen moeilijk vermeden kan worden. Waterdamp dat bijna altijd aanwezig is in omgevingslucht, absorbeert infrarood licht van nagenoeg alle golflengten, waardoor waterdamp zal bijdragen aan het totale signaal in de meetcel. Sommige apparaten zijn uitgerust om te compenseren voor de bijdrage van waterdamp (Rooth *et al.*, 1990). Van 't Klooster *et al.* (1992) beschrijven procedures die gevolgd kunnen worden voor de NDIR techniek.

4.2.12 Fotochemische analyse

4.2.12.1 Beginsel

Als gassen in de lucht worden gemeten met behulp van infrarood absorptiemetingen, kan het moeilijk zijn om gassen te meten die slechts weinig licht absorberen of gassen te meten die licht absorberen van dezelfde golflengte als interfererende stoffen zoals water en kooldioxide. Gassen die slechts weinig licht absorberen zijn H_2S en CH_3SH . Gassen waarbij water en CO_2 interfereren zijn NO , NO_2 , SO_2 , CS_2 , benzeen en andere aromatische verbindingen. Infrared Analysis, Inc. heeft een fotochemische methode ontwikkeld om de meetbaarheid van deze componenten te verbeteren (Photolysis Assisted Pollution Analysis, PAPA).

Er zijn vier stappen waarin PAPA wordt uitgevoerd:

1. Opname van het Infrarood spectrum van het monster.
2. Het veroorzaken van foto-oxidatie van het monster door beschijning met een ozonproducerende lamp met ultraviolet licht.
3. Hernieuwde opname van het Infrarood spectrum van het monster
4. Het maken van een verschil spectrum van de beide spectra

Als de oxidatiereactie een component uit het monster verwijdert, dan zullen de infrarood absorptiebanden een negatieve waarde hebben in het PAPA spectrum. Componenten die gevormd worden door de oxidatiereactie zullen een positieve waarde hebben in het PAPA

spectrum. Omdat aanwezige waterdamp en CO_2 volledig geoxideerd zijn, veranderen deze moleculen niet als gevolg van de fotochemische reactie, waardoor deze moleculen niet zichtbaar zullen zijn in het PAPA spectrum.

Voor sommige componenten vormt de PAPA procedure producten die eenvoudiger te meten zijn dan het oorspronkelijke molecuul. Dit is het geval voor H_2S dat wordt geoxideerd tot SO_2 , en voor CS_2 dat wordt omgezet tot COS .

4.2.13 Chemiluminescentie

4.2.13.1 Beginsel

Het principe van chemiluminescentie gaat uit van de mogelijkheid van verschillende verontreinigingen om te kunnen reageren met andere chemicaliën, waardoor er een elektronisch aangeslagen product ontstaat dat in staat is om licht uit te zenden met een brede golflengteverdeling, waarna het terugkeert in de grondtoestand. De hoeveelheid uitgezonden licht kan worden gedetecteerd, omdat het evenredig is met de concentratie van de verontreiniging. Ozon chemiluminescentie apparatuur maakt gebruik van de reactie met ethyleen waarbij formaldehyde wordt gevormd. Voor de detectie van NO_x wordt ozon toegevoegd om NO te converteren naar NO_2 . Om deze reden moeten chemiluminescentie apparaten worden uitgerust met flessen of met fotochemische doorstroom reactoren waarin een continue stroom chemisch reagens wordt aangevoerd.

Detectie van NO_2 door chemiluminescentie is mogelijk als tevoren omzetting naar NO heeft plaatsgevonden. Vroeger werd deze stap bereikt door katalytische omzetting van NO_2 naar NO bij hoge temperatuur (ca. 300°C). Er werd volgens dit principe gewerkt tot het duidelijk werd dat ook andere stikstofhoudende verontreinigingen (HNO_3 , HNO_2 , poly(acrylonitril)) ook deels werden omgezet naar NO , waardoor er fouten optraden bij de NO_2 metingen (Winer *et al.*, 1974).

Een chemiluminescentie detector kan worden gebruikt om ammoniak concentraties te meten, mits de ammoniak van tevoren wordt omgezet naar NO . Als NO verder wordt geoxideerd met behulp van ozon, dan wordt stikstofdioxide gevormd in een aangeslagen toestand. De uitgezonden elektromagnetische straling heeft een golflengte van ongeveer 1200 nm. De benodigde oxidatie van ammoniak tot NO kan worden bereikt met een katalytische omzetting in een lange roestvrijstalen buis met een binnendiameter van 5 mm bij 750°C (Aneja *et al.*, 1978). De stroom NO wordt vervolgens in de analyzer gebracht, waar deze door een molybdeen katalysator wordt omgezet in NO_2 .

4.2.13.2 Toepassingsgebied

Op chemiluminescentie gebaseerde systemen worden al geruime tijd toegepast voor het monitoren van O_3 , NO_2 en NO in omgevingslucht.

4.2.13.3 Gebruikscondities

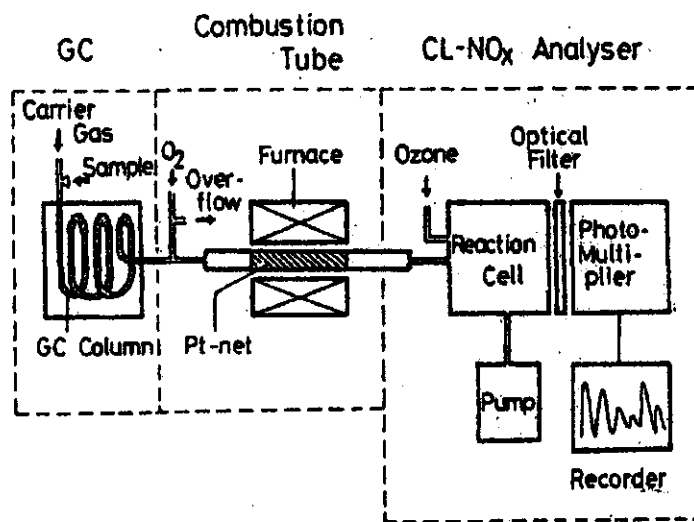
Bij een verantwoord gebruik van een chemiluminiscentie detector is het nodig dat de achtergrondconcentraties van ammoniak, NO en NO₂ worden gemeten.

4.2.13.4 Karakteristieken

De detectielimiet van een chemiluminiscentie analyzer wordt door Mennen *et al.* (1996) beschreven als zijnde $0.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ met een precisie van $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bij waarden $<20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en 1% bij waarden boven $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De gevoeligheid ligt rond de $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1 ppb) bij bemonsteringsfrequenties van 1 per 10 seconden. Kashihira *et al.* (1982) construeerden een stikstof selectieve detector door gebruik te maken van een commerciële NO analyzer welke werd voorafgegaan door pyrolyse van stikstofhoudende componenten en een toegepaste gaschromatograaf met een chemiluminiscentie detector voor stikstof (GL-CLD) voor de meting van ammoniak en trimethyl amine. (TMA) in lucht. De detector is zeer specifiek en redelijk gevoelig voor stikstofhoudende componenten. Er treedt geen interferentie op door andere koolwaterstoffen. De absorberende capaciteit voor ammoniak en amines van de gebruikte absorptiematerialen werd bepaald door het meten van (1) het breakthrough volume en (2) de absorptie efficiëntie. De maximale belading van het absorptiemateriaal voor ammoniak bleek $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ gealkaliseerd Porasil A, en meer dan $2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ voor amines op alle bestudeerde adsorptiematerialen die werden onderzocht. De desorptie efficiëntie van de geadsorbeerde componenten werd gemeten door gaschromatografische analyse na thermische injectie. Nagenoeg 100% van de ammonia en amines werden gedesorbeerd van het Tenax-GC en het gealkaliseerde Porasil A materiaal. De desorptie van het Porapak T en Chromosorb T bleek minder kwantitatief.

4.2.13.4.1 GC-CLD

Het GC-CLD systeem bestaat uit een chromatograaf, een pyrolyse eenheid en een CL-NO_x analyzer (zie figuur 4.2.12). Een Shimadzu 4BM-GC chromatograaf werd gebruikt als voorescheiding systeem. Hierbij werd gebruik gemaakt van een glazen kolom (3m x 3 mm interne diameter) welke was gepakt met chromosorb 104 of 103 (80-100 mesh) materiaal voorzien van 5% squalaan + 2% KOH. De kolom werd isotherm (130°C) gespoeld met dragergas (N₂) met een debiet van 50 ml/min. De pyrolyse eenheid bestond uit een kwarts buis (20cm x 6 mm interne diameter) gepakt met platina materiaal en over een afstand van 10 cm verhit tot 900°C. De detector was een chemiluminiscentie analyzer voor het detecteren van NO₂ met een 0.5, 1.0 en 2.0 ppm schaalbereik.



Figuur 4.2.12 Schema van een GC-CLD

Standaard oplossingen met ammonia, methylamine (MMA), dimethylamine (DMA) en trimethylamine (TMA) werden bereid door verdunning van waterige oplossingen (30%) van elke component met water, gevolgd door standaardisering van de oplossing door een titrimetrische bepaling met zoutzuur (HCl). Standaard gassen voor elk van de componenten werden gemaakt door het verdampen van circa 1 μ l van de overeenkomstige waterige oplossing in een met stikstof gevulde monsterfles (1 liter), gevolgd door verdere verdunning met stikstof in een andere fles. De concentratie van het gas werd gekalibreerd met de standaard oplossing door middel van gaschromatografie. De monsterstroom met een constante concentratie in de ppb range werd verkregen door menging van de damp die door de wand van een permeatiebuis heen diffundeerde met door een luchtpomp geconprimeerde lucht uit een laboratoriumruimte. De lucht waarmee de verdunning werd gemaakt werd ontdaan van vocht door deze te leiden over silica gel. Er werd geen verdere zuivering toegepast. De permeatiebuis werd apart gemaakt voor elke component, door een geconcentreerde waterige oplossing in een teflon buis te brengen (FEP, 4 cm x 7 mm buitendiameter x 6 mm inwendige diameter) die werd voorzien van glazen stoppen op de uiteinden. De concentratie van het verdunde monster werd bepaald door middel van colorimetrie of door middel van gaschromatografie na opname in een zure oplossing. De verzamelbuizen voor Porapak T, chromosorb T en porasil A waren van glas (10 cm x 6 cm interne diameter). De verzamelbuis voor Tenax-GC was langer (18 cm). Het ene uiteinde werd voorzien van een stop van siliconen rubber, en het andere uiteinde werd gekoppeld aan een injectienaald. Het porasil A was voorzien van een 5% KOH coating.

De chemiluminiscentie detector (CLD) voor de detectie van NO_2 is gebaseerd op metingen van het licht dat wordt geëmitteerd tijdens het verval van de aangeslagen toestand van

NO_2^* dat wordt geproduceerd in een reactie van NO met ozon, naar de grondtoestand van NO_2 . Om deze reden is de gevoeligheid van de CLD voor stikstof houdende componenten afhankelijk van de effectiviteit waarmee deze componenten kunnen worden omgezet in NO. Stikstofhoudende componenten worden stoichiometrisch afgebroken tot NO door verbranding in een zuurstofrijke stroom met een geschikte katalysator. De respons van de CLD voor verschillende stikstofhoudende componenten werd bepaald door circa 40 ng van elk van deze componenten direct te injecteren in een pyrolyse apparaat, zonder voorscheiding. Uit de analyseresultaten bleek dat de CLD een goede respons had voor stikstofhoudende verbindingen, met name ammoniak, acetonitril en nitromethaan (Kashihira *et al.* 1982). Deze componenten leveren een factor 1.5 hogere gevoeligheid dan de detectie van amines.

De verzamelbuis moet een grote capaciteit hebben bij omgevingstemperatuur (grote absorptieconstante). De capaciteit van de verzamelbuizen werd op twee manieren bepaald: (1) uit de opbrengst na desorptie en (2) door bepaling van het volume dat aan de absorptiebuis kan worden aangeboden vóórdát er doorlek plaatsvindt (het zogenaamde breakthrough volume, V_{break}). De absorptie-efficiëntie werd bepaald door twee verzamelbuizen in serie te gebruiken of door een cryogene val te gebruiken als backup. De metingen werden uitgevoerd door de lucht te bemonsteren en met lage concentratie door middel van een luchtpomp te leiden over de verzamelbuis.

V_{break} werd bepaald door de bemonsterde lucht met een vast debiet door een gethermostateerde verzamelbuis te leiden en een fractie van de uittredende lucht continu te bemonsteren met een CLD zonder kolomscheiding. V_{break} werd berekend uit de tijd die is verstreken tussen de start van de meting en het moment waarop het gas door de CLD wordt gedetecteerd, vermenigvuldigd met de doorstroomsnelheid van de verzamelbuis. De functie tussen V_{break} en de temperatuur volgt twee verschillende lijnen. Zo wordt bij hoge temperatuur een steile lijn verkregen terwijl bij lage temperaturen een nagenoeg vlakke lijn wordt gevonden. De helling van steile lijn is gevoelig voor veranderingen in de concentratie van het te meten gas, en alle amines bevinden zich nagenoeg op dezelfde lijn voor een gegeven absorptiemateriaal. Dit houdt in dat het retentievolume afhankelijk is van de temperatuur, en dat hogere temperaturen zorgen voor het gemakkelijker vrijkomen van de geadsorbeerde moleculen. Aan de andere kant ging de nagenoeg horizontale lijn op en neer met veranderingen in de gas concentratie. Toch werden nagenoeg constante waarden verkregen door de gasconcentratie te vermenigvuldigen met het breakthrough volume V_{break} . Dit is de maximum hoeveelheid van een component die aan het absorptiemateriaal kan binden.

4.2.13.5 NH_3 converter + NO_x analyzer

Op het punt van bemonstering wordt een $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ converter geplaatst van het Matthëus-IMAG type. De converter wordt op een temperatuur van 775°C gehouden. Roestvrij staal wordt gebruikt als katalysatormateriaal. Bij deze temperatuur worden NH_3 en NO_2

geconverteerd naar NO. De gebruikte analyzers zijn NO_x analyzers (dual-channel Monitor-Labs model 8840 en een single-channel model 42I). Een gegenereerde overmaat ozon reageert met NO waarbij fotonen worden geproduceerd. De analyzer registreert de hoeveelheid NO gebaseerd op de volgende reactie:



De druk wordt minimaal 31 kPa onder de atmosferische druk gehouden en de temperatuur wordt op 50°C gehouden. Bij deze omstandigheden is de NO concentratie recht evenredig met de gemeten fotonenstroom. Tijdens transport kan een deel van de NO oxideren tot NO₂. Een molycon converter zet alle NO₂ om in NO voordat de gasstroom de reactiekamer wordt binnengeleid. Met het dual-channel systeem wordt het eerste kanaal gebruikt voor het meten van NH₃, NO₂ en NO (inclusief NH₃ converter). In het tweede kanaal zonder de NH₃ converter wordt de concentratie NO₂ en NO in de omgevingslucht gemeten. Het verschil tussen beide kanalen is een maat voor de NH₃ concentratie. Normaal gesproken is het tweede kanaal niet in gebruik vanwege de snelle verontreiniging van de meting met ammoniak in de omgevingslucht. De concentraties NO en NO₂ in omgevingslucht worden verwaarloosd. Een meer gedetailleerde beschrijving van het systeem wordt gegeven door Scholtens (1990). De operationele procedures en kalibratie methoden worden beschreven door Bleijenberg en Ploegaert (1994).

4.2.14 Fluorescentie

4.2.14.1 Beginsel

Stroken gemaakt van absorberend papier kunnen worden geïmpregneerd met oplossingen die ammoniak kunnen absorberen uit de lucht en die kunnen dienen als een indicator-materiaal. De indicator reageert normaal gesproken op veranderingen in de pH, waardoor de ammoniak kan worden gemeten door middel van een eenvoudige kleurmeting of door de verandering in fluorescentie eigenschappen.

4.2.14.2 Karakteristieken

Instrumenten van dit type zijn complex, duur en zijn vaak ontworpen voor het meten van één specifieke luchtverontreiniging. Net als bij TDLAS en FTIR zijn deze instrumenten ook gevoelig voor wandeffecten. De ontwikkeling van deze instrumenten is alleen gerechtvaardigd door het feit dat er weinig alternatieven zijn voor het detecteren van enkele specifieke verontreinigingen. Dit geldt met name voor OH radicalen. Om deze reden zijn goedkopere fluorescentie instrumenten ontwikkeld die de reactie van een verontreiniging met een ander molecuul gebruiken voor het genereren van een detecteerbaar fluorescent reactieproduct. Dit werkingsprincipe wordt gebruikt voor het continu meten van H₂O₂, NH₃, HCHO, en SO₂ in lucht.

Nakano *et al.* (1995) claimen voor ammoniak met een fluorescentiemonitor een detectielimiet van 0.07 mg.m^{-3} (0.1 ppm) met een bemonsteringstijd van 40 seconden. Met een ander apparaat (Vaughan *et al.*, 1996), gebaseerd op de spectrale veranderingen van geïmmobiliseerde metaloporphyrin sensoren, werden veranderingen in de absorptie en fluorescentie van NH_3 aan zink porphyrine gemeten. De respons bleek lineair tussen 0 en 5 mg.m^{-3} (7 ppm), met een detectielimiet van 0.5 mg.m^{-3} (0.7 ppm) en respons tijden in de orde van 10 seconden.

4.2.15 Gaschromatografie en foto-ionisatie detectoren

4.2.15.1 Beginsel

Gaschromatografie werd voor het eerst in 1952 gebruikt en heeft sindsdien een continue ontwikkeling ondergaan. De methode maakt gebruik van de verdamping van een monster in een verhitte inlaat poort (injector), gevolgd door de scheiding van de componenten in een speciaal geprepareerde kolom op basis van hun verdelingscoëfficiënt over de mobiele fase (het gebruikte dragergas) en de vaste fase (de vloeistoffilm in de kolom), waarna elke component apart gedetecteerd wordt door een detector. Gaschromatografie is dus een hybride techniek die bestaat uit een scheidingsstap en een detectiestap. Componenten die bij voorkeur in de mobiele fase blijven zullen snel door de kolom stromen, terwijl componenten die bij voorkeur in de stationaire fase verblijven later van de kolom zullen stromen. Verschillende componenten kunnen verschillende kolommen en/of temperatuurprofielen en/of detectoren vragen voor een goede scheiding en detectie. Met deze techniek kunnen kwalitatieve en kwantitatieve metingen worden verricht aan organische en anorganische componenten met een dampdruk die hoger is dan $0.001\text{-}1 \text{ mm Hg}$ bij de ingestelde kolomtemperatuur. Ook dienen de stoffen thermisch stabiel te zijn bij deze temperaturen. Gaschromatografie wordt veel gebruikt voor de bepaling van de concentratie van componenten die als sporen in een monster aanwezig zijn (ppm tot sub-ppt concentratie). In luchtmonsters worden de organische verontreinigingen vaak geconcentreerd bij verlaagde druk, voordat de analyse plaatsvindt. Hierdoor kan een deel van de te analyseren component verloren gaan. In tabel 4.2.8 wordt een opsomming gegeven van GC systemen voor de detectie van broeikasgassen met bijbehorende detectielimieten (Berezkin en Drugov, 1991).

Tabel 4.2.8 Gaschromatografie: detectoren en detectiegrenzen voor enkele broeikasgassen (Berezkin en Drugov, 1991).

Detector	CO_2	NH_3	NO	N_2O
Helium ionisatie	1 ppb	---	100 ppb	100 ppb
Aerosol detector	100 ppb	---	10 ppb	100 ppb
Electron Capture Detectie	10 ppb	---	10 ppb	1 ppb
Coulomb	0.01%	10 ppb	10 ppb	---
PID	---	---	1 ppb	---

Andere detectoren die regelmatig worden gebruikt voor het meten van broeikasgassen zijn:

- Detectie op basis van thermische geleidbaarheid (TCD), normaal gebruikt voor de detectie van CO₂ maar ook voor de detectie van CH₄ in speciale gevallen.
- Vlam ionisatie detectie (FID), gevoelig voor CH₄.
- Vlam fotometer detector (FPD)(Flame Photometer Detector) voor detectie van sulfides, o.a. H₂S.

De detectoren kunnen zowel alleen als gezamenlijk aan GC systemen worden gekoppeld, voor de *simultane analyse* van verschillende componenten (Sitaula *et al.*, 1992). Met behulp van GC worden normaal verschillen gemeten in de N₂O concentratie tot ongeveer 10 ppb (Fowler *et al.*, 1997). Detectielimieten beneden 200 ppb zijn mogelijk voor CH₄ (Crill *et al.*, 1995).

4.2.15.2 Toepassingsgebied

Onder speciale omstandigheden kunnen foto-ionisatie detectoren worden gebruikt voor de bepaling van de ammoniakconcentratie in lucht. Hierbij moet echter de kanttekening gemaakt worden dat deze systemen niet inherent specifiek zijn voor ammoniak. Met een bemonsteringssnelheid van 10 Hz, worden foto-ionisatie detectoren ook toegepast voor de meting van snelle wisselingen in gas concentraties met behulp van de commercieel verkrijgbare ultraviolet ionisatie kamer (UVIC) (Griffiths, 1993). Het grote debiet door de meetcel dat nodig is voor een dergelijke bemonsteringssnelheid zorgt in sommige gevallen voor locale stromingsprofielen in de lucht. De UVIC kan gebruikt worden voor het meten van ammoniak in situaties waarin is aangetoond dat er geen andere gassen zijn met een ionisatiepotentiaal die lager ligt dan die van ammoniak. De ionisatiepotentialen van een groot aantal gassen en dampen zijn opgeslagen in de database Casella CEL (2000).

Een methode om waterstof sulfide te detecteren gaat uit van een vlamfotometrische detector (GC/FPD) (Intersociety Committee, 1977b). Deze methode kan gebruikt worden voor de analyse van H₂S concentraties in de range van 10⁻¹¹ tot 10⁻⁸ gram / 0,56 ml (EPA, 1978; Stetter *et al.*, 1977). GC/FPD werd gebruikt om waterstof sulfide te meten dat uit lucht was verwijderd door middel van een actief koolfilter (Choi *et al.*, 1991). Vezels van actieve kool (uit teer gemaakt) konden worden gebruikt voor de oxidatie van H₂S tot het detecteerbare sulfaat.

4.2.15.3 Gebruikscondities

De detectie van componenten die van een kolom afkomen is mogelijk door fysische en chemische apparaten die in staat zijn om opdagende moleculen te detecteren in de mobiele fase. De efficiëntie en mogelijkheid om deze moleculen te detecteren hangen af van de mate van scheiding op de kolom welke bepaald wordt door de geometrie van de kolom (diameter, lengte, deeltjesgrootte) en de aard van de stationaire fase. In gaschromatografie

is de rol van de mobiele fase verwaarloosbaar vergeleken met de effecten van de stationaire fase. In vloeistofchromatografie zijn zowel de mobiele en stationaire fase van belang.

Het derde belangrijke element is de detector die in de praktijk werkt als een vermenigvuldigingsfactor als het de onderscheiding van moleculen betreft in complexe mengsels. Als de detector gevoelig en selectief is voor een gegeven component, dan is de bepaling vaak mogelijk, zelfs bij een slechte scheiding tussen de componenten in het mengsel. Met name in gaschromatografie treedt dit op, waar een grote hoeveelheid van dergelijke detectoren beschikbaar zijn zoals de vlamionisatie detector (FID), elektron capture detector (ECD), vlamfotometrische detector, alkalische vlam detector en de foto-ionisatie detector (PID). De combinatie van gaschromatografie met massaspectroscopie (GC-MS) opent de weg naar de onomstotelijke identificatie van geëludeerde componenten op basis van hun massaspectra. Als het wordt gebruikt in een selectief ion-detectie systeem (SID), is GC-MS extreem gevoelig en specifiek. Toepassing van GC-MS is alleen mogelijk als de massaspectra beschikbaar zijn van de componenten die gemeten moeten worden.

4.2.15.4 Karakteristieken

Een gaschromatografische procedure voor de automatische bepaling van ammoniak in lucht binnen een paar minuten wordt beschreven door Yamamoto *et al.* (1994) die hiervoor een buis gevuld met gealkaliseerd Porasil B gebruikten. De ammoniak werd thermisch gedesorbeerd, bevochtigd en gescheiden op een Chromosorb 103 GC kolom die was gecoat met 15% polyethyleen glycol met een gemiddelde molmassa van 6000 g.mol^{-1} en 5% natriumhydroxide oplossing. Detectie vond plaats met behulp van een foto-ionisatie detectie. Met de methode konden ammoniak concentraties van $1.4\text{-}70 \mu\text{g.m}^{-3}$ (2-100 ppb) continu gemeten worden in een urbane atmosfeer. Een detectielimiet van $0.014 \mu\text{g.m}^{-3}$ (0.02 ppb) werd geclaimd. In foto-ionisatie detectoren ioniseert ultraviolet licht de te detecteren moleculen tot ionen die worden opgevangen door elektroden. De hierdoor gegenereerde stroom is een maat voor de concentratie van de geïoniseerde moleculen. De UV lamp die wordt gebruikt in de detector wordt specifiek uitgezocht en gebruikt met de juiste spanning om exact de benodigde ionisatie-energie op te wekken van de te meten component. De ionisatie-energie voor ammoniak is 10.15 eV, waardoor een lamp van 10.9 eV gekozen wordt. De detector wordt aan de GC-kolom gekoppeld en heeft een gevoeligheid van $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ (150 ppb) met een bemonsteringssnelheid van 1 keer per 5 min.

Een procedure voor de bepaling van waterstof sulfide in lucht werd beschreven door het Intersociety Committee (1977b). Zij beschreven een optisch filter met een smalle bandbreedte die kan worden gebruikt om de karakteristieke zwavellijn bij $394 \pm 5 \text{ nm}$ te selecteren. Met behulp van gaschromatografie worden zwavelhoudende componenten met een relatief lage molecuulmassa gescheiden van de overige componenten voordat detectie plaatsvindt. Hierdoor is het mogelijk om kwantitatieve metingen te verrichten aan zwavelhoudende gassen zoals H_2S , SO_2 , methyl mercaptaan en dimethyl sulfide. In situaties waar slechts

minimale hoeveelheden gereduceerde sulfide verbindingen anders dan H₂S aanwezig zijn, is directe vlamspectroscopie mogelijk. In dit geval is de H₂S concentratie bij benadering dezelfde als de gemeten concentratie van alle zwavelhoudende componenten samen. Als er geen gebruik wordt gemaakt van gaschromatografie voor een scheiding in individuele componenten, kunnen absorberende stoffen worden toegepast om bijvoorbeeld selectief zwaveldioxide te verwijderen voordat het gasmonster wordt geanalyseerd met behulp van vlamfotometrie.

De detectielimiet van deze methode ligt in de range van 0,005 tot 0,013 mg.m⁻³ (0,0035 tot 0,009 ppm). Dit is globaal twee keer het te onderscheiden ruisniveau van waterstof sulfide, zwavel dioxide, methyl mercaptaan en dimethyl sulfide. De gevoeligheid kan worden verhoogd door het monster te concentreren door toepassing van een koude “uitvries-lus” in de aanvoerlijn van het monster. De uiterste detectielimiet wordt dan 0,5 mg.m⁻³ (0,35 ppm), maar deze kan naar behoefte worden uitgebreid naar lagere waarden door verdunning van het monster. Alhoewel er geen data beschikbaar zijn over de precisie en nauwkeurigheid van de methode voor monsters uit de atmosfeer, gaf het herhaaldelijk bemonsteren van standaard referentie gassen met een H₂S concentratie van 0,08 mg.m⁻³ (0,055 ppm) en een zwaveldioxide concentratie van 1,104 mg.m⁻³ (0,036 ppm) een relatieve standaarddeviatie te zien van minder dan 3% van de aanwezige hoeveelheid (Intersociety Committee, 1977b; WHO, 1981)

Een voordeel van vlamfotometrische detectie van componenten is het feit dat er geen chemische oplossingen nodig zijn en dat er alleen waterstof voor de vlam nodig is. Toch kan de behoefte aan een bron van gecompriemd waterstof nadelig zijn in sommige situaties. Het instrument wordt gekalibreerd met behulp van waterstof sulfide, zwaveldioxide, methyl mercaptaan en dimethyl sulfide permeatiebuisjes en een “dual-flow” verdunningsapparaat dat in staat is om standaard monsters te produceren met concentraties zwavelhoudende gassen die laag genoeg zijn in vergelijking tot de detectielimiet van de gebruikte methode. Omdat het uitgangssignaal van de lichtversterkingsbuis logaritmisch evenredig is met de aanwezige zwavelconcentratie, is het nodig om een logaritmische ijklijn te gebruiken of om een logaritmisch-lineaire versterker te gebruiken. Bij het gebruik van een van deze technieken werd het bereik van het instrument vastgesteld tussen 0,13 en 0,5 mg.m⁻³ (0,09 tot 0,35 ppm) met een ruisniveau van 1% (Intersociety Committee, 1977b). Verschillende commercieel verkrijgbare vlamfotometrische detectoren zijn verkrijgbaar (met of zonder scheiding van zwavelhoudende componenten door middel van gaschromatografie). Deze methode voor de analyse van waterstof sulfide is geschikt om te gebruiken als laboratorium methode voor kalibratie doeleinden of voor het continu monitoren van gassen in vaste opstellingen in het veld.

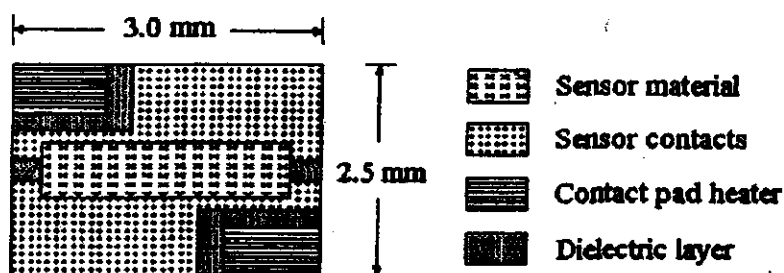
De gevoeligheid van H₂S detectie in lucht werd verbeterd met GC/ECD (Stetter *et al.*, 1977). De werkwijze van de detector is gebaseerd op het meten van de stroom die vrijkomt als waterstof sulfide elektrochemisch wordt geoxideerd bij een elektrode. Het gebruik van

deze methode resulteerde in een lagere detectielimiet van $3 \text{ pg H}_2\text{S m}^{-3}$ en een gevoeligheid van 0,5%. De analyseresultaten werden bereikt binnen twee minuten.

4.2.16 Halfgeleider sensoren

4.2.16.1 Beginsel

De sensor die werd gebruikt door Berckmans *et al.* (1992) bestaat uit een dikke film halfgeleidend metaaloxide. Deze sensoren werden geproduceerd met behulp van conventionele printplaat technologie op een 96% alumina ondergrond (substraat). Op deze substraten werd een multi-laag structuur verkregen die bestond uit een verhittingselement, een contactlaag, een di-elektrische laag en een gas gevoelige halfgeleider metaaloxide laag. De individuele sensoren werden door middel van een laser gescheiden van het substraat om vervolgens te worden opgehangen aan de contactpunten. Een typische layout voor een sensor voor de karakterisering van nieuwe sensormaterialen is weergegeven in figuur 4.2.13. De opstelling voor het kalibreren van de ammoniak sensor (Van Geloven, 1992) is eveneens weergegeven (zie figuur 4.2.14).

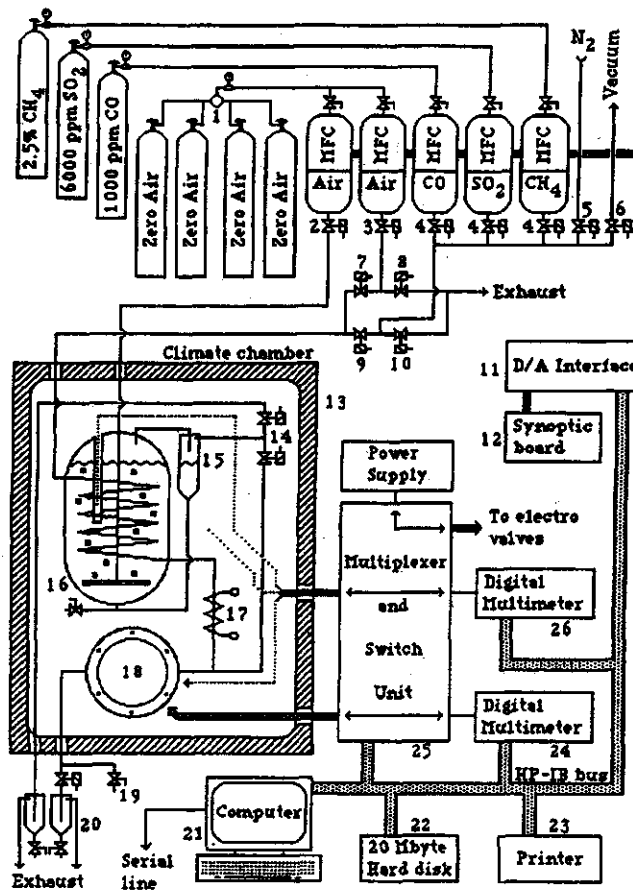


Figuur 4.2.13 De structuur van een typische ammoniak sensor met een alumina substraat

De geleidbaarheid van halfgeleidende metaaloxide lagen bij een specifieke temperatuur wordt beïnvloed door de aanwezigheid van reducerende gassen in de omringende atmosfeer. In het algemeen wordt de verandering in de geleidbaarheid beschreven door:

$$\sigma = \sigma_0 + p \cdot [C_R]^s$$

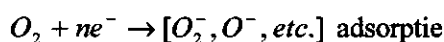
Waarbij σ en σ_0 respectievelijk de geleidbaarheid zijn van het sensormateriaal bij blootstelling aan het gasmengsel en aan onverontreinigde lucht. $[C_R]$ is de concentratie van de reducerende verontreiniging en p en s zijn de constanten die afhangen van de samenstelling en fysisch /chemische karakteristieken van het sensormateriaal en de aard van het reducerende gas.



Figuur 4.2.14 Overzicht van een meetsysteem voor de kalibratie van een ammoniak sensor

Gebaseerd op metingen met een halfgeleider sensor voor ammoniak die door Kawashima en Yonemura (2001) *in situ* zijn uitgevoerd in het laboratorium stelden zij een protocol op hoe deze sensoren gebruikt dienden te worden voor het kwalitatief meten van de ammoniak concentratie in lucht. De halfgeleider sensor voor ammoniak (Krause en Janssen, 1991; Environmental Agency Air Quality Bureau, 1997) bestond uit een stuk gesinterd tinoxide die was voorzien van een palladium katalysator aan de buitenkant van het sensor oppervlak. De specificiteit voor ammoniak werd verkregen door gebruik te maken van de effecten van de palladium katalysator, waardoor de gevoeligheid werd verhoogd en de onvlambare gasen werden verbrand. Verandering in de elektrische potentiaal op het oppervlak van de tinoxide halfgeleider werd veroorzaakt door gas adsorptie, waardoor de elektrische weerstand van het materiaal veranderde. De tinoxide halfgeleider wordt aangetast door de thermische ontleding van een tinhydroxide ($\text{Sn}(\text{OH})_n$) laagje.

In schone lucht zonder ammoniak blijft het halfgeleider oppervlak in thermisch evenwicht met zuurstof zoals hieronder is weergegeven:



Hierin is ne^- het aantal vrije elektronen in de halfgeleider. Als de lucht ammoniak bevat (een reducerend gas) dan treedt er een oppervlakteoxidatie op die afhankelijk is van de ammoniak concentratie:



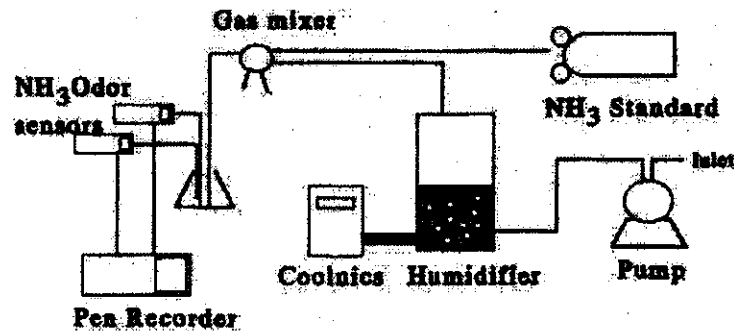
Elektronen die worden ingevangen door zuurstof dat is geadsorbeerd aan het oppervlak, worden vrijgegeven aan de halfgeleider, waardoor de weerstand van de halfgeleider wordt verlaagd. Een elektronische schakeling zet deze verandering om in een voltageverschil dat kan worden uitgelezen als respons van het systeem.

4.2.16.2 Toepassingsgebied

Conventionele methoden voor het meten van de concentratie ammoniak (FTIR, diffusie/denuder systemen, chemiluminescentie etc.) vertonen gebrek aan eenvoud en gemak omdat deze technieken elektriciteit vragen en een lage responstijd hebben omdat ze veelal gebaseerd zijn op batch processen. Daarom zijn ze ongeschikt om *in situ* experimenten mee uit te voeren bij normale weersomstandigheden. De toepassing van halfgeleider ammoniak sensoren heeft deze nadelen niet. Alhoewel de kwantitatieve bepalingen nog twijfel oproepen, kunnen deze sensoren worden eenvoudig worden toegepast gedurende langere tijd, en op plaatsen zonder elektriciteitsvoorzieningen. Over het meten van waterstof sulfide in het veld met gecoatte halfgeleiders zijn weinig gegevens gepubliceerd (Thompkins en Becker, 1976).

4.2.16.3 Gebruikscondities

Volgens Kawashima en Yonemura (2001), maken hydroxyl groepen (OH⁻) aan het oppervlak van de halfgeleider deel uit van de oppervlaktereacties, terwijl ze in evenwicht zijn met de waterdamp in de omgevingslucht. Daarom is het zaak om bij toepassing van dergelijke sensoren ook de relatie tussen sensorsignaal en atmosferische waterdamp te onderzoeken. In hun laboratorium maakten zij gebruik van gesynthetiseerde lucht met verschillende concentraties ammoniak en waterdamp, en werd het sensor signaal onderzocht. De hoeveelheid waterdamp werd gecontroleerd door de lucht door een bubbel apparaat te leiden (een bevochtiger/ ontvochtiger) waarmee tevens de temperatuur van de ingaande luchtstroom kon worden gecontroleerd. Zowel de luchtvochtigheid als de concentratie ammoniak konden op deze wijze worden gecontroleerd door het mengen van standaard ammoniak met de lucht die de bevochtiger verliet (zie figuur 4.2.15). Teflon slangen (4mm × 6mm) werden gebruikt om de apparatuur met elkaar te verbinden.



Figuur 4.2.15 Schematisch diagram van het apparaat dat werd gebruikt voor de metingen van de respons van de ammoniak sensor bij verschillende concentraties ammoniak en bij verschillende luchtvochtigheid

Om de karakteristieken van de ammoniak sensor in het laboratorium te meten, maakten Kawashima en Yonemura (2001) stapsgewijze veranderingen in de ammoniak concentratie en waterdamp, terwijl het signaal van de sensor werd gemeten. Binnen de controle range van 0.1-5 ppm, namen zij een verlenging van de responstijd waar bij een verlaging van de concentratie (speciaal wanneer deze beneden 1 ppm kwam). De luchtvochtigheid heeft een overeenkomstig effect op de sensor als ammoniak. De methode om hiervoor te corrigeren gaat uit van de volgende relatie tussen de dampspanning van water en de ammoniak concentratie:

$$M = k_1 \cdot e + k_2 \cdot C_{NH_3} + k_3$$

Waarbij M het signaal van de ammoniak sensor is, e de dampspanning van het water (hPa), C_{NH_3} de ammoniak concentratie (ppb) en k_1 , k_2 en k_3 constanten zijn. Deze relatie laat zien dat de ammoniakconcentratie C_{NH_3} kan worden geschat volgens:

$$C_{NH_3} = a_1 \cdot M + a_2 \cdot e + a_3$$

waarbij a_1 , a_2 en a_3 constanten zijn die verschillen voor elke sensor.

4.2.16.4 Karakteristieken

Het is bekend dat het gebrek aan selectiviteit van halfgeleider metaaloxides een nadeel is voor toepassing van deze instrumenten voor metingen in een complexe atmosfeer. Toch wegen de voordelen zoals de hoge gevoeligheid en de lage kosten hiertegen op, waardoor verder onderzoek op het gebied van verbetering van de selectiviteit, hetzij door optimalisering van het sensormateriaal en /of door toepassing van geschikte verwerkingstechnieken en het gebruik van zogenaamde sensor arrays. Alhoewel er verschillende veelbelovende sensoren gevonden zijn die gevoelig genoeg zijn voor de meting van ammoniak, worden deze sensoren nog niet veel gebruikt voor het meten in stallen.

De chemische ammoniak sensor (een soort veldeffect transistor) gebruikt door Janssen en Krause (1990) en Krause en Janssen (1990, 1991) heeft een detectie range voor ammoniak tussen 1 en 1000 ppm, een responstijd kleiner dan 1 seconde en een nauwkeurigheid van $\pm 10\%$ bij een ammoniak concentratie tussen 4 en 500 ppm. Het principe waarop deze sensor berust zorgt voor een beperkte nauwkeurigheid die wordt veroorzaakt door drift van het signaal over langere tijdspannen.

De ammoniak sensor is in staat om zelfs lage ammoniak concentraties te meten van ongeveer 0.1 ppm. De responssnelheid waarbij 90% van het eindsignaal wordt bereikt, bedraagt 15 seconden bij 1 ppm en 30 seconden bij 0.1 ppm. Dit maakt de geschiktheid van het instrument als ammoniak sensor duidelijk. Omdat de sensor ontvlambare gassen verwijderd door ze te oxideren heeft hij een grotere selectiviteit voor ammoniak dan andere geur sensoren. Verder wordt aangenomen dat de sensor weinig wordt gestoord door de omgevingstemperatuur omdat het ammoniak metende deel van de sensor tussen 300 en 400°C wordt gehouden (Environmental Agency Air Quality Bureau, 1997). Toch is nog weinig bekend over de effecten van luchtvochtigheid op het responsgedrag van de sensor.

4.2.17 Dynamische olfactometrie

Geur kan op twee wezenlijk verschillende manieren worden gekarakteriseerd, enerzijds via beschrijving van de zintuiglijke waarneming (de sensorische evaluatie), en anderzijds via een chemisch-analytische beschrijving van het gasmengsel. Door de complexiteit van gasmengsels en de zeer lage concentraties van geurbepalende stoffen is de chemisch-analytische benadering van geur (nog) niet sterk ontwikkeld en ligt het accent in geuronderzoek op de sensorische benadering.

De zintuiglijke ervaring van geur kan uitgedrukt worden in termen als de intensiteit (sterkte), de herkenbaarheid van de prikkeling en de hieraan gekoppelde ervaringen en emoties (geurkarakter), en afgeleid hiervan de aangenaamheid (ook wel de hedonische waarde genoemd). Om het effect van persoonlijke variatie en andere omgevingseffecten op deze ervaringen zoveel mogelijk te elimineren zijn sedert de jaren zeventig en tachtig gestandaardiseerde meetprocedures ontwikkeld gebaseerd op sensorische panels. De sensorische methoden zijn onder te verdelen naar de twee hoofdeigenschappen van geur namelijk de concentratie waarvan de ervaren geurintensiteit afhangt, en de aangenaamheid of hedonische waarde van de geur bij een gegeven geurconcentratie. Hier zal uitsluitend de bepaling van de geurconcentratie worden besproken aangezien deze parameter wordt gebruikt in het vaststellen van de emissie van geur. De methode waarmee de geurconcentratie in de sensorische benadering wordt bepaald wordt aangeduid als olfactometrie. In dit hoofdstuk zal de benadering zoals die staat beschreven in de Nederlandse voornorm NVN2820/A1 (NEN, 1995, 1996) worden toegelicht. Deze voornorm staat aan de basis van de thans in ontwikkeling zijnde Europese voornorm (prEN 13725).

4.2.17.1 Beginsel

De geurconcentratie wordt vastgesteld aan de hand van de hoeveelheid geureenheden per volume-eenheid. De geureenheid kan omschreven worden als de hoeveelheid geurveroorzakende gassen die opgemengd in 1 m³ lucht tot een geurconcentratie leidt die door 50% van een groep mensen net kan worden onderscheiden van geurvrije lucht, en door de andere 50% niet van geurvrije lucht kan worden onderscheiden.

De bepalingmethode voor het vaststellen van de geurconcentratie is gebaseerd op het aanbieden aan een geurpanel van een reeks bekende verdunningen van het geurmonster met een afnemende verdunningsfactor (meestal met een factor 2 afnemend). Panelleden krijgen via de uitstroom van twee geurbekers zowel de verdunde lucht als geurvrije lucht aangeboden (20 l.min⁻¹). Zij dienen aan te geven uit welke beker de verdunning stroomt, en vermelden hierbij of zij hiervan zeker zijn, een vermoeden hebben, of dat de keuze een gok is (althans in de momenteel gangbare norm NVN2820/A1, zie hieronder). De meetsessie wordt begonnen met een sterke verdunning (dus zeer lage geurconcentratie), en wordt beëindigd bij de verdunningsstap waarbij alle panelleden de juiste beker met zekerheid aanwijzen. Uit de verdunningsreeks wordt vervolgens berekend bij welk verdunningsniveau 50% van het panel de geur met zekerheid kan onderscheiden van geurvrije lucht. Per definitie geldt nu dat monsterlucht met deze verdunningsfactor één geureenheid per m³ bevat. Vervolgens kan hier van worden afgeleid dat de niet-verdunde monsterlucht een geurconcentratie bevat gelijk aan de berekende verdunningsfactor. Wanneer bijvoorbeeld de monsterlucht 500 keer verdund dient te worden om te worden onderscheiden door 50% van het panel dan bevat deze lucht een geurconcentratie van 500 geureenheden per m³ lucht. Vanuit de definitie van een geureenheid volgt immers dat deze 500 geureenheden een hoeveelheid geurmassa vertegenwoordigt in een m³ lucht die door terugbrenging met een factor 500 in een gelijk volume (dus 500 keer verdund) de 50%-respons van het panel teweegbrengt en daarmee nog juist de geurmassa horend bij één geureenheid bevat.

De definitie van de geureenheid is vrij gecompliceerd omdat het om een fysiologische respons op een stimulans gaat waarbij de stimulans uit allerlei verschillende gassamenstellingen kan bestaan. De basisgedachte achter de definitie van de huidige geureenheid is om de fysiologische reactie als uitgangspunt te nemen waarbij de hoeveelheid substantie die een bepaald fysiologisch effect (geurbeleving) veroorzaakt, wordt uitgedrukt als een meervoud van de dosis die een nader gedefinieerd effect bij 50% van een populatie veroorzaakt. Bij geurmeten is dat nader gedefinieerde effect dus de detectiegrens waarop de geur net kan worden onderscheiden van een neutrale lucht. De concentratie bij deze detectiegrens wordt ook wel de geurdrempel genoemd. Vanuit deze definitie zal het ook duidelijk zijn dat de hoeveelheid geur van monsters met verschillende geurprofielen niet optelbaar zijn.

Hoofdelementen in de Nederlandse norm NVN2820 zijn de inrichtings- en prestatie-eisen die aan de olfactometer worden gesteld, de verplichte calibratieprocedure van de olfacto-

meter voor het handhaven van de juiste verdunningsniveaus, berekeningswijzen, ringtesten en de selectie- en calibratieprocedure van het geurpanel. Aangezien uit kostentechnische overwegingen geurpanels meestal niet meer dan 4 – 8 personen bevatten is de te bereiken nauwkeurigheid (herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid) door aselechte trekking van panelleden uit de gehele bevolking beperkt. De grenzen worden hierbij gesteld door de steekproefomvang in relatie tot de spreiding in geurgevoeligheid tussen personen in de bevolking. Ter verbetering van de nauwkeurigheid is in de NVN2820 een procedure opgenomen waarbij niet de steekproefomvang wordt vergroot maar waarbij de spreiding tussen te selecteren personen wordt teruggebracht door uit een nader bepaalde deelpopulatie met een veel geringere spreiding te selecteren. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het referentiegas n-butanol en de aanname dat de geurgevoeligheid voor dit specifieke gas gecorreleerd is aan de gevoeligheid voor andere geuren. Geurlaboratoria dienen volgens de meest recente norm NVN2820/A1 panelleden te selecteren uit de deelpopulatie met een geurdrempel voor n-butanol die tussen 20 en 80 ppb ligt. Een zeer waarschijnlijk positief neveneffect van deze selectieprocedure is dat de spreiding verder wordt teruggebracht door het daarbij optredende trainings- en gewinningseffect. De ligging van de geurdrempel van panelleden wordt voortdurend geverifieerd om te waarborgen dat ze tussen de onder- en bovengrens ligt.

Bij de bepaling wordt de monsterlucht verdund door een verdunningsapparaat die de olfactometer wordt genoemd. Dit apparaat combineert een ingaande stroom van het monstervat en een stroom van geurvrije lucht tot een continue stroom van verdunde lucht die via geurbekers aan panelleden wordt aangeboden. In oudere technieken werden hiervoor eveneens apparaten gebruikt die eerst reeksen van verdunde lucht opsloegen en daarna aanboden. Deze volumineuze apparaten worden statische olfactometers genoemd. Ter onderscheid hiervan worden de thans gangbare verdunningsapparaten dynamische olfactometers genoemd omdat een continue verdunningsstroom wordt geproduceerd. De op deze apparaten gebaseerde bepalingstechniek wordt daarom dynamische olfactometrie genoemd.

4.2.17.2 Toepassingsgebied

In de loop der jaren is dynamische olfactometrie wereldwijd geaccepteerd als de standaardmethode voor de sensorische bepaling van de geureenheid. Andere meetmethoden voor geurconcentratie zoals de Amerikaanse injectiespuitmethode (ASTM, 1978) en de butanol-olfactometer (Dravnieks en O'Neill, 1979) zijn op de achtergrond geraakt. De verklaring hiervoor is dat dynamische olfactometrie de beste mogelijkheden biedt om onder gecontroleerde omstandigheden tot acceptabele herhaalbare resultaten te komen. Sedert eind jaren tachtig heeft zich een proces van standaardisatie in de olfactometrie voltrokken. Doel hiervan was enerzijds de meetcijfers van verschillende laboratoria vergelijkbaar te maken, en anderzijds de tot dan toe beperkte nauwkeurigheid te verbeteren. Een belangrijke mijlpaal hierbij was de ontwikkeling van een gecertificeerde meetmethode in de vorm van de eerste Nederlandse voornorm NVN2820 die in 1995 werd gepubliceerd (NEN,

1995). Deze standaard is de basis geweest voor de thans in ontwikkeling zijnde Europese geurconcentratie-norm. De NVN2820 kan beschouwd worden als de eerste praktisch bruikbare standaard voor het bepalen van geurconcentraties.

De methode wordt in Nederland gebruikt en geaccepteerd in emissieonderzoek voor het bepalen van geuroverlast rond industriële bronnen in het kader van milieuvergunningtrajecten. Sedert enige jaren wordt op basis van de beschreven methode onderzoek verricht naar de geuruitstoot uit stalsystemen in de veehouderij volgens een gestandaardiseerd meetprotocol (Ogink en Lens, 2000).

4.2.17.3 Karakteristieken

Olfactometrie is niet geschikt voor het verrichten van continue metingen in luchtstromen. Voor de bepaling dienen in het algemeen luchtmonsters van 30 tot 60 liter te worden genomen die volgens norm-voorschrift binnen 32 uur in een geurlaboratorium dienen te worden geanalyseerd. De te volgen procedure maakt het opzetten van elkaar opvolgende metingen over korte tijdsintervallen omslachtig en bijzonder kostbaar. In de praktijk worden veelal monsterintervallen van 10 minuten tot 2 uur gehanteerd.

Ten aanzien van de meetnauwkeurigheid worden in de NVN2820 eisen gesteld aan de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van de metingen. De herhaalbaarheid wordt hierbij uitgedrukt met de parameter r die de factor voorstelt waarmee twee opeenvolgende metingen aan hetzelfde monster onder herhaalbaarheidsconditie maximaal mogen verschillen in 95% van de gevallen. De herhaalbaarheidscondities hebben hierbij betrekking op metingen door hetzelfde panel op dezelfde dag in hetzelfde laboratorium. Parameter r mag niet groter dan 3 zijn. Dit correspondeert met een toegelaten variatiecoëfficiënt tussen opeenvolgende metingen van ca. 40 %. In de meetpraktijk zijn variatiecoëfficiënten van 15 tot 25% tussen duplo's van stalluchtmonsters gebruikelijk (Ogink en Klarenbeek, 1997). Ten aanzien van de reproduceerbaarheid (R) wordt door de NVN2820 als eis gesteld dat analyseresultaten van identieke monsters niet meer dan een factor 4 mogen verschillen tussen verschillende laboratoria in 95% van de gevallen. Dit komt overeen met een variatiecoëfficiënt van ca. 50%.

4.2.18 Samenvatting

In de samenvatting zijn twee tabellen opgenomen waarin de eigenschappen en gegevens van de voorgaande meetmethoden zijn samengevat. In tabel 4.2.9 zijn de bemonsteringsmethoden en meetmethoden van de diverse meetmethoden aangegeven. In tabel 4.2.10 zijn de eigenschappen en te meten limieten en referenties opgenomen.

Tabel 4.2.9 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van de wijze van meten, bemonsteringsmethode en te meten veranderingen

Methode	Bemonsteringsmethode	Selectiviteit en bemonstering	Actie in meetgedeelte	Verandering te meten	Meetmethode
Colorimetrisch	Doorblazen lucht	Adsorptie in vloeistof	Chemische reactie	Optische kleurverandering	Absorptie meten
Papieren strookjes	Lucht langs oppervlak blazen	Adsorptie aan oppervlak	Chemische reactie	Optische kleurverandering	Vergelijken kleur
Detectiebuisjes	Doorblazen lucht	Actief oppervlak vulstof	Chemische reactie	Optische kleurverandering	Aflezen frontlangte
Nachchemisch	Doorborrelen lucht	Basen opnemen in zuur	Chemisch evenwicht	Chemische samenstelling	Chemische analyse
Passieve diffusie	Diffusie door membraan	Basen opnemen in zuur	Chemisch evenwicht	Chemische samenstelling	Chemische analyse
Denuder Filterpack	Doorleiden lucht	Adsorptie aan actief oppervlak	Extractie actief oppervlak	Samenstelling extractievist.	Chemische analyse
Annuläre denuder	Lucht langs vloeistof	Adsorptie in vloeistof	Chemisch evenwicht	Chemische samenstelling	Chemische analyse
Thermische denuder	Lucht langs Temperatuurzones	Reactie en adsorptie	Trapsgewijze desorptie	Chemische samenstelling	Chemische analyse
Nette denuder	Lucht langs continue toevoegde en onttrokken adsorptie vloeistof	Adsorptie in vloeistof	Chemisch evenwicht	Chemische samenstelling	Chemische analyse
DOAS	Geen	Licht (UV en zichtbaar) door lucht sturen	Absorptie door moleculen	Mate van absorptie	Fotodetector
FT-IR	Geen	Licht (infrarood) door lucht sturen	Absorptie door moleculen	Mate van absorptie	Fotodetector
TD-LAS	Lucht wordt door onderdruk in de meetcel gezogen	Gemoduleerd laserlicht (infrarood) door meetcel	Absorptie door moleculen	Mate van absorptie	Fotodetector
NDIR	Lucht wordt door onderdruk in de meetcel gezogen	Licht (infrarood) met nauwe bandbreedte door meetcel	Absorptie door moleculen	Mate van absorptie	Fotodetector
FAS	Lucht wordt in een afgesloten meetcel gezogen	Gemoduleerd licht wordt door de meetcel gestuurd	Absorptie door moleculen veroorzaakt opwarming	Opwarming geeft tijdelijke drukverschillen	Microfoon
FAS-IR	Lucht wordt in een afgesloten meetcel gezogen	Gemoduleerd infrarood licht wordt door de meetcel gestuurd	Absorptie door moleculen veroorzaakt opwarming	Opwarming geeft tijdelijke drukverschillen	Microfoon
Fotochemisch (PAPA)	Lucht wordt door onderdruk in de meetcel gezogen	Monster tweemaal analyseren, tussenrijds oxidatie door ozon genererende UV-lamp	Absorptie door moleculen	Spectrum verandert omdat verschillende moleculen zijn geoxideerd. Verschulmeting	Fotodetector
Chemiluminescentie	Lucht door reactieruimte leiden	Reactie van gas levert een sangeslagen reactieproduct op	Terugvallen van het reactieproduct naar de grondtoestand	Uitgezonnen hoeveelheid licht	Fotodetector
Fluorescentie	Lucht langs oppervlak leiden	Reactie van gas levert een aan te slaan reactieproduct op	Geen	Uitgezonnen hoeveelheid licht na excitatie	Fotodetector
Gaschromatografie	Lucht door een kolom geeft een uiterafdeling in componenten met verschillende retentietijd	Scheiding door verschillen in verdeelingscoëfficiënt tussen gas- en vloeibare fase	Sequentiële detectie van individuele componenten	- Ionenstroom - Elektronen	Ionisatie detector Elektron capture
Elektrochemische cellen	Diffusie door membraan in elektrolyt	Opname in vloeistof	Chemisch evenwicht	- Geleidbaarheid Elektrochemische potentiaal	Geleidbaarheid Voltmeter
Halfgeleider sensoren	Lucht langs sensor leiden	Adsorptie aan het oppervlak van de sensor	Chemisch evenwicht	Geleidbaarheid halfgeleider	Voltage (bij gelijkrijvende stroomsterkte)

Tabel 4.2.10 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van eigenschappen en te meten limieten en referenties

TECHNIQUE	COMPONENT	MEASURING RANGE	DETECTION LIMIT	ACCURACY	PRECISION	RESOLUTION	INTERFERENCES	REFERENCES
Colimetrische bepaling Direct Chemische Methoden - Papier strijplijes - Detectiebuisjes	H ₂ S	0.0008-50 ppm	0.8 ppb	10%	5-12%	120 min		Intersociety Comitè (1974), Natusch et al. (1974), Leichnitz, 1977
	H ₂ S	0.001-50 ppm						Denmead (1979)
	NH ₃	10-100 ppm	2.5 ppm	10-25%				Braun et al. (1990), Savik et al. (1994), Diager (1997), Wheeler et al. (2000)
	H ₂ O	0.1 ppm to 4%		4% or 12 ppb	5-10%			Wheeler et al. (2000)
Indirect Chemische methoden Passieve Diffusie Monitorings Denuders - Denuder-filterpack combinatie - Anulair Denuders - Thermodenuders - Continuous Flow Denuders - AMANDA - Amor - Airtomonia - Fast Response Sensor Elektrochemische cellen	NH ₃							
	NH ₃	25-500 ppb	2.5 ppm	20-25%				Wheeler et al. (2000)
	NH ₃	0.035-14 µg m ⁻³	0.1-0.2 ppb	15-20%	2-15%	30 min-4 h		Keuken et al. (1989) Langford et al. (1989) Wyers et al. (1993) Slanina & Wyers (1994) McGinn & Janzen (1997) Erisman et al. (2001)
	NH ₃		0.1 µg m ⁻³	1%	5 % (°)			
	NH ₃		0.05-0.1 µg m ⁻³	1%	3.7 % (°)	10 min		
	NH ₃		0.006-0.01 µg m ⁻³	2.5%	2%	2 min		
	NH ₃		0.01 µg m ⁻³	2%		3 min		
	NH ₃		0.1 µg m ⁻³	3%		5 min		
	NH ₃		0.5 µg m ⁻³			30 s		
	NH ₃	0-300 ppm (minimum range) 0-1000 ppm (maximum range)						
UV-DOAS	H ₂ S	1-1000 ppm	0.8-1000 ppb	1 ppm	2% of reading	1 ppm		Spallity et al. (1991) Platt (1994) Sommer et al. (1995) Mennen et al. (1996) Sjogist (1997)
	NH ₃							
FTIR (Fourier getransformeerde Infrarood Spectroscopie)	N ₂ O		1-20 ppb					Spallity et al. (1991)
	NH ₃		1-15 ppb	1.7 µg m ⁻³	5%	5 min (1 km) 1 min (1 cm ⁻¹)	H ₂ O, CO, CO ₂ H ₂ O, CO ₂	Chang & Tsou (1994) Haus et al. (1994) Schafer et al. (1996) McGinn & Janzen (1997) Stach (2000) Graziosi (2000)
	CH ₄		2-30 ppb	20%			H ₂ O, N ₂ O	Schiff et al. (1994) Sigrist (1997)
	HCN		0.4 ppb					Peeters et al. (2000) Graziosi (2000)
	H ₂ S		400 ppb					Peeters et al. (2000) Graziosi (2000)
Diode Laser -TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) -CEA (Cavity Enhanced Absorption)	N ₂ O		0.05-20 ppb					Schiff et al. (1994) Sigrist (1997)
	NH ₃		0.025-1 ppb	10%	5%	1 min		Peeters et al. (2000) Graziosi (2000)
	CH ₄		0.25-10 ppb					Hensen & Scharif (2001)
	HCN		12-240 ppb					
	H ₂ S		2000 ppb					
NDIR (Non-Dispersive Infrarood)	NH ₃		100 ppb			1 s	Water and CO ₂	Peeters et al. (2000)
	NH ₃		0.15-0.35 ppm					
	CH ₄		0.1 ppm					
	N ₂ O	0-5 ppm	0.005 ppm	4% or 12 ppb		< 1ppm	Water vapor, CO ₂ , CO, NO, NO ₂	Denmead (1979)

Tabel 4.2.10 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van eigenschappen en te meten limieten en referenties (vervolg)

TECHNIQUE	COMPONENT	MEASURING RANGE	DETECTION LIMIT	ACCURACY	PRECISION	RESOLUTION	INTERFERENCES	REFERENCES
FAS (fotokoelstische Spectroscopie)	N ₂ O		1-50 ppb			10-20% of background value	CO ₂ , water vapor, CH ₄	van 't Klooster <i>et al.</i> (1992) Sigrist (1997) Greaterex (2000)
	NH ₃		0.4-150 ppb	0.5 ppb or 1%		< 2 s		
	CH ₄		1-100 ppb				CO ₂ , Water vapor	
	H ₂ S		40 ppbv					
	N ₂ O		0.005 ppm					
	NH ₃		0.15-0.35 ppm			2 min		
	CH ₄		0.1 ppm					
	H ₂ S		50 ppm					
	HCN		0.3 ppm					
	H ₂ S		0.001-50 ppm	0.2 ppbv	20%	10%	50 min	
Fotochemische Analyse Chemiluminescentie	NH ₃		0.35 µg m ⁻³		1% or 0.2 µg m ⁻³	< 1 min		Meinen <i>et al.</i> (1986) Wairland <i>et al.</i> (2000)
	H ₂ S		2 µg m ⁻³			2 s		
Fluorescentie	NH ₃		0.01-1 ppt	20% @ 1 µg N m ⁻³	5%	30-0.5 min		Baker <i>et al.</i> (2001) Nakano <i>et al.</i> (1995) Vaughan <i>et al.</i> (1996)
	H ₂ S		0.1-0.7 ppm		10% @ 1 µg N m ⁻³	40-10 s		
Gaschromatografie & Foto-ionisatie detectoren	H ₂ S		< 0.2 ppbv		20%	50 min		Stetter <i>et al.</i> (1977)
	CH ₄ (TCD)		< 200 ppb					Intersociety Comité (1977b) Hutchinson <i>et al.</i> (1982)
	CH ₄ (FID)		1-500 ppb	1%	0.20%	10 min		Choi <i>et al.</i> (1991)
	N ₂ O (ECD)		1-10 ppb		2%	< 1 min		Berezkin & Drugov (1991)
	NH ₃ (ECD)		9.3 ng/ml NH ₃ -N					Breum & Shotte (1991)
	NH ₃ (FTD)	2-100 ppb up to 10000ppm				< 3s		Crill <i>et al.</i> (1995)
	NH ₃ (FID)	3.5-350 ppb		15%	10%	3-5 min		Marik & Levin (1996)
	NH ₃ (Coulomb)		0.02-3.5 ppb					van 't Klooster <i>et al.</i> (1996)
	H ₂ S							Fowler <i>et al.</i> (1997) Sigrist (1997) Scharff <i>et al.</i> (2001)
	Halfgeleider Sensoren	NH ₃	1-1000 ppm 0.1-5 ppmv	0.1 ppbv	10%	9.7 ppbv	< 1 s 10 min	

4.2.19 Literatuur

- Adema, E.H., Mejsstrik, V. and Binek, B. 1991. The determination of NH₃ concentration gradients in a spruce forest in south Bohemia, CSSR, 1988, using a passive sampling technique. Agricultural University, Wageningen, *Report R-501*, 15 pp.
- Aneja, V.P., Stahel, E.P., Rogers, H.H., Witherspoon, A.M. and Heck, W.W. 1978. Calibration and performance of a thermal converter in continuous atmospheric monitoring of ammonia. *Analytical Chemistry* **50**, 1705-1707.
- Appel, B.R., Winer, A.M., Tokiwa, Y. and Biermann, H.W. 1990. Comparison of atmospheric nitrous acid measurements by annular denuder and differential optical absorption systems. *Atmos. Environ.* **24A(3)**, 611-616.
- ASTM. 1978. Standard test method for measurement of odor in atmospheres (dilution method). American Society for Testing Materials Report F-1391, Philadelphia
- Baker, J.E., Meisinger, J.J., Meyers, T.P., Scudlark, J.R. and Siefert, R.L. 2001. Assessment of ammonia emissions and deposition from agricultural operations and urban areas in the Chesapeake Bay airshed.
- Barnesberger, W. L. and Adams, D. F. 1969. Field comparison of the coulometric, colorimetric, and lead acetate tape analysis methods for sulfur-containing gases. *Tappi*, **52** 1302-1306.
- Berckmans, D., Ni, J.Q., Roggen, J. and Huyberechts, G. 1992. Testing an ammonia sensor for livestock buildings. *ASAE Meeting presentation*. International Winter Meeting, Nashville, 1992.
- Berezkin, V.G. and Drugov, Y.S. 1991. Gas chromatography in air pollution analysis. *J. of Chromatography Library* **49**.
- Bicanic, D.D., Reuss, J., Veeken, K. and Sikkens, C. Trace gas analysis by means of laser photoacoustic spectroscopy.
- Biermann, H.W., Tuazon, E.C., Winer, A.M., Wallington, T.J. and Pitts, J.N., Jr. 1988. Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long path length infrared and ultraviolet visible spectroscopy. *Atmospheric Environment* **22**, 1545-1554.
- Blatter, A., Fahrni, M. and Neftel, A. 1992. A new generation of NH₃ passive samplers. In *Development of analytical techniques for atmospheric pollutants* (ed. Allegrini, I.), pp. 171-176. Air Pollution Research Report 41, Commission of the European Communities, Brussels.
- Bleijenberg, R. and Ploegaert, J.P.M. (eds.) 1994. Handleiding meetmethode ammoniakemissies uit mechanisch geventileerde stallen: Apparatuur, installatie en gegevensverwerking. Wageningen, IMAG-DLO report 94-1.
- Bohem, H. 1983. Elektrochemische Gassensoren und Gasanalysengeräte (Electrochemical gas sensors and gas analyzers). *Technisches Messen* **50**, 399-406.

- Bos, R. 1980. Automatic measurement of atmospheric ammonia. *J. Air. Pollut. Control Assoc.* **30(11)**, 1222-1224.
- Breum, N.O. and Shotte, J. 1991. Displacement air flow in a printing plant measured with rapid response tracer gas system. *Building Serv. Eng. Res. Technol.* **12(1)**, 39-43.
- Breum, N.O., Takai, H. and Rom, H.B. 1990. Upward vs. downward ventilation air flow in a swine house. *American Society of Agricultural Engineers* **33(5)**, 1693-1699.
- Capellani, F., Melandrone, G. and Restelli, G. 1985. Diode laser system for measurement of gaseous ammonia in ambient air. *Environmental Measurement and Assessment* **5**, 271-281.
- Casella C E L Ltd 2000. UVIC-750 Instruction Manual. Casella CEL Ltd., Bedford, 48 pp.
- Chang, S.Y. and Tso, T.L. 1994. Measurement of the Taiwan ambient trace gas concentration by kilometer-path length fourier transform infrared. *Analytical Sciences* **10**, 193-201.
- Choi, J., Hirai, M. and Shoda, M. 1991. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide by air over an activated carbon fibre. *Applied Catalysis A: General* **79**, 241-248.
- Crill, P.M., Butler, J.H., Cooper, D.J. and Novelli, P.C. 1995. Standard analytical methods for measuring trace gases in the environment. In *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water. Methods in ecology series* (eds. Matson, P.A. and Harriss, R.C.), pp. 164-205. Oxford, Blackwell Science.
- Denmead, C. F. 1962. Air pollution by hydrogen sulfide from a shallow polluted tidal inlet, Auckland, New Zealand. In: *Clean Air Conference*, Sydney, Australia.
- Denmead, O.T. 1979. Chamber systems for measuring nitrous oxide emission from soils in the field. *Soil Sci. Soc. Am.J.* **43**, 89-94.
- Dräger, A.G. 1997. Dräger Tube Handbook (11th Edn.), 367 pp.
- Dravnieks, A. en O'Neill, H.J. 1979. Annoyance Potentials of Air Pollution Odors. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1979; 40(2.2): 85-95.
- Duyzer, J.H., Weststrate, J.H., Erisman, J.W., Bleeker, A. and van Jaarsveld, H. 1998. Karakterisering van regionale concentratievelden van ammoniak 2^e fase: Overzicht TNO MEP rapport R98/004
- Eatough, D.J., White, V.F., Hansen, L.D., Eatough, N.L. and Ellis, E.C. 1985. Hydration of nitric acid and its collection in the atmosphere by diffusion denuders. *Anal. Chem.* **57**, 743-748.
- Edner, H., Sunesson, A., Svanberg, S., Unéus, L. and Wallin, S. 1986. Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring. *Applied Optics* **25**, 403-409.
- Edwards, G.C., Neumann, H.H., den Hartog, G., Thurtell, G.W. and Kidd, G. 1994. Eddy correlation measurements of methane fluxes using a tunable diode laser at the Kinoshio Lake tower site during the Northern Wetlands Study (NOWES). *Journal of Geophysical Research* **99**, 1511-1517.
- Environment Agency Air Quality Bureau 1997. Report on measurement methods of odor using odor sensor. Atmospheric Living Environment Office, Tokyo.

- EPA. 1978. Hydrogen sulfide. Report to the U.S. Environmental Protection Agency, Health Effects Research Laboratory, Research Triangle Park, NC, by the National Research Council, Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, Washington, DC. EPA-600/I-78018. NTIS publication no. PB278576.
- Erisman, J.W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., van den Bulk, P., Khlystov, A., Mols, H. and Slanina, J. 2001. Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment*, 35, 1913 – 1922.
- Fehsenfeld, F. 1995. Measurement of chemically reactive trace gases at ambient concentrations. In *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water* (eds. Matson, P.A. and Harris, R.C.), pp. 206-258. Blackwell Science, Oxford.
- Ferm, M. 1986. A Na₂CO₂-coated denuder and filter for determination of gaseous HNO₃ and particulate NO₃ in the atmosphere. *Atmos. Environ.* **20(6)**, 1193-1201.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N., Jr. 1986. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. New York.
- Fowler, D., Skiba, U. and Hargreaves, K.J. 1997. Emissions of nitrous oxide from grasslands. In *Gaseous nitrogen emissions from grasslands* (Edsl. Jarvis, S.C. and Pain, B.F.), pp. 147-164. CAB International, Walingford, UK.
- Galle, B., Klemedtsson, L., Bergqvist, B., Ferm, M., Törnqvist, K., Griffith, D.W.T., Jensen, N.O. and Hansen, F. 2000. Measurements of ammonia emissions from spreading of manure using gradient FTIR techniques. *Atmospheric Environment* **34**, 4907-4915.
- Gilardi, E. F. and Manganeli, R. M. 1963. A laboratory study of a lead acetate-tile method for the quantitative measurement of low concentrations of hydrogen sulfide. *Air Pollut. Control Assoc.* **13**, 305-309.
- Gormley, P.G. and Kennedy, M. 1949. Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proc. R. Ir. Acad.* **12**, 163-169.
- Greator, J.M. 2000. A review of methods for measuring methane, nitrous oxide and odour emissions from animal production activities. *JTI Rapport 274*.
- Griffiths, R.F. 1993. Emissions and environmental monitoring using energetic UV radiation: a new development in portable ambient monitoring. *Proceedings of the Conference Monitor 93*, Spring Innovations Ltd., Manchester, October, pp. 57-62.
- Gut, A., Blatter, A., Fahrni, M., Lehmann, B.E., Neftel, A. and Staffelbach, T. 1998. A new membrane tube technique (METT) for continuous gas measurements in soils. *Plant and Soil* **198**, 79-88.
- Hangartner, M. 1991. *Empfehlung zur Messung und Beurteilung von Stickstoffdioxid-Immissionen mit der Passivsammler-Methode*. Report, Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie, ETH, Zurich.
- Hargreaves, K.J., Skiba, U., Fowler, D., Arah, J.R.M., Weinhold, F.G., Klemedtsson, L. and Galle, B. 1994. Measurements of nitrous oxide emission from fertilized grassland using micrometeorological techniques. *Journal of Geophysical Research* **99(D8)**, 16569-16574.

- Haus, R., Schäfer, K., Bautzer, W., Heland, J., Mosebach, H., Bittner, H. and Eisenmann, T. 1994. Mobile Fourier-transform infrared spectroscopy monitoring of air pollution. *Appl. Opt.* **33**, 5682-5689.
- Hensen, A. and Scharff, H. 2001. Methane emission estimates from landfills obtained with dynamic plume measurements. Submitted to *Water Soil & Air Pollution*.
- Hollander, J.C.T. 1993a. Niet-dispersieve infrarood (NDIR) fotometrie [Non dispersive infrared (NDIR) photometry]. In *Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen (Methods for measuring ammonia emissions from animal housing)* (ed. Van Ouwerkerk, E.N.J.), pp. 42-44. Ammoniak Serie 16, DLO, Wageningen.
- Hollander, J.C.T. 1993b. Differentiële optische absorptie-spectroscopie (DOAS) [Differential optical absorption spectrometry]. In *Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen (Methods for measuring ammonia emissions from animal housing)* (ed. Van Ouwerkerk, E.N.J.), pp. 51-53. Ammoniak Serie 16, DLO, Wageningen.
- Hutchinson, G.L., Mosier, A.R. and Andre, C.E. 1982. Ammonia and amine emission from a large cattle feedlot. *J. Envir. Qual.* **11**, 288-293.
- Institute of Hygiene and Epidemiology. 1978. Air pollution by H₂S at Boom, Belgium, Brussels, pp. 1-17 (L.V.M. BO.77) (in Dutch).
- Intersociety Committee. 1977a. Tentative method of analysis for hydrogen sulfide content of the atmosphere. In *Methods of air sampling and analysis* (Ed. Katz, M.), pp. 676-681.
- Intersociety Committee. 1977b. Tentative method of gas chromatographic analysis for sulfur-containing gases in the atmosphere (automatic method with flame photometer detector) In *Methods of air sampling and analysis* (Ed. Katz, M.), pp. 722-737.
- ISO. 1978. Proposal to the SC3 for the determination of hydrogen sulfide in air, Geneva, International Organization for Standardization, 8 pp. (ISO/TC 146/SC3/WG3 N 2E (revised), 1978-06-14).
- Jacobs, M. B. 1965. Recommended standard method for continuing air monitoring for hydrogen sulfide. Ultramicrodetermination of sulfides in the air. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **15**, 314-315.
- Janac, J., Catsky, J. and Jarvis, P.G. 1971. Infrared gas analyzers and other physical parameters. In *Plant Photosynthetic Production: Manual of Methods* (ed. Sestak, Z.), pp. 111-197. W. Junk, The Hague, The Netherlands.
- Janssen, J. and Krause, K.H. 1990. Measurement and simulation of ammonia concentrations in animal housing. In *Ammoniak in der Umwelt. Kreisläufe, Wirkungen, Minderugn.* Proceedings of a conference held at Braunschweig, Germany, October, 12p.
- Johnson, B. A. 1972. The evaluation of gas detector tube systems: hydrogen sulfide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **33**, 811-812.
- Kashihira, N., Makino, K., Kirita, K. and Watanabe, Y. 1982. Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia and amines. *Journal of Chromatography* **239**, 617-624.

- Kawashima, S. and Yonemura, S. 2001. Measuring ammonia concentration over a grassland near livestock facilities using a semiconductor ammonia sensor. *Atmospheric Environment* **35**, 3831-3839.
- Kenne, W.C., Talbot, R.W., Andreae, M.O., Beecher, K., Berresheim, H., Castro, M., Farmer, C., Galloway, J.N., Hoffmann, M.R., Li, S.-M., Maben, J.R., Munger, J.W., Norton, R.B., Pszenny, A.A.P., Puxbaum, H., Westberg, H. and Winiwarter, W. 1989. An intercomparison of measurement systems for vapor and particulate phase concentrations of formic and acetic acids. *J. Geophys. Res.* **94(D5)**, 6457-6471.
- Keuken, M.P., Schoonebeek, C.A.M., van Wensveen-Louter, and Slanina, J. 1988. Simultaneous sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ and H₂O₂ in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmos. Environ.* **22(11)**, 2541-2548.
- Keuken, M.P., Wayers-Ijpelaan, A., Möls, J.J., Otjes, R.P. and Slanina, J. 1989. The determination of ammonia in ambient air by an automated thermodenuder system. *Atmos. Environ.* **23(10)**, 2177-2185.
- Khlystov, A., Wyers, G.P. and Slanina, J. 1995. The Steam-jet aerosol collector. *Atmospheric Environment* **29**, 2229-2234.
- Klarenbeek, J.V., Pain, B.F., Phillips, V.R. and Lockyer, D.R. 1993. A comparison of methods for use in the measurement of ammonia emissions following the application of livestock wastes to land. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **53**, 205-218.
- Krause, K.H. and Janssen, J. 1990. Measuring and simulation of the distribution of ammonia in animal houses. *Room-Vent '90*, Session C-7, 12p.
- Krause, K.H. and Janssen, J. 1991. Modeling the dispersion of ammonia within animal houses. In *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming* (eds. Nielsen, V.C., Voorburg, J.H. and L'Hermite, P.), pp. 71-80. Elsevier Applied Science, London.
- Langfor, A.O., Goldan, P.D. and Fehsenfeld, F.C. 1989. A molybdenum oxide annular denuder system for gas phase ambient ammonia measurements. *J. Atmos. Chem.* **8**, 359-376.
- Lawrence Berkeley Laboratory. 1976. Instrumentation for environmental monitoring: air pollution. Ambient air monitor, Multi-component monitoring system for air pollution and SO₂ monitor, California, University of California.
- Leichnitz, K. 1977. Air analyses by means of long-term detector tubes. *Dräger Rev.* **40**, 9-17.
- Levaggi, D. A., Siu, W. and Feldstein, M. 1972. Continuous determination of H₂S in the PPB range by a specific colorimetric method. In: *Proceedings of the Technicians International Congress*, N.Y., pp. 65-67.
- Marik, T. and Levin, I. 1996. A new tracer experiment to estimate the methane emissions from a dairy cow shed using sulfur hexafluoride (SF₆). *Global Biogeochemical Cycles* **10(3)**, 413-418.
- McGinn, S.M. and Janzen, H.H. 1997. Ammonia sources in agriculture and their measurement. *Can. J. Soil Sci.* **78(1)**, 139-148.

- Mennen, M.G., van Elzakker, B.G., van Puten, E.M., Uiterwijk, J.W., Regts, T.A., van Hellemond, J., Wyers, G.P., Otjes, R.P., Verhage, A.J.L., Wouters, L.W., Heffels, C.J.G., Romer, F.G., van den Beld, L. and Tetteroo, J.E.H. 1996. Evaluation of automatic ammonia monitors for application in an Air Quality Monitoring Network. *Atmospheric Environment* **30**, 3239-3256.
- Nakano, N., Sugata, K. and Nagashima, K. 1995. Development of a monitoring tape for ammonia gas in air by fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta* **302**, 201-205.
- Natusch, D. F. S., Sewell, J. R. and Tanner, R. L. 1974. Determination of hydrogen sulfide in air -- an assessment of impregnated paper tape methods. *Anal. Chem.* **46** (3), 410-415.
- Neftel, A., Blatter, A. and Staffelbach, T. 1990. Gas-phase measurements of NH₃ and NH₄⁺ with differential optical absorption spectroscopy and gas stripping scrubber in combination with flow-injection analysis. In *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants* (Eds. G. Restelli and G. Angeletti), pp. 83-91. Proc. Eur. Symp., Varese, Italy. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- NEN. 1995. NVN 2820 Luchtkwaliteit. Sensorische geurmetingen met een olfactometer. Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, Maart 1995.
- NEN. 1996. NVN 2820/A1 Wijzigingsblad A1: Luchtkwaliteit. Sensorische geurmetingen met een olfactometer. Nederlands Normalisatie Instituut, Delft, Februari 1996.
- NIOSH. 1977. Occupational exposure to hydrogen sulfide, Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health (DHEW (NIOSH) publication No. 77-158).
- Ogink, N.W.M. en Lens, P.N. 2000. Geuremissies uit de Veehouderij. Overzichtsrapportage van geurmetingen in de varkenshouderij, pluimveehouderij en rundveehouderij. IMAG-nota 2000-11, Wageningen.
- Ogink, N.W.M. en Klarenbeek, J.V. 1997. Evaluation of a standard sampling method for determination of odour emission from animal housing systems and calibration of the Dutch pig odour unit into standardized odour units. Proceedings of the international symposium: Ammonia and odour control from animal production facilities. Vinkeloord, The Netherlands, October 6-10, 1997, p.231-238
- Osada, T., Rom, H.B. and Dahl, P. 1998. Continuous measurement of nitrous oxide and methane emission in pig units by infrared photoacoustic detection. *Transactions of the ASAE* **41**(4), 1109-1114.
- Otjes, R.P. and Erisman, J.W. 1999. Haalbaarheidstudie miniaturisering ammoniak analyser (Feasibility study on the diminution of ammonia analyser). *ECN report ECN-CX-99-015*.
- Paré, J. P. 1966 A new tape reagent for the determination of hydrogen sulfide in air. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **16**, 325-327.
- Parkinson, K.J. and Day, W. 1979. The use of orifices to control the flow rate of gases. *Journal of Applied Ecology* **16**, 623-632.

- Patni, N.K. and Clarke, S.E. 1990. Transient hazardous conditions in animal buildings due to manure gas released during slurry mixing. *ASAE Publication 05-90. Proceedings of the Sixth International Symposium on Agricultural and Food Processing Wastes, Chicago.*
- Peeters, R., Berden, G., Apituley, A. and Meijer, G. 2000. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Appl. Phys.* **B71**, 231-236.
- Pitts, J.N., Jr., Finlayson-Pitts, B.J. and Winer, A.M. 1977. Optical systems unravel smog chemistry. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 787-790.
- Platt, U. 1994. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS). In *Air monitoring by spectroscopic techniques* (ed. M.W. Sigrist). Chemical Analysis Series, vol. 127 (Wiley, New York), chapter 2.
- Platt, U. and Perner, D. 1980. Direct measurements of atmospheric HCHO, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by differential optical absorption in the near UV. *J. Geophys. Res.* **85**, 7453-7458.
- Platt, U. and Perner, D. 1984. Ein Instrument zur spectroscopischen Spurenstoffmessung in der Atmosphäre [An instrument for the spectroscopic measurement of trace gases in the atmosphere]. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **317**, 309-313.
- Platt, U., Perner, D. and Pätz, H.W. (1979). Simultaneous measurement of atmospheric CH₂, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research* **84**, 6329-6335.
- Possanzini, M., Febo, A. and Liberti, A. 1983. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.* **17**(12), 2605-2610.
- Reid, J., Shewchun, J., Garside, B.K. and Ballik, E.A. 1978. High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers. *Appl. Opt.* **17**, 300-310.
- Rooth, R.A., Verhage, A.J.L. and Wouters, L.W. 1990. Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide. *Applied Optics* **29**, 3643-3653.
- Sällvik, K., van Ouwkerk, E., Wolfermann, H.F., van 't Klooster, K., Guercini, S., Kollmann, I., Schauburger, G., Tuunanen, L., Marchal, P., Robertson, J., Jeksrud, W., Colanbeen, M. and Pedersen, S. 1994. Aerial environment in animal housing. Concentrations in and emissions from farm buildings. In *International Commission of Agricultural Engineering, Working Group Report Series no. 94.1.*
- Sanderson, H. P., Thomas, R. and Katz, M. (1966). Limitations of the lead acetate impregnated paper tape method for hydrogen sulfide. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **16**, 328-330.
- Schäfer, K., Haus, R., Heland, J. and Haak, A. 1995. Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 405-411.
- Scharff, H., Oonk, H., Vroon, R., van der Sloot, H.A., van Zomeren, A. and Hensen, A. 2001. Improved methane oxidation by means of forced aeration under a landfill cover. In *8th International Waste Management and Landfill Symposium.*

- Schiff, H.I., Mackay, G.I. and Bechara, J. 1994. Use of tunable diode laser absorption spectroscopy for atmospheric measurements. In *Air monitoring by spectroscopic techniques* (ed. M.W. Sigrist). Chemical Analysis Series, vol. 127 (Wiley, New York), chapter 5.
- Scholtens, R. 1990. Ammoniakemissionmessungen in zwangbelüfteten Ställen. In *Ammoniak in der Umwelt* (eds. Döhler, H. and Weghe, H. van den). Darmstadt: KTBL.
- Scholtens, R. 1993. Elektrochemische cel [Electrochemical cell]. In *Meetmethoden NH₃-emissie uit stallen (Methods for measuring ammonia emissions from animal housing)* (ed. Van Ouwwerkerk, E.N.J.), pp. 42-44. Ammoniak Serie 16, DLO, Wageningen.
- Sigrist, M.W. 1997. Trace Gas Analysis: Detection Techniques. In *Proceedings of the workshop Biogenic Emissions of Greenhouse Gases Caused by Arable and Animal Agriculture. Measurement Technologies and Emission Factors* (eds. A. Freibauer and M. Kaltschmitt), pp.7-21, Petten, The Netherlands, October 23-24, 1997.
- Sitaula, B.K., Bakken, L.R. and Abrahamsen, G. 1992. CH₄ uptake by temperate forest soil: effect of N input and soil acidification. *Soil Biology and Biochemistry* **27**(7), 871-880.
- Siu, W., Levaggi, D. A., Potter, L., Martin, R. and Feldstein, M. 1971. Modifications to an H₂S tape sampler for increasing sensitivity and accuracy in H₂S sampling. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **21** (10), 636-638.
- Slanina, J. and Wyers, G.P. 1994. Monitoring of atmospheric components by automatic denuder systems. *J. Anal. Chem.* **350**, 467-473.
- Slanina, J., ten Brink, H.M., Otjes, R.P., Even, A., Jongejan, P., Khlystov, A., Waijers-Ijpelaar, A., Hu, M. and Lu, Y. 2001 The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steamjet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology. *Atmospheric Environment*, **35**, 2319-2330.
- Sommer, S.G., Mikkelsen, H. and Mellqvist, J. 1995. Evaluation of meteorological techniques for measurements of ammonia loss from pig slurry. *Agricultural and Forest Meteorology* **74**, 169-179.
- Spellicy, R.L., Crow, W.L., Draves, J.A., Buchholtz, W.F. and Herget, W.F. 1991. Spectroscopic remote sensing, addressing requirements of the Clean Air Act. *Spectroscopy* **6**, 24-34.
- Stach, J. 2000. Open-path fourier transform infrared remote sensor OPAG22. *BRUKER, Mobile FTIR Systems*. Sanderson, H. P., Thomas, R. and Katz, M. (1966). Limitations of the lead acetate impregnated paper tape method for hydrogen sulfide. *J. Air Pollut. Control Assoc.* **16**, 328-330.
- Stetter, J.R., Sedlak, J.M. and Blurton, K.F. 1977. Electrochemical gas chromatographic detection of hydrogen sulfide at ppm and ppb levels. *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 125-128.
- Svensson, L. and Ferm, M. 1993. Mass transfer coefficient and equilibrium concentration as key factors in an new approach to estimate ammonia emission from livestock manure. *Journal of Agricultural Engineering Research* **56**, 1-11.

- Thom, N.G. and Douglas, R.T. 1976. A study of hydrogen sulfide levels in the geothermal areas of Rotorua, New Zealand. In: *Fourth International Clean Air Congress*, Tokyo, pp. 565-568.
- Thompkins, F.C., Jr and Becker, J.H. 1976. An evaluation of portable, direct-reading H₂S meters, Research Report, Cincinnati, OH, National Institute for Occupational Safety and Health (DHEW (NIOSH) Publication No. 77-137).
- Van Geloven, P. 1992. Tin oxide gas sensors for the simultaneous determination of gas concentrations in mixtures. *PhD thesis*, KULeuven, Belgium.
- Van 't Klooster, C.E., Heitlager, B.P. and Van Gastel, J.P.B.F. 1992. Measurement systems for emissions of ammonia and other gasses at the Research Institute for Pig Husbandry. *Rosmalen: Research Institute for Pig Husbandry, Report P3.92*.
- Van 't Klooster, C.E., Scholtens, R. and Voermans, J.A.M. 1996. Measurement strategies and techniques for indoor air quality in livestock buildings in the Netherlands. In *Proceedings of the International Conference on Air Pollution from Agricultural Operations*, 7-9 February, 1996, Kansas City, Missouri.
- Vaughan, A.A., Baron, M.G. and Naryanaswamy, R. 1996. Optical ammonia sensing films based on an immobilized metalloporphyrin. *Analytical Communications* **33**, 393-396.
- Warland, J.W., Dias, G.M. and Thurtell, G.W. 2000. A tuneable diode laser system for ammonia flux measurements over multiple plots. Submitted to *Environmental Pollution*.
- Wheeler, E.F., Weiss, R.W.J. and Weidenboerner, E. 2000. Evaluation of instrumentation for measuring aerial ammonia in poultry houses. *J. Appl. Poultry Res.* **9**, 443-452.
- WHO 1981. Environmental Health Criteria: Hydrogen sulfide. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- Wiebe, H.A., Anlauf, K.G., Tuazon, E.C., Winer, A.M., Biermann, H.W., Appel, B.R., Solomon, P.A., Cass, G.R., Ellestad, T.G., Knapp, K.T., Peake, E., Spicer, C.W. and Lawson, D.R. 1990. A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition-flow reactors, simple and annular denuders and Fourier transform infrared spectroscopy. *Atmos. Environ.* **24A(5)**, 1019-1028.
- Willems, J.J.H. and Harssema, H. 1996. Measuring ammonia emissions from stables with natural ventilation based on passive sampling. In *Atmospheric Ammonia: Emission, Deposition and Environmental Impacts* (Eds. Sutton, M.A., Lee, D.S., Dollard, G.J. and Fowler, D.), pp. 19-23. Institute of Terrestrial Ecology, Edinburgh.
- Willems, J.J.H. and Hofschreuder, P. 1990. A passive monitor for measuring ammonia. In *Field Intercomparison Exercise on Ammonia and Ammonium Measurement* (eds. Allegrini, I., Febo, A. and Perrino, C.), pp. 113-121. Air Pollution Research Report 37, Commission of the European Communities, Brussels.
- Winer, A.M., Petes, J.M., Smith, J.P. and Pitts, J.N., Jr. 1974. Response of commercial NO-NO₂ analyzers to other nitrogen containing compounds. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 1118-1121.

- Wyers, G.P., Otjes, R.P. and Slanina, J. 1993. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. *Atmos. Environ.* **27A(13)**, 2085-2090.
- Wyers, G.P., Wayers, A., Möls, J.J., Thijsse, TH.R., Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M., Erisman, J.W. 1996 Karakterisering van de regionale concentratievelden van ammoniak: monstername en meetstrategie. ECN report no. ECN-C--95-109, ECN, Petten, The Netherlands.
- Yamamoto, N., Nishiura, H., Honjo, T., Ishikawa, Y. and Suzuki, K. 1994. Continuous determination of atmospheric ammonia by an automated gas chromatographic system. *Analytical Chemistry* **66**, 756-760.
- Yamuki, S. and Jarvis, S.C. 1999. Automated chamber technique for gaseous flux measurements: evaluation of a photoacoustic infrared spectrometer-trace gas analyzer. *Journal of Geophysical Research* **104(D5)**, 5463-5469.

4.3 Meetmethoden fluxen

Wanneer materie, energie of impuls zich van een locatie verplaatst naar een andere locatie, spreken we over een flux. Het kan gaan over CO₂ dat vanuit een grasveld de atmosfeer in gaat, of warmtestroom die de bodem ingaat of als voelbare warmte de lucht in gaat.

In het spraakgebruik wordt meestal over fluxen (kg.s⁻¹) gesproken terwijl er fluxdichtheid (kg.m⁻².s⁻¹) wordt bedoeld. Hier zal dit onderscheid ter voorkoming van misverstanden consequent in deze vorm worden gebruikt. De aard van de meting bepaalt of een flux of een fluxdichtheid wordt gemeten. Een duidelijk voorbeeld is de massabalans meting waarbij uit het product van concentratie (kg.m⁻³) en windsnelheid (m.s⁻¹) een fluxdichtheid wordt bepaald (F_d in kg.m⁻².s⁻¹). Door dwarswindse integratie van de meetresultaten in y- en z-richting wordt de Flux (F in kg.s⁻¹) van een heel veld verkregen.

Een flux betekent een transport van massa (of energie) in een bepaalde richting. Deze richting kan onbepaald zijn, bijvoorbeeld bij het gebruik van een verversingsdebiet (m³.s⁻¹) en een concentratie in de afgevoerde lucht (kg.m⁻³) om een flux uit te rekenen vanuit een stal. De richting kan horizontaal zijn, zoals in het voorbeeld van de massabalans meting. De richting kan ook verticaal zijn, zoals bij de vaststelling van de emissie van - of depositie op velden. Beide transportrichtingen komen in deze paragraaf aan de orde.

Tenslotte kan het oppervlak, waarvoor fluxen of fluxdichtheden worden bepaald schaalgroottes hebben van vierkante centimeters (in potproeven) tot nationale schaal of groter.

De te bemeten bronnen variëren met deze schaal van potproeven, individuele dieren via stallen en opslagen tot hele boerderijen of boerderijcomplexen of landstreken.

Deze variatie is dusdanig dat voor elke schaal een (combinatie van) methoden kan worden aangegeven die het meest optimaal is voor die schaal. Een verkorte samenvatting van de resultaten is in een overzichtstabel aan het einde van paragraaf 4.3 aangegeven.

De nadruk in deze paragraaf ligt op de methodiek van flux- of fluxdichtheidsbepaling. Voor de bepaling van ventielatiedebieten en een overzicht van analytische technieken wordt naar de voorgaande paragrafen verwezen. Ook wordt niet ingegaan op de combinatie van analytische technieken met methoden voor fluxbepaling, omdat hier veel combinaties mogelijk zijn en veel zaken uit de paragrafen 4.1 en 4.2 zouden worden herhaald. Er worden slechts eisen aan de apparatuur vermeld, zoals hoge resolutie in de tijd voor eddy-correlatiemetingen of zeer grote nauwkeurigheid voor gradiënt- en eddy-accumulatie metingen. De toepasbaarheid kan door vergelijking van de eisen met de beschrijvingen in de voorgaande paragrafen worden verkregen. In de overzichtstabel is wel getracht deze integratieslag te maken.

In deze paragraaf wordt ook niet ingegaan op de keuze van materialen voor de proefopzet. In zijn algemeenheid wordt opgemerkt dat de materialen inert moeten zijn voor de te bemonsteren component, weinig permeabel moeten zijn voor de component, en zo mogelijk hydrofoob moeten zijn om oppervlaktereacties aan de wand te voorkomen. Polytheen voldoet in vele gevallen als materiaal en is vaak beter dan (PTFE) teflon dat een hoge permeabiliteit heeft voor veel gassen.

Tenslotte moet worden vermeld dat het overzicht van meetmethoden voor fluxen kort is gehouden en niet zal ingaan op details van berekeningen, zoals die bijvoorbeeld bij het gebruik van gradiëntmethoden en eddy-correlatie methoden, maar ook bij de andere methoden een rol spelen. Voor meer details wordt verwezen naar de literatuur en het Rapport “Ontwikkeling van een meetmethode voor gasvormige emissies van oppervlaktebronnen op landbouwpraktijkschaal. Deel 1: overzicht van meetmethoden en rekenmethoden” (Hofschreuder, 2002).

4.3.1 Incubatiemethoden

4.3.1.1 Beginsel

De incubatiemethode maakt gebruik van grond- of mestmonsters die zorgvuldig zijn gestoken en meestal worden ingepakt in PVC, glas of RVS om zijdelingse invloeden van beluchting of vochtverlies te voorkomen. Boven de kolom bevindt zich een afgesloten hoeveelheid lucht die kan worden geroerd of ververst, dan wel wordt gehandhaafd op een constante samenstelling. Er kunnen speciale voorzieningen worden aangebracht om regen te simuleren. Concentraties in de bovenstaande lucht kunnen worden gemeten door optische bepaling (absorptiemeting) of door een klein monstervolume te onttrekken en te analyseren. De processen in de bodem of de mest kunnen worden gevolgd door extractie van wat vocht en analyse of door plaatsing van ion-specifieke elektroden. Wanneer de lucht wordt ververst, dan wel op constante samenstelling wordt gehouden valt de methode onder boxmethoden. Bij statisch gebruik wordt de emissie fluxdichtheid in principe geschat uit:

$$F_d = \frac{V \cdot (C_t - C_0)}{O \cdot t} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Met V = volume van lucht in incubator (m^3), C_t = concentratie op tijdstip t , C_0 = begin concentratie ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), O = oppervlak van incubator (m^2) en t = standtijd (s).

4.3.1.2 Toepassingsgebied

De incubatiemethode (er zijn vele uitvoeringen van deze methode) is bij uitstek geschikt voor proces studies, omdat alle omstandigheden in de hand kunnen worden gehouden. Daarbij valt te denken aan microbiologisch onderzoek en onderzoek met behulp van radioactieve (^{13}C , ^{14}C) of activeerbare tracers (^{15}N). De eisen van het systeem aan meetmethoden

zijn laag (behalve voor tracers), omdat de omstandigheden goed in de hand kunnen worden gehouden, er geen snelle meetmethoden nodig zijn, en alleen absolute niveaus behoeven te worden gemeten en geen kleine concentratieverschillen. Automatisering is goed mogelijk en de personele inspanningen kunnen laag blijven. De schaal van de bepalingen is klein, 0,1-0,3 m. Parallele metingen met een gecontroleerde variatie in beïnvloedende factoren zijn eenvoudig mogelijk.

4.3.1.3 Gebruikscondities

Incubatie methoden kennen specifieke voor- en nadelen. De voordelen zijn: beperkt ruimtebeslag, goedkoop, gemakkelijk manipuleerbaar, betrekkelijk geringe eisen aan de meetmethoden. De nadelen zijn: door gebruik in het laboratorium onder geconditioneerde omstandigheden en de geringe omvang onder andere in relatie tot bodemheterogeniteit is de extrapolatie naar de praktijk slecht. Het is gemakkelijk te begrijpen dat de stralingsbalans, temperatuur stratificatie, vochtbalans, maar ook de balans van stoffen die worden geproduceerd of worden verbruikt in vergelijking met een buitenluchtsituatie wordt verstoord. Uiteraard wordt er van uitgegaan dat de gebruikte materialen voor incubators inert en impermeabel zijn voor de te bestuderen componenten.

4.3.1.4 Karakteristieken

Incubatiemethoden worden vooral gebruikt in studies op het terrein van de bodemkunde en de microbiologie. Het doel is daarbij inzicht te verkrijgen in processen. Door de sterke beïnvloeding van fysische- en chemische variabelen zijn veelal slechts kwalitatieve uitspraken over emissies of omzettingen mogelijk en geen kwantitatieve uitspraken te doen. De geringe schaal in relatie tot de schaal van heterogeniteiten in bodem en mest versterkt dit beeld.

4.3.1.5 Validatie/vergelijking

Zoals reeds gemeld, worden incubatiemetingen meestal uitgevoerd in microbiologische laboratoria ten behoeve van processtudies. Vergelijkingen met andere methoden voor de meting van gasuitwisseling zijn niet beschikbaar.

4.3.2 Box methoden

4.3.2.1 Beginsel

Boxmethoden maken gebruik van een vergroting van het oppervlak ten opzichte van de incubatie methoden. Belangrijk verschil is dat de metingen in het veld plaatsvinden en geen monster uit de natuurlijke omgeving wordt weggenomen.

Er zijn een groot aantal varianten van de boxmethode in gebruik. Boxmetingen worden verricht met mini cuvettes tot en met mega-chambers. Sommige boxmetingen gebruiken een plastik zak op een metalen ring, andere een stalen ring met deksel. Om zo gering mogelijke verstoring van de omgeving te verkrijgen worden sommige boxmetingen uitgevoerd met automatisch openende en sluitende deksels. Ook koeling van de inlaatlucht wordt toegepast om een vergelijkbare temperatuur binnen en buiten de box te verkrijgen. Principieel is er een verschil tussen de statische en dynamische boxmetingen. Bij statische boxmetingen wordt een box neergezet en worden er met tijdintervallen samples genomen. In een dynamische boxmeting wordt de lucht in de afgesloten ruimte kunstmatig ververst.

De box vormt een gesloten ruimte, waarin de lucht stil kan staan of kunstmatig wordt ververst. Bij systemen met stilstaande lucht of recirculatie wordt de toename van de concentratie in de tijd gemeten. De fluxdichtheid wordt berekend uit;

$$F_d = \frac{V \cdot (C_{(t)} - C_{(0)})}{O \cdot t}$$

Bij de systemen met regelde doorvoer van lucht worden de concentraties van de te bestuderen component aan de ingang en uitgang gemeten, evenals het ventilatiedebiet. Het product van ventilatiedebiet (d) ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en concentratieverschil tussen uitgang en ingang (ΔC) ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) geeft de emissie (Q) ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$Q = d \cdot (C_{uit} - C_{in})$$

De fluxdichtheid is dan gelijk aan:

$$F_d = \frac{d \cdot (C_{uit} - C_{in})}{l \cdot b}$$

Of indien niet het debiet maar een uniforme luchtsnelheid (u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) in de box bekend is (l =lengte, b =breedte, h = hoogte in m):

$$F_d = \frac{u \cdot h \cdot (C_{uit} - C_{in})}{l}$$

De boxmethode wordt niet alleen toegepast voor de bepaling van emissies vanaf (gewas)oppervlakken, maar ook in de veehouderij voor de bepaling van emissies van vee. In dat geval worden de opstellingen meestal respiratiekamer genoemd. Zaken als warmte productie, CO_2 emissie en methaanemissie kunnen op relatief eenvoudige wijze worden gemeten (Johnson, 1977). Zelfs grote opstellingen in het veld voor meerdere dieren zijn gebruikt (Denmead, 1994).

Voor alle boxmethoden is van belang dat de fysische omstandigheden in de box zoveel mogelijk overeenkomen met die buiten de box. Dit is voor geventileerde boxen gemakkelijker te bereiken dan voor boxen met stilstaande lucht. Hier wordt onder gebruikscondities nader ingegaan.

Afgedekte mestopslagen kunnen beschouwd worden als een speciaal geval van een box. Deze boxen worden gekarakteriseerd door een groot volume en een geringe verversing.

In dit geval gaan het debiet als gevolg van de productie van gas (vooral CO₂ en methaan) en verliezen door diffusie door het doek van het dak mede een rol spelen. Gebruik van een tracer is alleen mogelijk als rekening kan worden gehouden met het verschil in diffusie eigenschappen van de gassen.

4.3.2.2 Toepassingsgebied

De toepassingen van boxmethoden zijn zeer divers. Box methoden zijn in gebruik om emissies van kale bodems en bodems met lage gewassen erop te bepalen, zowel als voor uitvoering van fysiologische metingen aan dieren (Cammell *et al.*, 1981,1986; Johnson, 1977). Boxmethoden worden ook gebruikt voor het bepalen van emissies uit mest. Bij drijfmest opslag zonder dak kan met behulp van polystyreenschuim een drijvende box worden geconstrueerd. De box zelf kan van ander materiaal gemaakt zijn (Peu *et al.*, 1999). Emissies van CO₂, CH₄, N₂O en NH₃ kunnen op deze wijze worden bemeaten. Grotere boxen kunnen worden gebruikt om hele mestopslagen, bijvoorbeeld van gestorte vaste mest te bemeaten (Ahlgrimm en Breford, 1998).

Boxmethoden worden ook gebruikt voor emissiebepaling in stallen, met name om de effectiviteit van oppervlaktebehandelingen of de invloed van een strobed op de emissies te kwantificeren (Aarnink *et al.*, 2002). Boxen worden ook gebruikt om emissies vanuit bemeste velden of natuurlijke bodems te bepalen (Van de Pol, 1998). Emissies van CO₂, CH₄, N₂O, NO en NH₃ zijn op deze wijze bepaald, maar ook emissies van pesticiden of hun omzettingsproducten zouden op deze wijze kunnen worden bepaald. In alle gevallen dient een goede afdichting van de box met het te bemeaten oppervlak gewaarborgd te zijn.

Een speciale uitvoering van een boxmethode is de snelle box methode, ontwikkeld bij ECN. In deze box wordt de lucht via een pomp in een gesloten circuit gecirculeerd. De box wordt kort op een oppervlak geplaatst om verstoring zoveel mogelijk te voorkomen. In de box wordt met bekende bronsterkte een tracer geïnjecteerd, waardoor de concentratie van de tracer in de box in de tijd zal toenemen. Indien een snelle meetmethode voor het te bemeaten gas beschikbaar is, kan uit de toename in de tijd van de concentratie en de emissie van de tracer (of begin- en eind concentratie van de tracer) de emissie van het te bemeaten gas worden geschat:

$$Q_i = \frac{C_{i(t)} - C_{i(0)}}{C_{tracer(t)} - C_{tracer(0)}} \cdot Q_{tracer} \quad \text{of} \quad F_{di} = \frac{C_{i(t)} - C_{i(0)}}{C_{tracer(t)} - C_{tracer(0)}} \cdot \frac{Q_{tracer}}{O}$$

Bijkomend voordeel van deze methode is, dat lekverliezen dezelfde invloed hebben op de concentratie opbouw van de tracer en het te bemeten gas zodat deze geen rol spelen in het eindresultaat.

4.3.2.3 Gebruikscondities

In alle gevallen dient er zoveel mogelijk naar te worden gestreefd om de fysische omstandigheden in de box zoveel mogelijk te laten lijken op die van de natuurlijke situatie. Door verstoring van de stralingsbalans, vochtbalans, en stofbalans zal de natuurlijke situatie echter slechts benaderd worden en niet worden bereikt. Belangrijke beslissingen zijn:

- Het toelaten van (een deel) van de straling in de buitenlucht door gebruik van materiaal dat niet alleen inert is, maar ook een zo groot mogelijk deel van het lichtspectrum doorlaat.
- De keuze van stilstaande lucht of gebruik van een ventilatiedebiet en het eventueel introduceren van een luchtsnelheidsprofiel in de box (invloed op concentraties, vocht en temperatuurbalans).
- Bij ventilatie kiezen voor recirculatie of doorvoer van lucht.
- De keuze van filtratie van de inkomende lucht (wat versterking van de emissie kan bewerkstelligen) of het gebruik van buitenlucht.
- De tijdsduur van de metingen in verband met evenwichtsverstoringen en -instellingen.
- De verhouding tussen openhouden en gesloten houden dan wel het verplaatsen van de box om afwijking van de natuurlijke situatie door langdurige afscherming te vermijden.

Voor respiratiekamers gelden aanvullende overwegingen. Op grond van de behoefte aan een geschikt microklimaat zullen respiratiekamers altijd geventileerd zijn, al was het maar om het zuurstofgehalte voldoende hoog, het CO₂ gehalte en waterdamp-gehalte voldoende laag te houden en warmte van de dieren af te voeren. Voor respiratiekamers zal ook het welbevinden van de dieren in de kamer van invloed zijn op de resultaten. Zaken als bewegingsmogelijkheden, aantrekkelijke mestmogelijkheden en (gebrek aan) groepsgevoel kunnen invloed uitoefenen op de fysiologie.

In stallen dient te worden gelet op de grote ruimtelijke variatie, de invloed op diergedrag, de robuustheid van de box in verband met de aanwezigheid van dieren, verstoring van de representativiteit bij gelijktijdige aanwezigheid van box en dieren en de invloed van keldermissies op de meting.

4.3.2.4 Karakteristieken

Boxmethoden kennen duidelijke beperkingen die het verzamelen van kwantitatieve gegevens over emissies beperkingen oplegt. Kwalitatieve uitspraken voor wat betreft fluxdichtheden gebaseerd op deze methode geven voor de veldcondities een beter beeld dan incubatiestudies, maar de omstandigheden kunnen door de afmetingen van de box en natuurlijke invloeden minder strikt in de hand worden gehouden dan bij incubatiestudies. Snelle boxmethoden kennen deze nadelen in mindere mate. Door de eenvoud van de meetopstelling en de toepasbaarheid in meer complexe meetsituaties worden de boxmethoden ondanks hun beperkingen veel toegepast voor emissiebepalingen. Een kritische evaluatie van de genoemde keuzes bij de uitvoering van de proeven is nodig voor resultaten van boxmethoden kunnen worden gebruikt. De methode is zeer geschikt om een beeld te krijgen van ruimtelijke inhomogeniteit van emissies of voor vergelijkende bepalingen naar de effectiviteit van emissiereductie maatregelen. In het laatste geval wordt inzicht verkregen in de verhouding van de emissies, doch minder makkelijk in de absolute waarde van de emissies.

4.3.2.5 Validatie/vergelijking

Er zijn een veelheid van vergelijkingen tussen boxmethoden en andere methoden voor de bepaling van emissies uitgevoerd. Lockyer en Jarvis (1995) geven aan dat methaanmetingen in respiratiecellen significant verschilt van de methaanemissie van dieren in dierverblijven. Erisman en van der Eerden (1999) geven aan dat de representativiteit van enclosures bij de bepaling van de emissie van ammoniak van bemeste velden een probleem oplevert voor de interpretatie van de resultaten.

Conclusie is dat de resultaten van boxmetingen in kwantitatief opzicht vaak niet representatief zijn en door ruimtelijke variabiliteit ook moeilijk kunnen worden opgeschaald naar grotere oppervlakken. Boxmetingen geven wel een goed beeld van de heterogeniteit van de emissie die optreedt uit een systeem. Zo is op basis van boxmetingen bekend dat de emissie van bijvoorbeeld N_2O uit een m^2 grasveld of CH_4 uit een m^2 van een stortplaats gemakkelijk 2 tot 3 ordes van grootte (!!) kan verschillen tussen verschillende metingen op onderlinge afstand van een paar meter. Met andere woorden, boxmetingen kunnen wel gebruikt worden om een beeld te krijgen van de totale emissie van een perceel of een deponie, maar er zijn een zeer groot aantal metingen nodig om een verantwoord gemiddelde te kunnen berekenen.

4.3.3 Windtunnelmetingen

4.3.3.1 Beginsel

Door een box in de lengterichting te vergroten en de lucht geforceerd door te voeren ontstaat een soort windtunnel. De windtunnel kan op een kaal oppervlak (bodem, water, mest) of een oppervlak met lage vegetatie worden geplaatst. Door het grote oppervlak wordt een meer representatief deel van het oppervlak bemeten. Variatie in emissies op kleine schaal wordt uitgemiddeld. De windtunnel kan met de lengte-as in de gemiddelde windrichting worden geplaatst zodat de wind door de tunnel waait. De lucht kan ook met een ventilator door de tunnel worden gevoerd. Beide methoden hebben hun voor- en nadelen.

Gebruik van natuurlijke ventilatie maakt de methode goedkoop en zorgt voor aanvoer van een representatief concentratieprofiel aan de ingang van de tunnel. Nadelen zijn dat de windsnelheid door wrijving langs de wanden afneemt ten opzichte van de situatie in de buitenlucht en dat de concentratietoename moet worden gemeten bovenop een achtergrond. Dat laatste stelt hoge eisen aan de nauwkeurigheid van de analytische methode.

Gebruik van kunstmatige ventilatie maakt de methode duurder, vergt een energiebron in het veld en vergt voorzieningen als roosters van verlopende dichtheid in het aanloopdeel van de tunnel, indien een windsnelheidsprofiel in de tunnel wordt gewenst. Een voordeel kan zijn dat de inkomende lucht eerst door een filter kan worden gezogen, met daarbij het nadeel dat dit de emissie kan verstoren.

De rekenmethode lijkt op die van een geventileerde boxmethode, maar is als gevolg van mogelijke luchtsnelheidsgradiënten en concentratiegradiënten gecompliceerder:

$$F_d = \frac{\int_{z=0}^h \{ (u_z \cdot C_{z,uit}) - (u_z \cdot C_{z,in}) \} dz}{l}$$

Bij uniforme snelheid met de hoogte en goede menging vereenvoudigt dit tot:

$$F_d = \frac{\bar{u} \cdot h \cdot (\overline{C_{uit}} - \overline{C_{in}})}{l}$$

4.3.3.2 Toepassingsgebied

Windtunnelmetingen kunnen worden toegepast op grotere vlakke oppervlakken (bodem, water, bodem met lage vegetatie, mestbasins), mits voor voldoende afdichting met het oppervlak wordt gezorgd.

4.3.3.3 Gebruikscondities

Evenals bij de boxmethoden dient er zoveel mogelijk naar te worden gestreefd om de fysische omstandigheden in de tunnel zoveel mogelijk te laten lijken op die van de natuurlijke situatie. Door verstoring van de stralingsbalans, vochtbalans, en stofbalans zal de natuurlijke situatie echter slechts benaderd worden en niet worden bereikt. Overwegingen zijn ook hier weer:

- Het toelaten van (een deel) van de straling in de buitenlucht door gebruik van materiaal dat niet alleen inert is, maar ook een zo groot mogelijk deel van het lichtspectrum doorlaat.
- De keuze voor natuurlijke ventilatie of gebruik van een ventilator voor kunstmatige ventilatie en het eventueel introduceren van een luchtsnelheidsprofiel in de box (invloed op concentraties, vocht en temperatuurbalans).
- Bij geforceerde ventilatie de keuze van filtratie van de inkomende lucht (wat versterking van de emissie kan bewerkstelligen) of het gebruik van buitenlucht.
- De tijdsduur van de metingen in verband met evenwichtsverstoringen en -instellingen.
- De verhouding tussen open houden en gesloten houden dan wel het verplaatsen van de tunnel om afwijking van de natuurlijke situatie door langdurige afscherming te vermijden.

Als extra punt van aandacht dient de mate van menging (Reynoldsgetal) en het luchtsnelheidsprofiel aandacht te krijgen. Wanneer profielen aanwezig zijn, dient op meerdere plaatsen in de tunneldoorsnede te worden gemeten, dan wel gebruik te worden gemaakt van integrerende meetmethoden (bijvoorbeeld filters door de hele tunneldoorsnede).

Bij lange tunnels en lage luchtsnelheden zal de verstoring van de temperatuur – en vochtbalans groot zijn. Het gebruik van koeling aan de ingang met eventueel zelfs vochtonttrekking door condensatie gevolgd door verwarming tot een zodanig niveau, dat het gemiddelde in de tunnel gelijk is aan de buitencondities is technisch mogelijk, doch vergt veel apparatuur en een terugkoppeling met de meteorologische omstandigheden die qua vochtgehalte en instraling zeer variabel zijn.

4.3.3.4 Karakteristieken

De windtunnel methoden gaan in vergelijkbaarheid met ongestoorde buitenluchtomstandigheden weer een stap verder op weg naar representativiteit. De ruimtelijke variabiliteit wordt beter uitgemiddeld dan bij boxmethoden en het aanbrengen van gradiënten in lucht-

snelheid en concentratie is gemakkelijker. Door de grotere lengte ontstaan er sneller problemen met de temperatuur en het vocht in de tunnel. Een interessante afweging is die tussen gebruik van de “snelle box methode” (voor zover over snelle sensoren wordt beschikt) en een tunnelmethode. De snelle box kan dezelfde representativiteit halen door meer metingen uit te voeren. De beïnvloeding van de emissie door wijziging van de fysische omstandigheden in de snelle box is naar verwachting minder. Het frequent verplaatsen van een complete tunnel vergt veel inspanning.

4.3.3.5 Validatie/vergelijking

Mannheim *et al.* (1995) ontwikkelden een doorzichtige tunnel met instelbare windsnelheid. Deze kon worden gebruikt tot snelheden van $0,3 \text{ m.s}^{-1}$. Onder buitenlucht omstandigheden is de benedengrens in de orde van $1\text{-}2 \text{ m.s}^{-1}$, omdat anders de windrichting onstabiel is. Bij integratie van de gemeten flux door de tunnel in de tijd kon de opgebrachte hoeveelheid ammonium tot op $100\% \pm 3\%$ worden teruggevonden. Ross en Jarvis (2001) geven het belang van windtunnels voor processtudies aan, doch verzuimen de massabalans voor ^{15}N te gebruiken voor controle op het functioneren van de tunnel.

4.3.4 Flux als combinatie van ventilatiedebiet en concentratie

4.3.4.1 Beginsel

Bij de box methoden werd reeds de het concept van vermenigvuldiging van een ventilatiedebiet en een concentratie voor de bepaling van een flux opgevoerd.

Wanneer complete stallen worden bemeten is er echter geen sprake meer van een box methode. De omstandigheden in de stal zijn “normaal” (voor zover de metingen het gedrag van dieren niet beïnvloeden). Ook het ventilatiedebiet wordt niet beïnvloed en blijft afhankelijk van de kunstmatige- dan wel natuurlijke ventilatie.

Concentraties van de te bestuderen component worden buiten de stal en in de stal gemeten. Voor de bepaling van het ventilatiedebiet wordt verwezen naar de betreffende paragraaf in dit rapport. Soms is er sprake van ventilatievoud. In het algemeen wordt ventilatievoud (h^{-1}) gedefinieerd als het quotiënt van ventilatiedebiet ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en stalinhoud (m^3). Het product van ventilatiedebiet ($\text{d m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) en het gemiddelde concentratieverschil van de te bemeten component tussen de lucht in de stal en de buitenlucht (C) ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) geeft de emissie (Q) ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$).

$$Q = \bar{d} \cdot (\bar{C}_{\text{stal}} - \bar{C}_{\text{buiten}})$$

4.3.4.2 Toepassingsgebied

De bepaling van emissies door vermenigvuldiging van ventilatiedebiet en concentratieverandering wordt frequent toegepast op stalemissies (Groot Koerkamp en Reitsma, 1997).

4.3.4.3 Gebruikscondities

De metingen van ventilatiedebiet en concentratie stellen betrekkelijk weinig eisen aan de te bemeten ruimte. Om echter een representatief beeld te verkrijgen dienen de volgende voorzorgen in acht te worden genomen:

- De achtergrondmetingen dienen buiten de invloedssfeer van andere bronnen te liggen. Door het grote verschil in concentraties in- en buiten een stal is dit geen zware eis.
- De metingen in de stal dienen gezamenlijk een representatieve waarde op te leveren. Bij mechanisch geventileerde stallen kan de meting het best geschieden in de kanalen van elke ventilator, omdat hiermee meteen homogenisatie wordt verkregen en de concentraties aan een specifiek debiet kunnen worden gekoppeld dat niet voor alle kanalen hetzelfde hoeft te zijn. Natuurlijk geventileerde stallen zijn moeilijker te bemeten, omdat de snelheid en richting van de luchtstromingen minder eenduidig zijn en het dus de vraag is op welke punten moet worden gemeten. Een systeem van circulerende monsternemers (Willems, 1991) kan hierbij van nut zijn.
- Wat geldt voor de metingen van concentraties geldt ook voor de metingen van het debiet. Ook hier zijn natuurlijk geventileerde stallen problematischer dan mechanisch geventileerde stallen, mede omdat bij gebruik van de tracer-decay-methode toch weer de vraag rijst hoe representatief de tracergasmetingen zijn.
- Belendende bronnen (andere stallen, mestopslagen e.d) mogen geen invloed hebben op de concentraties in de te bemeten stal.
- Meetpersoneel en meetinstrumenten moet het gedrag van dieren zo weinig mogelijk verstoren. Automatische meetsystemen hebben het voordeel van gewenning van de dieren, afwezigheid van meetpersoneel en mogelijkheid tot vervolg van emissies in de tijd om zo variaties in emissie te detecteren en deze aan beïnvloedende variabelen te kunnen koppelen.
- De stal dient op verstoring van het normale ventilatievoud te worden gecontroleerd, zoals lekken en openstaande deuren die normaal dicht zijn etc.

4.3.4.4 Karakteristieken

Emissieschattingen met behulp van debietbepaling en concentratiemetingen worden voor stallen algemeen toegepast. Door meting op praktijkschaal kan de representativiteit bij gebruikmaking van adequate schattingstechnieken voor debiet en concentratie per stal goed zijn. Doordat staleigenschappen en management per stal sterk kunnen verschillen dient wel te worden nagegaan of de stal ook representatief is voor een grotere groep stallen. Als dat antwoord positief uitvalt is opschaling mogelijk.

4.3.4.5 Validatie/vergelijking

De schattingsmethode kan worden gevalideerd door op een zo representatief mogelijke wijze in de stal een emissie van een tracergas aan te brengen en na te gaan of de emissie uit de metingen kan worden terug geschat. Meestal wordt echter één tracer gebruikt voor bepaling van het ventilatiedebiet en vindt geen toetsing met een tweede tracer plaats (Kinsman *et al.*, 1995; Marik en Levin, 1996). Demmers *et al.* (2001) vergeleken het ventilatievoud van een stal gemeten met een tracer met het ventilatievoud gemeten volgens de verschil-druk methode. De overeenstemming was goed. De bronsterkte van de tracer kon binnen 8% nauwkeurig worden teruggeschat.

Validatie is meestal indirect door na te gaan of de schattingsmethode voor het ventilatiedebiet goed is door vergelijking met andere methoden en idem voor de concentraties.

Een andere vorm van validatie, die wel onafhankelijk is, is de gelijktijdige bepaling van de emissie buiten de stal door gebruik van een massabalansmethode en/of door pluimtransectmeting en modellering. Dit werd tijdens de STOP metingen in 1998 beproefd. Helaas was de meetsituatie te complex. Er was sprake van een stal met emissies, en tegelijkertijd van een bemest veld. Zodoende kan geen uitspraak worden gedaan over de vergelijkbaarheid van de emissieschattingen voor de stal.

4.3.5 Tracer-ratio methode

4.3.5.1 Beginsel

Bij toepassing van de tracer-ratio methode probeert men een onbekende bron zo goed mogelijk te simuleren met één of meer bronnen van een tracer, waarvan de bronsterkte bekend is. De sterkte van de onbekende bron wordt dan bepaald uit de verhouding van de concentraties van de component afkomstig uit de onbekende bron en de concentratie van het tracergas en de bekende bronsterkte van de tracer.

$$Q_{\text{onbekend}} = \frac{C_{\text{component}}}{C_{\text{tracer}}} \cdot Q_{\text{tracer}}$$

In principe kan deze methode zowel in stallen als daarbuiten worden toegepast. Voor oppervlakte-emissies zou deze methode ook kunnen worden toegepast, zij het dat de simulatie van een oppervlaktebron met een tracer niet eenvoudig is.

4.3.5.2 Toepassingsgebied

De tracer-ratio methode kan uitstekend binnen stallen worden toegepast. Hetzelfde geldt voor al dan niet afgedekte mestopslagen. Voor afgedekte mestopslagen gelden de onder 4.3.2.1 genoemde beperkingen als gevolg van gering ventilatie-debiet, gasproductie in de silo en diffusie door de wand(tentdak). Daarnaast dient zich een evenwicht in concentraties boven de mest te hebben ingesteld. Dit laatste is na omstreeks een week na openen van de silo het geval, doch kan voor gassen, die ook voor een belangrijk deel in de vloeistoffase worden opgeslagen (CO_2 en NH_3), langer duren. Zowel in stallen als in mestopslagen kunnen de bronnen voor de tracer binnen worden aangebracht, terwijl de concentratieverhouding buiten wordt gemeten. Wel dient in dat geval rekening te worden gehouden met achtergrondconcentraties. Deze zullen bij metingen in de buitenlucht door de grotere verdunning een grotere rol spelen. Gaan we uit van een achtergrondconcentratie van nul voor de tracer, dan wordt de berekeningsmethode:

$$Q_{\text{onbekend}} = \frac{(C_{\text{component}} - C_{\text{achtergrond}})}{C_{\text{tracer}}} \cdot Q_{\text{tracer}}$$

Zoals reeds gemeld, is toepassing voor oppervlaktebronnen mogelijk, door bijvoorbeeld op regelmatige afstanden poreuze slangen (siliconrubber) neer te leggen en deze met het tracergas op overdruk te brengen (en er gaatjes in te prikken als er toch niet genoeg uitkomt). De tussenafstand van de slangen is dan afhankelijk van de afstand tussen bronnen en meetpunten en de verspreidingscondities.

De kwaliteit van de simulatie is natuurlijk van zeer grote invloed op de uitkomsten. Deze kwaliteit kan worden gecontroleerd door na te gaan waar men verschillen in emissie verwacht en de bronsterkte daaraan aan te passen (bij gebruik van meerdere tracergas bronnen) (Kaharabata *et al.*, 2000). In het ideale geval dienen de verhoudingen tussen de concentratie van het te meten gas en het tracergas (eventueel gecorrigeerd voor de achtergrond) op alle plaatsen in de ruimte of daarbuiten gelijk te zijn.

Indien de menging in de ruimte goed is kan met één of enkele bronnen worden volstaan. Wanneer men de bronsterkte van meerdere bronnen van hetzelfde gas wenst te schatten is het mogelijk van meerdere tracers gebruik te maken. Het product van de tracerconcentratie en de bronsterkte geschat uit de verhouding van bronemissie en tracer-emissie gesommeerd voor alle tracers dient dan het actuele concentratieprofiel van het te bemeten gas te geven:

$$(C_{\text{component}} - C_{\text{achtergrond}}) = \sum_{i=1}^N C_{\text{tracer},i} \cdot \frac{Q_{i,\text{onbekend}}}{Q_{\text{tracer},i}}$$

Omdat alleen de bronsterkte Q_i onbekend is, dient door optimalisatie de beste verdeling van de bronsterkten Q_i te worden gevonden.

4.3.5.3 Gebruikscondities

Omdat de tracer-ratio methode uitgaat van een verhouding tussen twee concentraties dienen een aantal eisen aan de toepassing van de methode te worden gesteld:

- Er moet sprake zijn van een evenwichtssituatie voor zowel de te bemeten component als de tracer.
- Uitgaande van een constante tracer emissie dienen de fluctuaties in de onbekende emissie snel te zijn ten opzichte van de middelingstijd van de monsters, dan wel juist langzaam te zijn om evenwichtsinstelling mogelijk te maken. Het gebruik van een factor 10 lijkt veilig, doch ook afhankelijk van menging, ventilatievoud en amplitude van de emissies. Een oriënterende berekening met aanname van perfecte menging kan verhelderend werken:

$$C_{\text{verandering}} = \frac{\text{productie}}{\text{volume}} - \frac{\{\text{ventilatie} + \text{productie} + \text{diffusie}\}}{\text{volume}} (C_{\text{eind}} - C_{\text{begin}})$$

$$\frac{dC}{dt} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3 \text{s}} \right) = \frac{Q}{V} - \frac{\left(d_v + \sum_{n=1}^i d_{pn} + \sum_{n=1}^i d_{dn} \right)}{V} (C_i - C_0)$$

Hierin is d_v het ventilatiedebiet ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), d_{pn} het debiet door productie van gas i en d_{dn} het verlies door diffusie door wanden van gas i en tenslotte V het volume van de ruimte (m^3). De overige waarden hebben de gebruikelijke betekenis. Voor stallen (hoog ventilatiedebiet) zijn het debiet door productie van gassen en het verlies door diffusie door wanden te verwaarlozen. Voor afgedekte mestopslagen geldt dit niet.

- De vergelijking toont tevens aan dat ook het ventilatiedebiet (mechanisch geregeld, dan wel afhankelijk van de luchtsnelheid buiten) vrij constant moet zijn.
- Door op meer plaatsen te meten dient te worden nagegaan of de bronssimulatie juist is.
- Geen van de gassen mag binnen de ruimte verloren gaan door chemische omzetting of depositie.

- In situaties, waarin het ventilatiedebiet zeer klein is, zoals boven afgedekte mestopslagen is de methode in principe toepasbaar. Het ventilatiedebiet (d_v) zal vooral een gevolg zal zijn van veranderende fysische omstandigheden (druk en temperatuur) onder het dak. Omdat de lucht onder de kap slechts mengt als gevolg van temperatuur en partiële druk gradiënten (naast diffusie) zullen plaatsvinden is er sprake van trage processen. Zoals eerder gemeld dient zich ook een evenwichtssituatie in te stellen voor zinvolle metingen mogelijk zijn.
- De metingen zullen over een lange periode moeten plaatsvinden. Gezien de geringe uitwisseling en lage detectiegrenzen voor de tracer kan ook met een geringe bronsterkte worden volstaan. Een elegante methode is dan het aanbrengen van een permeatiebuisje (Teflon cilindertje met bijvoorbeeld vloeibaar SF₆ onder druk) in de mest. De afgifte wordt dan bepaald door periodieke weging van het busje. De massa van de mest zorgt voor een goede demping van de temperatuur zodat de afgifte van de tracer (temperatuurafhankelijk) vrij constant is.
- De tracertechniek kan zelfs worden toegepast op individuele dieren (Johnson *et al.*, 1994) Het permeatiebuisje wordt hierbij in de pensmaag van een koe aangebracht en de verhouding tussen bijvoorbeeld methaan en SF₆ in de uitademingslucht be-meten.
- Aanname hierbij is dat de voornaamste gasuitwisseling via de ademhaling verloopt. Ander bronnen bij het dier (anus en huid) dienen ten opzichte van de te meten bron verwaarloosbaar te zijn.

4.3.5.4 Karakteristieken

De methode is zeer eenvoudig en door gebruikmaking van emissie via massa-debietmeters of gecontroleerde diffusie is de bronsterkte van de tracer met een nauwkeurigheid van een procent in te stellen. De juiste simulatie van de bronsterkte in ruimte en tijd dient het belangrijkste punt van aandacht te zijn bij toepassing van deze methode.

4.3.5.5 Validatie/vergelijking

Een voorbeeld van validatie metingen zijn de experimenten in het kader van het MIDAIR programma. Deze MIDAIR tracer ratio experimenten werden uitgevoerd door Silsoe Research Institute (UK), IMAG, ECN en Cemagref (F) in Zegveld. Daarbij werden een puntbron en een open mestilo van 20 m diameter gesimuleerd met bekende bronsterkte voor CH₄, N₂O en SF₆.

Metingen werden aldus gepland:

- Steekmonsters voor alle drie de gassen 7 maal per 105 minuten (F).
- Steekmonsters voor CH₄ in een profiel van 4 hoogten 17 maal per hoogte in 105 minuten (IMAG).
- In canisters gemiddeld over 105 minuten (IMAG) (alle drie gassen) met off-line analyse.
- In kunstmatige longen gemiddeld over 15 minuten met on-line analyse van de drie gassen (Silsoe). Deze experimenten zijn i.v.m. MKZ problemen niet uitgevoerd.

Pluimmetingen door transecten door de pluim te rijden en met een TDLAS op snelle wijze N₂O en CH₄ te meten (ECN). De resultaten van deze experimenten zijn nog niet verwerkt.

4.3.6 Horizontale flux meting

Bij horizontale fluxmeting wordt in eerste instantie gedacht aan het meten van een flux door een verticaal vlak loodrecht op de heersende windrichting. Door bovenwinds en benedenwinds van een bron te meten kan de bronsterkte worden bepaald als verschil tussen de twee in het vlak geïntegreerde fluxen. De meting behelst dan het meten van windsnelheden en concentraties.

Meting van horizontaal transport kan echter ook direct plaatsvinden door gebruik te maken van passieve flux meters. Doordat lucht door een horizontale buis of door een soort venturi stroomt die gecoat is met absorberend materiaal wordt een doorvoersnelheid gerealiseerd die zoveel mogelijk overeenkomt met de windsnelheid. Door een geringe diameter en voldoende lengte te kiezen, krijg je de te meten component voldoende gelegenheid om naar het absorberend oppervlak te diffunderen en wordt zo kwantitatief afgevangen. Zowel het passieve meetsysteem als het actieve meetsysteem, meestal aangeduid als massabalans methode, worden hier beschreven.

4.3.6.1 Passieve flux samplers

4.3.6.1.1 Beginsel

Als variatie op de buisvormige en badgevormige passieve samplers die concentraties meten zijn in de jaren tachtig passieve fluxsamplers ontwikkeld (Leuning *et al.*, 1985; Ferm, 1986; Schørring *et al.*, 1992). De passieve flux sampler bestaat in zijn eenvoudigste vorm uit een buis die gecoat is met een absorberend middel. Als zodanig lijkt dit dus op een horizontaal geplaatste denuder.

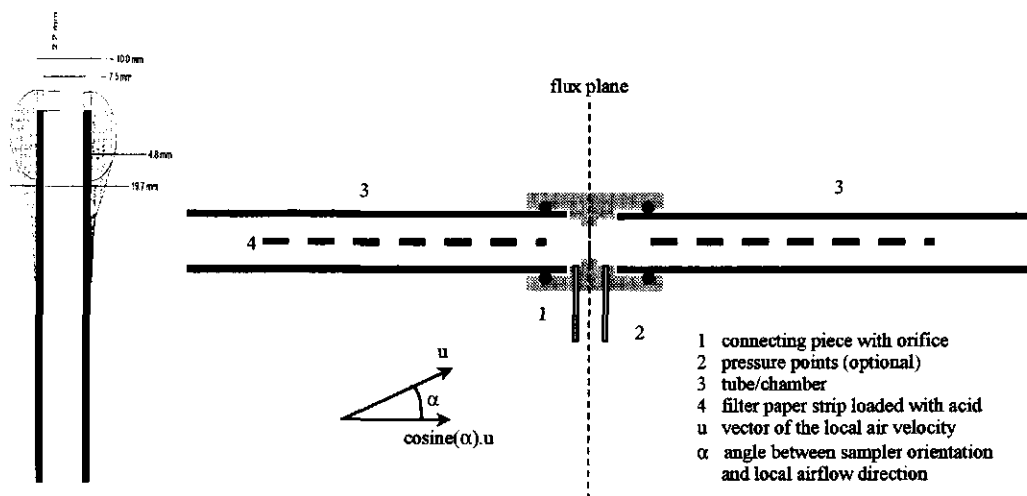
Aan voor- of achterzijde is echter een vernauwde doorstroom opening (kortweg orifice) aangebracht om de luchtdoorstroming te regelen. Het ontwerp van de sampler dient zodanig te zijn dat de luchtstroom door de sampler een éénduidige functie is van de stroomsnelheid van de omringende lucht. Dit blijkt goed te realiseren en leidt tot een lineaire relatie met een sampler constante K_s (Scholtens *et al.*, 2003a).

Een probleem vormen aanstroom richtingen van de lucht die niet samenvallen met de lengterichting van de sampler. Theoretisch zou een afhankelijkheid van $\bar{u} \cdot \cos \alpha$ worden verwacht. Door het optreden van obstakelstroming rond de sampler met invloeden op de overdruk voor en de onderdruk achter de sampler treden met name bij hoeken tussen stroomrichting en samplerrichting tussen 60-120 ° en 240-300 ° ernstige afwijkingen van de verwachte stroomsnelheid in de sampler op (Scholtens *et al.*, 2003b). Om dit probleem te ondervangen zijn diverse aanpassingen aan de geometrie van de sampler aangebracht (hoefijzervormen, bochten etc). De beste overeenstemming met de cosinuscurve wordt verkregen met een druppelvormige inlaat (zie figuur 4.3.1). De afwijking van de ideale afhankelijkheid van $\bar{u} \cdot \cos \alpha$ is dan minimaal (Scholtens *et al.*, 2003b).

De sampler bestaat dan uit twee delen (10 cm lang en 10 mm OD, 7 mm ID) met een orifice (1 mm Ø) ertussen, gevat in een koppeling. Het tweede buisje dient ter controle van de doorslag van de eerste buis. Bij volledige afvangst van de te bemeten component dient de analyse van het tweede buisje een analytische achtergrondwaarde te geven. Indien dit niet het geval is kan dit worden veroorzaakt door:

- Te lange monsterduur of te hoge concentraties, waardoor “doorslag” optreedt.
- Te hoge stroomsnelheid door het buisje, waardoor het denuder principe niet meer goed werkt.
- Draaiing van de stromingsrichting met meer dan 90 ° waardoor van de andere zijde lucht wordt aangezogen.

De passieve denuders die op windvanen zijn gemonteerd hebben dat probleem niet, doch kennen weer andere problemen (zie onder gebruikscondities).



Figuur 4.3.1 Passieve flux sampler met druppelvormige inlaat

Een gemiddelde fluxdichtheid kan worden uitgerekend wanneer de ammoniak kwantitatief in de eerste buis wordt afgevangen en de relatie tussen de stroomsnelheid buiten het buisje en door de versmalde opening (orifice) bekend is:

$$v_o = K_s \cdot u$$

$$d = \pi \cdot r_o^2 \cdot v_o \approx K_s \cdot \pi \cdot r_o^2 \cdot u$$

$$q = K_s \cdot \pi \cdot r_o^2 \cdot \int_{t=0}^t u_i \cdot C_i \cdot dt$$

$$\overline{F_d} = \frac{q}{O \cdot t}$$

Hierin is:

v_o = stroomsnelheid door capillair ($m \cdot s^{-1}$)

K_s = sampler constante (-) (0,9 voor 1 mm orifice diameter)

u = windsnelheid ($m \cdot s^{-1}$)

d = debiet ($m^3 \cdot s^{-1}$)

r_o = straal van capillair (m)

F_d = fluxdichtheid ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)

q = afgevangen hoeveelheid materiaal (kg)

O = oppervlak van de samplerdoorsnede (m^2)

t = monstertijd (s).

Let erop dat de richting niet in deze vergelijking voor komt en dit derhalve de fluxdichtheid in de richting van de as van de fluxsampler is. Dit is eenvoudig in te zien, omdat we de fluxdichtheid ook kunnen schrijven als een product van debiet en gemiddelde concentratie:

$$\overline{F_d} = \overline{C \cdot u \cdot |\cos \alpha|} \cdot O$$

Daar $\cos\alpha \leq 1$, zal de gemeten flux met 1 op de wind gericht en gefixeerd buisje altijd systematisch lager zijn, dan de flux door een vlak loodrecht op de gemiddelde windrichting. Wanneer de concentratie ook nog eens windrichtingsafhankelijk is, worden de fouten groter. In de praktijk wordt dit ondervangen door gebruik van 4 buisjes onder hoeken van 90° van elkaar. Er zijn dan meestal twee buisjes, die in de richting wijzen waar de wind vandaan komt en 2 buisjes, die windafwaarts gericht zijn en derhalve niets bemonsteren, doch alleen fungeren als controle op doorslag van de bovenwindse buisjes. De dwarswindse flux wordt nu uitgerekend met:

$$\overline{F_d} = \frac{q_1 + q_2}{O \cdot t} \cdot \frac{\overline{u}}{\sum_{i=1}^n \frac{u \cdot (|\cos \alpha_i| + |\sin \alpha_i|)}{n}}$$

De windsnelheid en windrichting worden verkregen uit meteorologische metingen.

4.3.6.1.2 Toepassingsgebied

Het gebruik van fluxsamplers wordt gemeld voor het bemeten van mechanisch geventileerde stallen (Michorius *et al.*, 1995), natuurlijk geventileerde stallen (Phillips *et al.*, 1998). Ook buitenluchtmetingen aan bemeste percelen (Sherlock *et al.*, 1989), mesthopen (Karls-son, 1994; Phillips *et al.*, 1997), niet afgedekte mestsilos (Hess en Hügler, 1994; Karlsson, 1996; Sommer *et al.*, 1996; Phillips *et al.*, 1997) worden gemeld. Bij dit gebruik zijn echter een aantal kanttekeningen te plaatsen. Zie hiervoor onder gebruikscondities.

4.3.6.1.3 Gebruikscondities

Bij de bespreking van het principe van de passieve fluxbepaling zijn reeds een aantal kanttekeningen geplaatst die rechtstreeks aansluiten op de gebruikscondities.

- De sampler moet over een groot bereik een lineair verband tonen tussen de luchtsnelheid rond de sampler en de luchtsnelheid in de sampler, bij iso-axiale opstelling. De rechte samplers van Ferm (1986) en Scholtens *et al.* (2003a, 2003b) voldoen aan dit criterium.
- De sampler dient de te bemeten component vrijwel integraal af te vangen op het eerste sampler segment, hetgeen gecontroleerd wordt met analyse van het tweede segment. Te lange monsterduur of te hoge concentraties kunnen de metingen verstoren. De absorptiecapaciteit dient in overeenstemming te worden gebracht met het verwachte concentratieniveau en de geplande bemonsteringstijd.
- Een andere versturende variabele is de stroomsnelheid door de sampler. Wanneer die stroomsnelheid te hoog is, werkt de eerste meetsectie niet perfect als denuder. Scholtens *et al.* (2003a) signaleren problemen bij stroomsnelheden door het orifice

groter dan 4 m.s^{-1} . Dit impliceert dat slechts bij snelheden tot $4,5 \text{ m.s}^{-1}$ (1 mm orifice met $K_s = 0,9$) kan worden gemeten met dit orifice. Voor hogere windsnelheden dient een kleiner orifice te worden gebruikt en een nieuwe sampler constante K_s te worden bepaald. Scholtens *et al.* (2003a) wijten het probleem aan de geringe absorptiecapaciteit van de sampler (oxaalzuur coating). De resultaten met zwavelzuur coating zouden beter zijn, doch er wordt geen melding gemaakt van het probleem van onvoldoende tijd voor diffusie naar de wand bij hoge stroomsnelheden.

De conclusie is dat de fluxsamplers gebruikt kunnen worden in die situaties, waar de stroming gericht is en de sampler daarop kan worden georiënteerd. Dat zijn dus ventilatiekoekers en wellicht ventilatie openingen in natuurlijk geventileerde stallen. Voor buitenlucht metingen is de situatie meer complex. In dit geval krijgen we te maken met de variatie in windrichting. Dramatische effecten van de hoek tussen de aanstroom richting en de as van de sampler op de stroomsnelheid door de sampler zijn aangetoond. Afwijkingen blijven beperkt tot binnen 20% indien de afwijking tussen windrichting en meet-as binnen 30° blijft. Omdat de standaard deviatie van de windrichting al gauw meer dan 30° bedraagt (zeker onder onstabiele omstandigheden) is het in dat geval beter uit te gaan van een set van kruislings onder een hoek van 90° geplaatste buisjes, waarvan er twee in de windrichting wijzen en toevoeging van windsnelheids- en windrichtingsmeting. Berekeningen kunnen dan worden uitgevoerd volgens de procedure welke in paragraaf 4.3.6.1.2 is beschreven. De samplers dienen voor een cosinus respons ook te worden voorzien van de aërodynamische ingang en uitgang dopjes (Scholtens *et al.*, 2003b).

Afzien van gelijktijdige windrichtingsmetingen bij buitenluchtmetingen is alleen geoorloofd wanneer de momentane concentraties onafhankelijk zijn van de windrichting en omgekeerd evenredig zijn met de windsnelheid. Dit kan het geval zijn bij meting langs een groot veld (geen randinvloeden) en uniforme aanstrijklengte rond de gemiddelde windrichting. Dan is bij benadering:

$$F_d = \overline{C \cdot u \cdot \cos \alpha} \cdot O \approx \overline{C} \cdot \overline{u} \cdot \overline{\cos \alpha} \cdot O$$

Het gebruik van gefixeerde samplers in kruisopstelling met een druppelvormige ingangsgemetrie heeft dan de voorkeur boven eenvoudiger samplers gemonteerd op een windvaan. De laatste zullen een systematisch iets te lage respons geven, doch belangrijker zijn de veel hogere kosten en grotere storingsgevoeligheid.

4.3.6.1.4 Karakteristieken

De metingen zijn eenvoudig en hebben als enig nadeel dat zij niet automatiseerbaar zijn. Een probleem is dat er in veel gevallen redelijk uitzijnde gegevens uit de meting lijken te komen, terwijl slechts nadere analyse van de meetomstandigheden kan uitwijzen of de resultaten ook echt betrouwbaar zijn.

4.3.6.1.5 Validatie/vergelijking

Voor stalmetingen met geforceerde ventilatie hebben Scholtens *et al.* (2003a) de flux sampler vergeleken met meting van het ventilatiedebiet (meetventilator) en concentratie (NH₃ met NO_x monitor plus converter). De vergelijking gaf een spreiding te zien van 15%. Dit is een goed resultaat als we bedenken dat de meetfouten van beide systemen doorwerken in het eindresultaat en de meetfout van het referentiesysteem (onzekerheid in converter omzetting, variatie en drift) omstreeks 10 % zal bedragen. De standaarddeviatie van de fluxmeting kan dan worden geschat op omstreeks 11 %.

Sherlock *et al.* (1989) vergeleken de windvaan gerichte sampler van Leuning met emissief-luxschattingen door middel van een micrometeorologische methode. De verschillen bedroegen omstreeks 1,5%. Het experiment vond plaats op een rond veld van 20 m diameter en windsnelheden tussen 0,22 en 8,96 m.s⁻¹. Tests ten aanzien van debiet in relatie tot windsnelheid geven aan dat het debiet voor de Leuning sampler tot windsnelheden van 10 m.s⁻¹ lineair is met de windsnelheid. Het aanbieden van gecontroleerde debieten met ammoniak in diverse concentraties bewijst ook de lineariteit van deze sampler (Leuning *et al.*, 1985). Het blijkt dat de eerder genoemde randvoorwaarden voor metingen met passieve fluxsamplers hiermee zijn vervuld en de resultaten dan betrouwbaar zijn. Bij de STOP proeven in Ede (Erisman en van der Eerden, 1999) was niet aan de gestelde voorwaarden voldaan (te lage windsnelheden, obstakels vlak achter de samplers en gebruik van één windgerichte sampler) en werden met de passieve fluxsamplers geen betrouwbare resultaten verkregen.

4.3.6.2 Massabalans methode

4.3.6.2.1 Beginsel

Bij de massa balansmethode wordt in principe een flux door twee verticale vlakken gemeten bovenwinds en benedenwinds van een bron. De bronsterkte wordt geschat uit het verschil tussen de twee in het vlak geïntegreerde fluxen. De vlakken behoeven zich niet loodrecht op de heersende windrichting te bevinden. De onzekerheid in de bepaling van de flux wordt echter wel minder naarmate het vlak zich zoveel mogelijk in hoeken van 90° op de heersende windrichting bevindt.

Het meten van fluxen in twee vlakken vergt een grote meetinspanning. Als het enigszins mogelijk is wordt naar reductie van de meetinspanning gestreefd. Deze reductie kan voor het bovenwindse vlak in het meest gunstige geval leiden tot één meting van een concentratie en de meting van een windsnelheidsprofiel als aan de volgende voorwaarden is voldaan:

- Homogeen concentratieveld in de hoogte en in de breedte.
- Homogeen windsnelheidsprofiel (geen obstakels in de buurt).

Elke verstoring van deze situatie moet tot meer meetinspanning leiden, omdat dan de homogeniteit van het fluxprofiel wordt verstoord. Voor de fluxmeting in het benedenwindse vlak hebben we door de aanwezigheid van de bron meestal met verstoorde fluxprofielen te maken. De monsterpunten en windsnelheidsmetingen kunnen in twee configuraties worden opgezet:

- Een compleet vlak van meetpunten in breedte en hoogte. De buitenste meetpunten moeten achtergrondwaarden meten (meer dan $3 \sigma_y$ vanuit de lijn die wordt bepaald door de rand van de bron en de gemiddelde windrichting) (voor een puntbron de as van de pluim). De hoogste punten moeten ook achtergrondwaarden meten (meer dan $3 \sigma_z$ boven bronhoogte).
- Een horizontale meetlijn op één hoogte en een verticale mast met meetinstrumenten op een plaats, liefst zo dicht mogelijk bij de verwachte pluim-as.

Voor de eerste opzet doet de vorm van de bron (punt, oppervlak of volume) er niet toe zolang de meetpunten zodanig zijn gepositioneerd en zodanig in aantal zijn dat elk punt een representatieve flux meet voor zijn directe omgeving. Bij de tweede opzet moeten we aannamen doen over de vorm van de windsnelheids- en concentratieprofielen ter weerszijden van de mast. De flux wordt berekend met:

$$Q = \int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \int_{z=0}^{z=+\infty} \overline{u_z} \cdot \cos \alpha \cdot (C_{y,z} - C_{achtergr.}) dz dy$$

Hierbij is: $\overline{u_z}$ = gemiddelde windsnelheid op hoogte z ($m \cdot s^{-1}$)

α = de hoek tussen de gemiddelde windrichting en de as vanuit de bron loodrecht op het meetvlak ($^\circ$)

$C_{y,z}$ = de concentratie van het gas op punt y,z ($\mu g \cdot m^{-3}$).

In de praktijk zal integratie tussen de uiterste meetpunten voldoende zijn als die de achtergrondwaarde weergeven. In de praktijk wordt de integraal voor de fluxraam methode vaak benaderd met een sommatie van de deelfluxen voor elk meetpunt onder aanname dat dit meetpunt representatief is voor zijn omgeving.

$$Q = \sum_{n=1}^N (\overline{C_{y,z}} - C_{achtergr.}) \cdot \overline{u_{y,z}} \cdot \cos \alpha$$

Het gebruik van een fluxraam heeft als voordeel dat er geen aannamen behoeven te worden gedaan over het windsnelheidsprofiel of het concentratieprofiel. De meetinspanning is echter hoog.

Wordt de methode beperkt tot het horizontaal meten op één hoogte en het verticaal meten op één plaats, dan dienen een aantal meetsituaties te worden onderscheiden:

- Een homogene bron van grote lengte en constante aanstroamlengte tussen de bovenwindse rand van de bron en de meetlijn. Dit kan een groot veld zijn of een lijn-vormige bron (verkeersweg). In principe kan worden volstaan met één mast met concentratie en windsnelheidsmetingen in de hoogte. Het concentratie- en windprofiel wordt in de lengte van het veld constant verondersteld. In feite bepalen we de flux per strekkende meter. Door deze flux te vermenigvuldigen met de lengte van de bron krijgen we de totale flux.
- Een homogene bron van geringe lengte en constante aanstroamlengte. Dit kan bijvoorbeeld een klein veld zijn. In dit geval kan een horizontale meetlijn gekozen worden ter lengte van het veld plus ter weerszijden een extra afstand van drie maal de standaarddeviatie van de horizontale verspreiding ($3 \sigma_y$). Deze σ_y dient te worden gerelateerd aan de afstand van de bovenwindse rand van de bron tot aan de meetlijn. Centraal wordt een meetmast opgesteld voor metingen in de hoogte. Ten opzichte van de eerstgenoemde situatie behoeven we geen aanname te doen over de horizontale concentratie verdeling. Ten aanzien van de verticale concentratieverdeling nemen we aan dat de vorm op elk punt gelijk is aan de verdeling die op de mast wordt gemeten. Het niveau wordt voor elk punt evenredig geschat met de concentratie op de meetlijn. Is de concentratie op de meetlijn de helft van de concentratie op dezelfde hoogte op de mast, dan wordt aangenomen dat de concentraties op vergelijkbare hoogten als de meethoogten op de mast ook een half maal zo klein zijn. Dit alles natuurlijk na correctie voor de achtergrond.
- Een homogene bron met een niet constante aanstroamlengte. Deze situatie kan met de hiervoor beschreven aanpak worden benaderd. Er dient nu een duidelijk relatie te worden aangebracht tussen aanstroamlengte en plaatsing van de monsterpunten, opdat de representativiteit van de horizontale meetpunten voor hun naaste omgeving op gaat.
- Eén puntbron. De meetlijn moet in dit geval op minimaal 20 maal de obstakelhoogte (beter is 100 keer) worden geplaatst om belangrijke verstoringen van het windprofiel ter hoogte van de meetlijn te voorkomen. Lukt dit niet, dan moet het fluxraam worden gebruikt. De horizontale meetlijn moet voldoende lang zijn om een beeld van het horizontale concentratieprofiel te krijgen en de middelingstijd moet voldoende lang zijn om een goede middeling van momentane concentraties op elk meetpunt te verkrijgen (>1 uur). Voor de verticale concentratie verdeling wordt er van uitgegaan dat de verticale verdeling weer gelijkvormig is en evenredig is met de concentratie op de horizontale meetlijn. Impliciet gaan we er hierbij van uit dat er een vaste relatie is tussen σ_y en σ_z . In een vrije veld situatie is dat inderdaad het geval. Bij deze obstakelstroming gaan we er

daad het geval. Bij deze obstakelstroming gaan we er van uit dat er ook een vaste relatie is. Er is sprake van extra mechanisch geïnduceerde wervels tengevolge van hoogte en breedte van de bron. Wanneer de mast in de pluim benedenwinds van de bron wordt geplaatst en we aannemen dat de geïnduceerde extra turbulentie slechts langzaam uitsterft (>100 maal obstakelhoogte) wordt aan de constantheid van deze verhouding weinig geweld aangedaan. We mogen dan in elk geval voor het centrale deel van de pluim, waar de meeste massa wordt getransporteerd uniformiteit van concentratieprofielen aannemen.

- Meerdere puntbronnen. In het geval van complexe bronconfiguratie wordt op korte afstand zowel in de zijdelingse richting als in de hoogte door verschillende obstakels turbulentie gegenereerd. De verspreidingscondities worden daarbij zodanig complex dat aan het constant zijn van de verhouding tussen horizontale en verticale verspreiding getwijfeld moet worden. De opzet van een meetlijn met een meetmast moet hier afgeraden worden. Het fluxraam of een andere beschreven methode is dan de enige oplossing.

4.3.6.2.2 Toepassingsgebied

Gezien het voorgaande is de massabalans methode met een fluxraam beter toepasbaar dan de vereenvoudigde methode met gebruikmaking van één meetmast.

De aanname over een vaste relatie tussen de horizontale en verticale verspreiding maakt de methode met één meetmast voor verticale metingen in principe alleen geschikt voor de meting in een homogene omgeving (eenvormig gewas zonder obstakels). Gebruik voor een enkelvoudige geïsoleerde bron kan worden overwogen, maar kan reeds tot verminderde betrouwbaarheid van de emissieschatting leiden. De fluxraam methode kan ook meer complexe situaties aan. De methoden zijn geschikt voor een schaal van honderden meters.

4.3.6.2.3 Gebruikscondities

Voor een juist gebruik van de massa balans methode dient aan een aantal voorwaarden te worden voldaan:

- De wind moet vanaf de bron de horizontale meetlijn zoveel mogelijk onder een hoek van 90° bereiken.
- De bron moet een aanzienlijke verhoging van de concentraties op de meetlijn te weeg brengen ten opzichte van de achtergrond.
- De achtergrondconcentraties dient bij benadering homogeen te zijn, dus andere bronnen van dezelfde component dienen zich ver van de te onderzoeken bron te bevinden.

- Bij toepassing van één meetmast voor de meting van profielen in de hoogte dient de verhouding tussen horizontale- en verticale dispersie constant te zijn. Complexe bronnen en obstakels tussen de bron en de meetlijn of vlak achter de meetlijn (10 maal h) zijn uit den boze.

4.3.6.2.4 Karakteristieken

Karakteristiek voor de fluxraam methode is dat deze methode arbeidsintensief is door de noodzaak meerdere masten op te zetten benedenwinds van een bron en op die masten zowel windrichting als windsnelheid op een aantal hoogten te meten. Combinatie met de fluxmeters uit paragraaf 4.3.5.1 kan een aanzienlijke besparing in inspanning opleveren. Tegenover de grote inspanning staat dat de fluxraam methode voldoet in complexe situaties en daarmee kan aansluiten op praktijk situaties die meestal ook verre van ideaal zijn. De massabalans meting met een meetlijn en één meetmast stelt hogere eisen aan de meetomstandigheden en is daarmee minder universeel toepasbaar.

4.3.6.2.5 Validatie/vergelijking

De STOP proeven in Ede door TNO, IMAG, en ECN waren bedoeld om de verschillende emissieschattingen te vergelijken (enclosures, fluxraam en pluimtransectmeting) (Erisman en van der Eerden, 1999). Door de nabijheid van belangrijke bronnen (stallen) werd een verstoring van de concentratieprofielen als gevolg van bemesting van een veld verkregen. De enclosures hadden te lijden van variatie in bodemgesteldheid en mestgift en gaven grote onderlinge verschillen te zien (zie paragraaf 4.3.2). De pluimtransectmethode werd ondersteund door het loslaten van een tracer met bekende bronsterkte zodat een indruk kon worden verkregen van de plaatselijk verspreidingsparameters. De fluxraam methode en de pluimtransect methode komen in deze complexe situatie binnen 15% overeen.

4.3.7 Verticale fluxmeting met micrometeorologische methoden

Verticale flux meting is bij uitstek een methode die gebruikt kan worden voor het bepalen van de emissie van grotere oppervlakken. De metingen dienen namelijk in een aangepaste grenslaag plaats te vinden. Dat wil zeggen dat verspreidings- en verdunningsprocessen boven het oppervlak voldoende tijd moeten krijgen om een laag boven het oppervlak te creëren, waarin turbulentie en de opbouw van concentratieprofielen bovenop de achtergrondconcentratie in evenwicht zijn met de processen aan het oppervlak. Metingen zijn slechts zinvol binnen deze laag. Als vuistregel wordt vaak gesteld dat de meethoogte minder moet zijn dan één honderdste van de bovenwindse aanstroom lengte (voor 2 m meethoogte dus 200m aanstroom lengte over een homogeen veld). Dit is slechts een ruwe vuistregel, want de benodigde aanstroom lengte is afhankelijk van de atmosferische stabiliteit en derhalve kleiner voor onstabiele omstandigheden en groter voor stabiele omstandigheden.

Hier worden de eddy-correlatie methode, de eddy-accumulatie methode, de energiebalans methode (Bowen ratio methode), de gewijzigde Bowen ratio methode en de gradiënt methode beschreven.

De eddy-correlatiemethode is gebaseerd op snelle schakelingen waarbij onderscheid kan worden gemaakt tussen opwaartse en neerwaartse stromingen en gelijktijdig een snelle concentratiebepaling. In principe geeft de methode altijd inzicht in het transport van een scalar op een bepaald punt. De omgevingscondities bepalen in hoeverre de gemeten flux representatief kan worden gesteld voor een groter gebied. Beschikken we niet over een snelle chemische meetmethode, dan kan via een snelle schakeling de lucht uit de opwaartse- en neerwaartse wervels in aparte vaten worden gepompt en met een langzame meetmethode worden bemonsterd. Dit wordt de eddy-accumulatie methode genoemd. De laatste drie methoden (Bowen ratio methode, modified Bowen ratio methode en gradiëntmethode) zijn gebaseerd op het meten van gradiënten van componenten boven het oppervlak en het afleiden van de verticale flux uit de meteorologische omstandigheden en de gradiënt. De vijf micrometeorologische methoden komen achtereenvolgens aan de orde.

4.3.7.1 Eddy-correlatiemetingen

4.3.7.1.1 Beginsel

De eddy-correlatiemeting wordt ook wel co-variantiemeting genoemd. De fluxdichtheid geschat uit de bepaling van het product de variantie van de verticale windsnelheid en de concentratie/specifieke dichtheid (= covariantie):

$$F_{dc} = \overline{w\rho_c}$$

De verticale windsnelheid w en de dichtheid van het gas ρ_c kunnen worden opgevat als de som van een gemiddelde en de variatie daarop:

$$F_d = \overline{w\rho_c} + \overline{w'\rho_c'} \approx \overline{w\rho_c} + \overline{w'\rho_c'}$$

En omdat zonder advection en zonder convection $\overline{w} = 0$:

$$F_d \approx \overline{w'\rho_c'}$$

Bij emissie zullen de opwaartse wervels de emissie transporteren en een hogere concentratie bezitten dan de neerwaartse wervels. Van belang is dat de op- en neerwaartse component van de beweging van de wervels zowel qua windsnelheid als qua concentratie goed kan worden gevolgd. Daarnaast moet de middelingstijd voor de covariantie voldoende lang

worden gekozen om de grootste wervels (lage periodiciteit) nog in de middeling mee te nemen. Kaimal *et al.* (1972) geven hiervoor als richtlijn:

$$10^{-3} \leq \frac{fz}{u} \leq 10$$

Voor een opstel hoogte van 2 m en een gemiddelde windsnelheid van 4 m.s^{-1} zou dit betekenen dat de meting met een frequentie van 20 Hz zou moeten gebeuren en de middelings-tijd voor de covariantie berekening langer moet zijn dan 500 seconden (ruim 8 minuten).

De padlengte van de Sonic bepaalt de frequentie van de individuele wervels die nog worden gezien door:

$$f_{\max} = \frac{\bar{u}}{l}$$

Bij een gebruikelijke afstand van omstreeks 0,1 m en de genoemde windsnelheid van 4 m.s^{-1} is dit 40 Hz.

De snelle chemische metingen berusten meestal op het fysisch principe van absorptie van licht van specifieke golflengten (TDLAS, NDIR etc.). Sommige chemische reacties, die daarbij lichtquanten afgeven, zijn snel genoeg om voor dit doel te worden gebruikt (o.a. de reactie van etheen en ozon.) Omdat de absorptie bij lage concentraties en geringe padlengte gering zal zijn wordt vaak een zogenaamde White-cel gebruikt, waarin het licht door spiegels vele malen door een cel heen en weer wordt gekaatst zodat de absorptie groter is en dus meetbaar wordt. Nadeel is dat niet met een open pad, maar met een volume wordt gewerkt dat ververst moet worden. Dit kost zelfs bij grote doorvoersnelheden tijd. Daardoor heeft men voor de chemische metingen slechts de beschikking over relatief langzame "snelle" sensoren met een frequentie tussen 10 en 1 Hz. Ook bij snelle chemische reacties is de verversingssnelheid in het reactievat meestal snelheidsbepalend.

De chemische sensor zal in de praktijk de benodigde opstelhoogte bepalen. Voor 2 Hz en 4 m.s^{-1} is dit 20 m. Dat vergt een aanstroom lengte van omstreeks 2 km! Wordt lager gemeten, dan dienen correcties te worden uitgevoerd voor het transport door kleine wervels dat door het systeem niet kon worden gemeten.

De afstand tussen de Sonic en de chemische sensor moet bij voorkeur minder dan 0,1 m zijn om Sonic en sensor zoveel mogelijk in fase te laten zijn. Probleem kan wel vervorming van het signaal van de Sonic zijn door reflectie van geluid tegen de sensor. Dyer *et al.* (1982) berekenen een reductie van 10% in H en λE bij 20 cm afstand en 4 m meethoogte.

4.3.7.1.2 Toepassingsgebied

De eddy-correlatie methode kan in principe overal worden toegepast. Daarbij wordt een flux op een bepaalde plaats verkregen. Wil men uitspraken kunnen doen over de uitwisseling boven een groter gebied, dan gelden voor de eddy-correlatiemethode dezelfde randvoorwaarden als voor de andere micrometeorologische methoden.

De eddy-correlatiemethode is dan slechts geschikt voor het meten aan homogene velden met een bovenwindse aanstrijk lengte van minimaal honderd keer de meethoogte en bij voorkeur nog grotere zijdelingse afmetingen daar $\sigma_y > \sigma_z$. Daar komt bij dat de laagste meethoogte door de snelheid van de langzaamste sensoren wordt bepaald, tenzij een correctie wordt toegepast. Dat laatste maakt de methode ruimer toepasbaar doch vergroot ook de onzekerheid.

De methode is niet geschikt voor complexe bronconfiguraties, tenzij men slechts is geïnteresseerd in de flux op een bepaald punt zonder representativiteit voor een grotere ruimte.

4.3.7.1.3 Gebruikscondities

Voor de eddy-correlatiemethode geldt in principe alleen de beperking dat de meethoogte in overeenstemming gebracht dient te worden met de snelheid van de sensor. Op dat moment wordt wel een representatieve fluxdichtheid op dat punt gemeten. Wil die flux in een bepaald punt echter extrapoleerbaar zijn naar een groter oppervlak, dan dienen weer dezelfde eisen te worden gesteld die ook de andere micrometeorologische methoden stellen.

De grote beperking voor toepassing van de eddy-correlatiemethode wordt enerzijds opgelegd door het beperkte aantal golflengten waarbij sterke absorptie van licht plaatsvindt zonder dat storende absorptie van andere componenten (met name CO_2 en H_2O) optreedt, en anderzijds door de beschikbaarheid van lichtbronnen van voldoende specifieke golflengte (eventueel na filtering) en intensiteit. De ontwikkeling op het gebied van lasers en Licht Emitterende Diodes (LEDs) biedt echter perspectieven.

4.3.7.1.4 Karakteristieken

De eddy-correlatiemethode is geschikt voor toepassing op grote homogene oppervlakken (honderden meters), is toepasbaar onder een brede range van omstandigheden en is in veel gevallen goed automatiseerbaar. Problemen kunnen optreden onder condities van regen (6% van de tijd) of bij natte sensoren van de Sonische anemometer. De opstelling voor het meten van de chemische component dient (meestal als optisch systeem) regelmatig te worden schoongehouden. De eddy-correlatiemethode is geschikt voor monitoring op langere termijn. Echter met meer uitval en onderhoud dan de gradiëntmethode waarbij van veel robuuster instrumenten kunnen worden uitgegaan.

4.3.7.1.5 Validatie/vergelijking

De eddy-correlatiemethode is voor ozon vergeleken met de gradiëntmethode en geeft goede overeenstemming (Droppo, 1985; Duyzer en Bosveld, 1988). Voor N₂O werd de eddy-correlatiemethode met gebruik van Sonische anemometer en TDLAS vergeleken met de gradiëntmethode (Smith *et al.*, 1994). Ook hier kwamen de resultaten goed overeen. Voor CH₄ is in het kader van een SEO-project in het voorjaar van 2002 door IMAG en ECN een vergelijking van fluxbepaling met de gradiëntmethode en TDLAS met Sonic worden uitgevoerd. De resultaten kwamen goed overeen, doch helaas werd door beide opstellingen een uitwisselingsflux van nul gemeten. In alle gevallen is echter sprake van een indirecte vergelijking daar er over de absolute fluxdichtheid geen informatie is. Die is er alleen, indien de emissie of depositie op onafhankelijke wijze kan worden gemeten. Die veranderingen in voorraad zijn echter moeilijk kwantitatief te bepalen.

4.3.7.2 Eddy-accumulatiemetingen

4.3.7.2.1 Beginsel

Eddy-accumulatie meting is in principe een methode die vergelijkbaar is met de eddy-correlatie meting. De methode kan worden gebruikt voor gassen, waarvoor geen snelle sensoren beschikbaar zijn. Het principe berust op een snelle schakeling die door de Sonische Anemometer wordt aangestuurd. Bij opwaartse luchtstroming wordt de lucht naar een reservoir gepompt, bij neerwaartse luchtstroming naar een ander reservoir. De reservoirs kunnen met een langzame sensor worden geanalyseerd. Het product van gemiddelde opwaartse snelheid en concentratie in het eerste reservoir gedeeld door de monstertijd geeft de opwaartse fluxdichtheid (mits $\bar{w} = 0$) Evenzo wordt de neerwaartse fluxdichtheid bepaald. Het verschil tussen de twee fluxdichtheden is de netto-fluxdichtheid:

$$F_{dc} = \frac{\int_0^t w^\uparrow \rho_c^\uparrow dt - \int_0^t w^\downarrow \rho_c^\downarrow dt}{t}$$

Voor een goede uitvoering van de eddy-accumulatiemetingen zouden we dus moeten monstren evenredig aan de opwaartse en neerwaartse snelheid.

$$Q^\uparrow = \int_0^t f^\uparrow \rho_c^\uparrow dt \quad \text{en} \quad Q^\downarrow = \int_0^t f^\downarrow \rho_c^\downarrow dt$$

$$f = a \cdot w \quad (a = \text{een constante (m}^2\text{)})$$

Het gemonsterde volume is dan gelijk aan:

$$V = \int_0^t f \cdot dt$$

De concentratie in het monster is gelijk aan:

$$\bar{C} = \frac{Q}{V} = \frac{\int_0^t f \cdot \rho_c \cdot dt}{\int_0^t f \cdot dt}$$

Wanneer we nu mogen aannemen dat $\bar{w} = 0$ (geen advection en convection) en $f=0$ indien $w=0$, dan zijn de twee bemonsterde volumes aan elkaar gelijk:

$$V^\uparrow = V^\downarrow = V$$

Om aan deze eisen te voldoen zijn minimale monstertijden van 30-60 minuten nodig (Hicks en Mc Millen, 1984). De fluxdichtheid kan op basis van het voorgaande worden berekend:

$$F_{dc} = \frac{(C^\uparrow - C^\downarrow) \cdot V}{a \cdot t}$$

In de praktijk is het echter zeer moeilijk een proportionele volumestroom aan te houden die instantaan op het signaal van de Sonic reageert.

Een vereenvoudiging zou kunnen zijn, te monstren met een gemiddelde snelheid:

$$F_d = \frac{\int_0^t \overline{(w^\uparrow \rho_s^\uparrow + w^\uparrow \rho_s^\uparrow)} - \int_0^t \overline{(w^\downarrow \rho_s^\downarrow + w^\uparrow \rho_s^\uparrow)}}{t}$$

Verwaarlozen we de fluctuaties op het gemiddelde dan krijgen de eenvoudiger vorm:

$$F_{dc} = \frac{\int_0^t \overline{(w^\uparrow \rho_c^\uparrow)} - \int_0^t \overline{(w^\downarrow \rho_c^\downarrow)}}{t}$$

Zonder advection en convection en met $\bar{w} = 0$ en een constante waarde van f kunnen we dan a bepalen als:

$$a = \frac{f}{\frac{1}{2}(\overline{|w^\uparrow|} + \overline{|w^\downarrow|})}$$

De gemiddelde opwaartse of neerwaartse luchtsnelheid weten we pas na de metingen. Deze hoeven niet in absolute zin aan elkaar gelijk te zijn. Bij advectie of convectie wordt dit aspect automatisch meegemeten. Probleem is dan wel dat geen onderscheid kan worden gemaakt tussen de flux als gevolg van emissie en de flux als gevolg van convectie/advectie.

In de praktijk blijkt dat de fluctuaties om het gemiddelde niet verwaarloosd mogen worden. Daarnaast is de verdeling van de variaties op u en w (u' en w') ook niet een Gauss verdeling, maar een scheve verdeling die schever en platter is, naarmate we dichter bij het oppervlak komen en naarmate de ruwheid van het oppervlak groter is (bos). Ook is de standaarddeviatie van de opwaartse luchtstroming niet gelijk aan die van de neerwaartse luchtstroming. We moeten ons daarbij voorstellen dat kleinere bellen warme lucht die opstijgen worden gecompenseerd door een grootschaliger neergaande luchtbeweging.

In praktijk wordt met een constante aanzuigsnelheid (Relaxed Eddy Accumulation Method) gewerkt en wordt met een correctiefactor gewerkt, die door sommige onderzoekers constant wordt verondersteld (0,56), maar niet constant blijkt te zijn als gevolg van eerder genoemde redenen (Milne *et al.*, 1999). De rekenmethode wordt dan:

$$F_d = \beta \sigma_w \overline{\rho_{air}} (C^\uparrow - C^\downarrow) = \beta \sigma_w (\rho_c^\uparrow - \rho_c^\downarrow)$$

(In bovenstaande vergelijking is C een mengverhouding (ppb))

Milne *et al.* (1999) vonden een range in waarden voor β van 0,40-0,63. Zij raden berekening aan van de waarde van β op basis van een complexe berekening. De meetwaarden geven echter als gemiddelde slechts een beperkte afwijking (10%) van de waarde 0,56 te zien als over veel metingen wordt gemiddeld.

4.3.7.2.2 Toepassingsgebied

Voor de toepassing van de eddy-accumulatiemethode gelden dezelfde randvoorwaarden als voor de eddy-correlatiemethode. De (relaxed) eddy-accumulatie methode is slechts geschikt voor het meten aan homogene velden met een bovenwindse aanstrijk lengte van minimaal honderd keer de meethoogte en bij voorkeur nog grotere zijdelingse afmetingen daar $\sigma_y > \sigma_z$. Daar komt bij dat de laagste meethoogte door de snelheid van de debietschakeling bepaald. De beperkingen zijn in de praktijk wat groter, omdat de mogelijkheid van correctie voor transport door niet bemeeten wervels (zoals bij de eddy-correlatiemethode) vervalt. De vergroting van de inzetbaarheid door de mogelijkheid van koppeling aan langzamer chemische metingen gaat deels weer verloren door strengere opstel eisen en iets

meer onzekerheid (10%) in de resultaten als gevolg van de niet constante factor β . De methode is niet geschikt voor complexe bronconfiguraties.

4.3.7.2.3 Gebruikscondities

De eisen, die aan de meetomstandigheden worden gesteld, zijn gelijk aan die voor eddy-correlatiemetingen. De snelheid van de schakeling is ook hier bepalend voor de opstelhoogte. De apparatuur is even kwetsbaar. De eisen aan het terrein zijn hetzelfde als bij de eddy-correlatie en gradiëntmethode. Ook een (relaxed) eddy-accumulatie opstelling is goed voor lange termijn metingen te gebruiken, omdat de automatiseerbaarheid goed is. (Hensen *et al.*, 1996). De eisen aan de chemische meetmethode zijn hoog, omdat een verschil tussen twee concentraties (in de opvangvaten) dient te worden bemeten dat in de orde van grootte van procenten zal liggen.

Extrapolatie van gemeten fluxen naar een heel terrein is goed mogelijk, mits aan de voor omschreven eisen aan het terrein wordt voldaan. Onderhoud en controle dient wekelijks plaats te vinden. De schaal waarop wordt gemeten is in het algemeen 50-1000 m.

4.3.7.2.4 Karakteristieken

De relaxed eddy-accumulatiemethode is geschikt voor toepassing op grote homogene oppervlakken (honderden meters), is toepasbaar onder een brede range van omstandigheden en is in veel gevallen goed automatiseerbaar. Problemen kunnen optreden onder condities van regen (6% van de tijd) of bij natte sensoren van de Sonische anemometer. Kenmerkend is het gebruik van langzame sensoren voor de chemische analyse. Deze sensoren zijn meestal stabiel in de tijd en bovendien zijn we minder in de absolute waarde dan in de verschillen geïnteresseerd. Automatische calibratie kan plaatsvinden zodat de chemische analyse weinig problemen hoeft op te leveren.

4.3.7.2.5 Validatie/vergelijking

De meest directe validatie van fluxbepaling met de REA techniek kan worden uitgevoerd door de flux van een component te bepalen die ook rechtsreeks via eddy-correlatie kan worden bepaald. Dit werd door Pattey *et al.* (1994) uitgevoerd voor CO₂ boven sojabonen.

De resultaten van beide methoden kwamen binnen 5 % overeen. Later werd een vergelijkingsexperiment voor isopreen boven fijnspat uitgevoerd waarbij de flux werd bepaald via REA en via een gradiëntmethode (Pattey *et al.*, 1999). De gradiëntmethode gaf nu een 63% lagere waarde aan dan de REA methode. Deze discrepantie wordt door de auteurs geweten aan de plaatsing van het laagste punt van de gradiënt in de ruwheidslag. Gebruik van hoger geplaatste meetpunten verbetert de overeenkomst, maar schept nieuwe problemen door te geringe gradiënten in de isopreen concentratie.

4.3.7.3 Energiebalans (Bowen ratio) methode

4.3.7.3.1 Beginsel

De energiebalans of Bowen ratio methode is in principe een gradiëntmethode. Uitgangspunt is dat turbulent transport van een scalar in de atmosfeer analoog verloopt aan het transport door diffusie in een gas met dit verschil dat de turbulente uitwisselingscoëfficiënt veel groter is dan de moleculaire uitwisselingscoëfficiënt.

$$F_d = -\rho_{air} \cdot K_c \cdot \frac{dC}{dz}$$

Naast de gradiënt van de stof waarvoor de emissie is te bepalen worden de gradiënten van temperatuur en vocht bepaald. Uit de combinatie van de temperatuur- en vochtprofielen en de stralingsbalans wordt de turbulente uitwisselingscoëfficiënt (K_c) bepaald. Aanname is dat de turbulente uitwisselingscoëfficiënten van warmte (K_h), vocht (K_e) en massa (K_c) gelijk zijn. De basis vergelijking voor energie aan het aardoppervlak is:

$$R_n = H + \lambda E + G$$

In woorden: De netto stralingsenergie R_n (inkomende kortgolvlige straling K^+ plus inkomende langgolvlige straling L^+ minus de som van de uitgaande kortgolvlige straling = albedo= K^- en de uitgaande langgolvlige straling L) is gelijk aan de som van de energiestromen voor voelbare warmte H , latente warmte (= vochtflux) λE en bodem-warmteflux G . De Bowen-verhouding β wordt gedefinieerd als de verhouding tussen voelbare- en latente warmtestroom:

$$\beta \equiv \frac{H}{\lambda E} = \frac{-\rho_{air} \cdot c_p \cdot K_h \cdot \frac{d\theta}{dz}}{-\lambda \cdot \rho_{air} \cdot K_e \cdot \frac{de}{dz}}$$

In de praktijk wordt de Bowenverhouding β bepaald uit waarnemingen met twee geventileerde psychrometers op niet te grote afstand van elkaar (0,5-1 m) en zo dicht mogelijk op het gewas ($z=10z_0+D$).

Deze korte afstand zorgt ervoor dat er een verwaarloosbaar verschil is tussen de “gewone” en potentiële temperatuur (T resp. θ). Een korte hoogte boven het gewas geeft een zo groot mogelijke gradiënt. Voor details over de rekenmethoden wordt verwezen naar Hofschreuder (2002).

De nettostraling R_n kan op eenvoudige wijze worden gemeten met een nettostralingsmeter. Voor het meten van de bodemwarmtestroom worden warmtefluxplaten in de bodem in

gegraven. Deze dienen langere tijd in de bodem te zitten om een goed contact met de bodem te maken i.v.m. juiste metingen. Voor korter durende proeven wordt het empirische verband $G = 0,1 R_n$ gebruikt. Dit geeft onzekerheid, omdat we kunnen verwachten dat G afhankelijk is van de grondsoort, het vochtgehalte en het warmtegeleidingsvermogen van de bodem. De fouten zullen slechts verwaarloosbaar zijn, indien R_n grote waarden aanneemt. De eis van $R_n > 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ maakt metingen in de winter, 's nachts en met zware bewolking volgens deze methode onmogelijk! We zijn nu in staat op H uit te rekenen en vervolgens K_h te bepalen:

$$K_h = \frac{\beta \cdot (R_n - G)}{(1 + \beta) \cdot \rho_{air} \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dz}}$$

De flux van het te bemeten gas wordt nu verkregen door de turbulente flux voor het gas K_c gelijk te stellen aan K_h .

$$F_{dc} = -\rho_{air} \cdot K_h \cdot \frac{d\rho_c}{dz}$$

4.3.7.3.2 Toepassingsgebied

De algemene eisen welke dienen te worden gesteld aan een goed ontwikkelde evenwichtsgrens laag maken de Bowen ratio methode slechts geschikt voor het meten aan homogene velden met een bovenwindse aanstrijk lengte van minimaal honderd keer de meethoogte en bij voorkeur nog grotere zijdelingse afmetingen daar $\sigma_y > \sigma_z$. Stannard (1997) geeft overigens aan dat de eisen iets milder kunnen zijn dan voor een eddy-correlatie opstelling. De methode is niet geschikt voor complexe bronconfiguraties.

4.3.7.3.3 Gebruikscondities

De Bowen ratio methode heeft specifieke voordelen boven de gradiënt methode (zie hier-na):

- Door directe vergelijking van de fluxen van warmte, vocht en massa zijn geen aan-namen of berekeningen van/voor z_0 , D en de stabiliteitscorrectie ψ nodig.
- De apparatuur voor het meten van gradiënten van temperatuur en vocht is robuust en goed bruikbaar voor monitoring. De bruikbaarheid van de chemische sensor hangt af van het specifieke gas.

Er zijn ook specifieke nadelen:

- Door de eis van een netto instraling van meer dan 50 W.m^{-2} bij gebruik van de schatting $G=0,1 R_n$ is de methode niet bruikbaar in perioden met lage zonnestand en dichte bewolking.
- Recente informatie geeft aan dat bij lage energieflexen de energie voor fotosynthese van het gewas (maximaal omstreeks 10 W.m^{-2}) niet mag worden verwaarloosd. Deze put van energie zorgt vaak voor het niet sluiten van de energiebalans bij zeer nauwkeurige metingen. Als tegenhanger is er 's nachts de energie afgifte door vegetatie en bodem als gevolg van respiratie.
- 's Nachts is de methode slecht tot niet bruikbaar omdat alle fluxen klein worden (G keert met vertraging om van teken, H wordt bij uitstraling negatief en λE wordt zeer klein of keert ook om van teken (dauw). Meenemen van de respiratie als bron van energie (door CO_2 uitwisselingsmetingen) zou de methode erg complex maken. De onzekerheid in de resultaten is 's nachts zeer groot.

Wanneer ervan wordt uitgegaan dat emissies gedurende een langere periode (en wel dag en nacht) moeten worden gemeten en dat de omstandigheden overdag en 's nachts qua emissie kunnen verschillen (dus geen interpolatie van de flux mogelijk is), dan heeft de Bowen ratio methode grote beperkingen ten aanzien van de meetomstandigheden.

4.3.7.3.4 Karakteristieken

De mogelijkheden qua apparatuur voor continue monitoring zijn voor de Bowen ratio methode goed te noemen. De beperkingen zitten vooral in de randvoorwaarden die aan de meetomstandigheden worden gesteld.

4.3.7.3.5 Validatie/vergelijking

Omdat de Bowen ratio methode samenhangt met het meten van fluxen van vocht en warmte is een grote hoeveelheid vergelijkende metingen beschikbaar tussen de eddy-correlatie methode en de Bowen ratio methode. In het algemeen blijken de Bowen ratio methode en de eddy-correlatie methode goed overeen te komen onder vochtige condities. Onder droge condities lijkt de eddy-correlatie methode de voelbare warmtestroom te overschatten en de Bowen ratio methode de latente warmtestroom (Barr *et al.*, 1994; Maki, 1991). Voor hogere vegetaties en fluxplaten op grotere diepte (5 cm) wordt gewezen op de energieopslagtermen die niet verwaarloosd mogen worden (Zhao *et al.*, 1996) en de orde van grootte van 50 W.m^{-2} benaderen. Dit laatste benadrukt de beperking van de methode tot stralingsintensiteiten $> 50 \text{ W.m}^{-2}$.

4.3.7.4 Modified Bowen ratio methode

4.3.7.4.1 Beginsel

De gewijzigde Bowen ratio methode (ook in Nederland meestal Modified Bowen Ratio methode genoemd) borduurt volledig voort op het principe dat in de vorige paragraaf werd geschetst. Verschil is dat geen turbulente uitwisselingscoëfficiënt meer wordt uitgerekend. Met een geventileerde psychrometer wordt de Bowen verhouding β bepaald. Uit de netto straling wordt nu de voelbare warmtestroom berekend:

$$R_n = \left(1 + \frac{1}{\beta}\right) \cdot H + G$$

of met de eerder geschetste benadering van $G = 0,1 R_n$:

$$H = \frac{0,9 R_n}{(1 + 1/\beta)}$$

Nu wordt aangenomen dat de fluxdichtheid van de chemische component recht evenredig is met het quotiënt van de gradiënten van de chemische stof en warmte maal de warmtefluxdichtheid:

$$F_c = H \cdot \frac{dC/dz}{c_p d\theta/dz}$$

immers:

$$F_c = -\rho_{air} \cdot K_c \cdot \frac{dC}{dz} \quad \text{en} \quad F_h = -\rho_{air} \cdot c_p \cdot K_h \cdot \frac{d\theta}{dz} \quad \text{met} \quad K_c = K_h.$$

Omdat de gradiënt hoogte afhankelijk is, dienen de meethoogten van de component en van de temperatuur en vochtmeting gelijk te zijn. Omdat de methode nauwkeuriger wordt bij grote gradiënten wordt dicht boven het gewas gemeten (minimaal $10 \cdot z_0 + D$ zie vorige paragraaf). Voor de interpretatie zal dit met name problemen opleveren als de bronnen van verontreiniging niet op dezelfde plaats liggen. Bijvoorbeeld ontstaan van de voelbare warmtefluxdichtheid bovenin het gewas en emissie vanuit de bodem.

4.3.7.4.2 Toepassingsgebied

Het toepassingsgebied voor de modified Bowen ratio methode is gelijk aan dat van de Bowen Ratio methode. Dus grote homogene oppervlakken.

4.3.7.4.3 Gebruikscondities

De beperkingen van de methode zijn nog iets stringenter dan voor de Bowen ratio methode. Aanvullend aan de eis van minimaal 50 W.m^{-2} netto straling, waardoor de methode gedurende zonsopgang, zonsondergang, gedurende de nacht en bij zwaar bewolkt weer niet bruikbaar is moet ook aan de eis van gelijke positie van de bronnen of putten voor warmte en de chemische component worden voldaan. Het gebruik van de vochtgradiënt in plaats van de warmtegradiënt lijkt aantrekkelijker omdat deze gradiënt meestal groter is (bij temperaturen flink boven 0°C). Bedacht dient dan te worden dat het gemakkelijker is temperatuurgradiënten goed te meten dan vochtgradiënten, terwijl voor verdamping bovendien warmte nodig is zodat de bronverdeling voor vocht behoudens wat verschillen als gevolg van verschillende weerstanden in bodem en gewas, niet veel anders zal zijn dan voor voelbare warmte.

4.3.7.4.4 Karakteristieken

Omdat uit de gegevens, die voor de meting van de Bowen ratio methode nodig zijn, ook de turbulente uitwisselingscoëfficiënt kan worden geschat, wordt de Bowen Ratio methode nauwelijks gebruikt.

4.3.7.4.5 Validatie/vergelijking

Door het geringe verschil in aanpak tussen de Bowen ratio methode en de Modified Bowen ratio methode (in het eerste geval worden nog uitwisselingscoëfficiënten uitgerekend, in het tweede geval worden fluxen in verhouding tot de gradiënten berekend) zal het niet verbazen dat ook de Modified Bowen ratio methode met in acht name van de randvoorwaarden tot goede resultaten kan leiden. Inderdaad vonden Meyers *et al.* (1996) goede overeenkomsten voor H_2O en CO_2 . Ook de berekende uitwisselingscoëfficiënten bleken voor beide componenten goed overeen te komen.

4.3.7.5 Gradiëntmethoden

4.3.7.5.1 Beginsel

Vooralsinds de jaren zeventig zijn gradiëntmethoden gebruikt om oppervlakte emissies te schatten (Dyer, 1974; Wesely en Hicks, 1977). Het principe van de methode bestaat eruit dat een windsnelheidsprofiel met de hoogte wordt gemeten, waaruit een turbulente uitwisselingscoëfficiënt voor impuls (eng. momentum) wordt afgeleid. Deze uitwisselingscoëfficiënt geldt voor neutrale atmosferische condities. Metingen van de voelbare warmtestroom worden vervolgens gebruikt om op deze uitwisselingscoëfficiënt stabiliteitscorrecties aan te brengen. Op deze wijze worden de uitwisselingscoëfficiënten voor impuls en warmte verkregen. De berekende uitwisselingscoëfficiënt voor warmte wordt vervolgens gelijk gesteld aan de uitwisselingscoëfficiënt voor de chemische component, waarna de fluxdichtheid van

deze stof op basis van deze coëfficiënt en het concentratieprofiel van de stof in de verticaal kan worden berekend.

In de praktijk wordt meestal met cupanemometers een windsnelheidsprofiel bepaald. Uit dat profiel wordt een u-ster (u^*) bepaald. Zonder stabiliteitscorrectie hebben we te maken met het logaritmisch windsnelheidsprofiel:

$$u(z) = \frac{u^*}{k} \ln\left(\frac{z-d}{z_0}\right)$$

Uit de aldus verkregen u^* (die geldig is voor neutrale condities) en de voelbare warmtestroom wordt de Monin-Obukhov lengte uitgerekend.

$$L \approx \frac{-T \cdot u^{*3}}{k \cdot g \cdot w' \theta'} = \frac{-T \cdot u^{*3}}{k \cdot g \cdot u^* \cdot \theta^*} = \frac{-\rho_{air} \cdot c_p \cdot T \cdot u^{*3}}{k \cdot g \cdot H}$$

Indien de atmosfeer niet neutraal is:

$$|L| \geq 0,02$$

moet een stabiliteitscorrectie op het windsnelheidsprofiel worden uitgerekend.

$$u(z) = \frac{u^*}{k} \ln\left(\frac{z-d}{z_0} - \psi_m\left(\frac{z-d}{L}\right) + \psi_m\left(\frac{z_0}{L}\right)\right)$$

In de stabiliteitscorrectie verschijnt de Monin-Obukhov lengte L , waarin ook u^* voorkomt. Dit verklaart de noodzakelijkheid van de iteratieprocedure, tenzij u^* rechtstreeks uit metingen van een sonische anemometer wordt bepaald.

$$u^* = \sqrt{u' \cdot w'}$$

Vervolgens wordt met deze stabiliteitscorrectie een nieuwe u-ster uitgerekend enzovoort, totdat een stabiele oplossing voor u-ster is verkregen. Voor een uitgebreide behandeling zie Plantaz (1998) en Hofschreuder (2002).

Let erop dat de laatste term $\psi_m\left(\frac{z_0}{L}\right)$ in de literatuur vaak wordt verwaarloosd. Gebleken is dat deze term voor lage bronnen niet verwaarloosbaar is.

De verkregen waarden voor u-ster en stabiliteitscorrectie worden gebruikt om de turbulente uitwisseling coëfficiënt voor impuls en warmte uit te rekenen:

$$K_m = \frac{k \cdot u^* \cdot z}{\varphi_m} \quad \text{en} \quad K_h = \frac{k \cdot u^* \cdot z}{\varphi_H}$$

De stabiliteitscorrecties zijn in dit geval de gedifferentieerde vormen van ψ_m en ψ_H . Voor nadere informatie zie Plantaz (1998), Hofschreuder (2001), Hensen *et al.* (1999). De fluxdichtheid wordt weer op de bekende wijze uitgerekend met:

$$F_{dc} = -K_e(z) \frac{dC}{dz}$$

4.3.7.5.2 Toepassingsgebied

Voor de toepassing van de gradiëntmethode gelden dezelfde randvoorwaarden als voor de andere micrometeorologische methoden.

De gradiëntmethode is slechts geschikt voor het meten aan homogene velden met een bovenwindse aanstrijk lengte van minimaal honderd keer de meethoogte en bij voorkeur nog grotere zijdelingse afmetingen daar $\sigma_y > \sigma_z$. De methode is niet geschikt voor complexe bronconfiguraties.

4.3.7.5.3 Gebruikscondities

De gradiëntmethode heeft bij gebruik van windsnelheidsprofiel metingen ten opzichte van de Bowen Ratio methode als nadeel dat berekeningen voor z_0 , D en de stabiliteitscorrectie ψ nodig zijn. Dit nadeel geldt niet bij gebruik van een Sonische anemometer, omdat u^* dan rechtstreeks wordt gemeten.

Het grote voordeel is echter dat de methode onder een brede range van condities bruikbaar is. Alleen bij zeer stabiele condities bestaat er onzekerheid ten aanzien van de bruikbaarheid van de stabiliteitscorrectie (Bruin *et al.*, 2000).

De metingen dienen plaats te vinden voldoende hoog boven de vegetatie om de invloed van individuele ruwheidselementen uit te filteren ($z > 10 \cdot z_0$) en binnen de aangepaste grenslaag ($z < 0.01$ maal de aanstrijk lengte).

4.3.7.5.4 Karakteristieken

De gradiëntmethode is geschikt voor toepassing op grote homogene oppervlakken (honderden meters), is toepasbaar onder een brede range van omstandigheden en is in veel gevallen goed automatiseerbaar. Dit maakt de methode geschikt voor monitoring op langere termijn waarbij een idee verkregen kan worden over variaties van de fluxdichtheid in de tijd (Erisman *et al.*, 1990; Sutton *et al.*, 1998; Duyzer en Bosveld, 1988). Voordeel van een grote dataset is bovendien dat selectie op de kwaliteit van de gegevens kan worden toegepast en

toch voldoende gegevens in te onderscheiden situaties overblijven om bijvoorbeeld jaar-rond schattingen betrouwbaar mogelijk te maken.

4.3.7.5.5 Validatie/vergelijking

De gradiëntmethode is door diverse auteurs vergeleken met de eddy-correlatie methode (meestal voor O_3) (Duyzer en Bosveld, 1988), maar ook met doorval gegevens in het geval van depositie van verzurende stoffen (Draaijers *et al.*, 1997) en aërosolen (Gallacher *et al.*, 1997; Hofschreuder *et al.*, 1997; Wyers en Veltkamp, 1997; Wyers en Duyzer, 1997).

Naast deze vergelijkingen, waarin de gradiëntmethode zijn waarde in de praktijk bewezen heeft kan extra controle op de resultaten worden uitgevoerd, door met de verkregen parameters de fluxdichtheden voor voelbare warmte en latente warmte uit te rekenen en met behulp van metingen van de bodemwarmtefluxdichtheid de sluiting van de energiebalans na te gaan. Discrepancies van de orde van 10 W.m^{-2} zijn niet ongewoon als gevolg van de eerder genoemde verwaarlozing van energie voor de fotosynthese, de onzekerheid in de stabiliteitscorrectie 's nachts en de warmteopslag in de vegetatie (vooral bij hoge vegetaties als bossen).

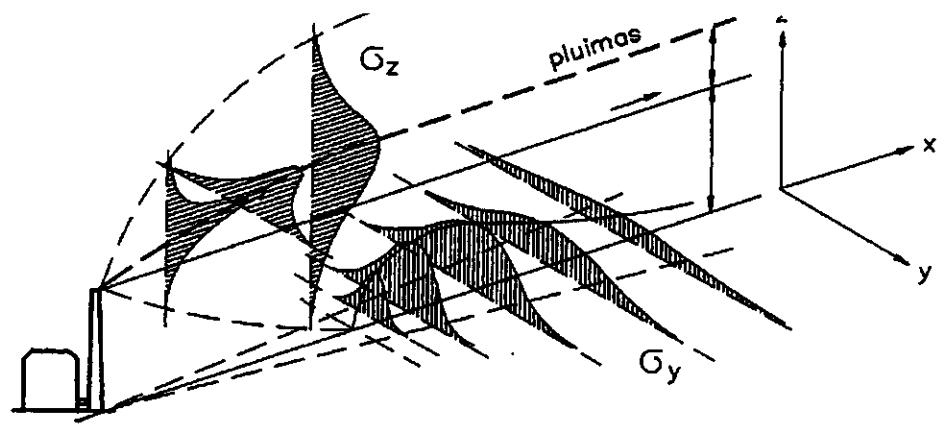
4.3.8 Gekoppelde meting en modellering

Schattingen van emissies kunnen ook worden uitgevoerd door het koppelen van gemeten concentraties aan modellen die de verdunning, chemische omzetting en depositie na de emissie beschrijven. Doordat met de plaats van de emissies en de hoogte van de emissies op iteratieve wijze wordt gemanipuleerd totdat de berekende en gemeten concentraties overeen komen, wordt dit ook wel invers modelleren genoemd. (De concentraties worden niet uit de emissies geschat, maar uiteindelijk is het doel schatting van emissies uit de gemeten concentratie). Een voorbeeld van deze procedure is het schatten van de trend van ammoniak emissies in Nederland aan de hand van NH_3 metingen op een achttal meetpunten van het RIVM met gebruikmaking van het OPS model.

Koppeling van metingen aan modellen wordt gebruikt bij de pluimtransectmeting, de virtuele box methode en monitoring met invers modellering. Voor de pluimtransectmeting geldt overigens dat deze methode niet alleen van modellen gebruik hoeft te maken, maar ook gebruik kan maken van een tracer-emissie met bekende bronsterkte. Op deze wijze kunnen onzekerheden in de modellering geen invloed hebben op het resultaat.

Alvorens tot bespreking van de methoden van gekoppelde meting en modellering wordt over gegaan is een korte kwalitatieve bespreking van het proces van verspreiding van emissies in de atmosfeer wenselijk. Voor meer kwantitatieve informatie wordt verwezen naar Turner (1969) en Hofschreuder (2001).

Punt- en oppervlaktebronnen geven benedenwinds van de bron aanleiding tot een pluim van verontreiniging. De concentraties in de pluim nemen af naarmate we verder van de bron af staan door turbulente menging in laterale richting en in de hoogte (de pluim wordt daardoor wel breder en hoger). Door met een snelle sensor door de pluim heen te bewegen kunnen we de verhoging van de concentraties van een bepaald gas ten opzichte van de achtergrondconcentratie bepalen en de vorm van de pluim detecteren. Heel dicht bij de pluim (<50 m) zien we afzonderlijke wolkjes gas. Op grotere afstanden middelen de concentratieverdelingen als gevolg van bewegingen van de individuele wervels uit en ontstaat een concentratieverdeling die Gauss-vormig is in het horizontale vlak en in het verticale vlak een wat complexere vorm kan hebben. Bij hoge bronnen is ook de verticale concentratieverdeling Gauss-vormig totdat de pluim de grond raakt. Daarna wordt de vorm gecompliceerder door (gedeeltelijke) reflectie aan het grondoppervlak. Op grote afstanden tot de bron wordt alle materiaal tussen de bodem en de hoogte van de menglaag gevangen en ontstaat uiteindelijk een recht concentratieprofiel. Voor oppervlaktebronnen ontstaat meteen een half Gauss-vormig profiel (bij 100% reflectie) totdat ook hier op grote afstanden een recht profiel ontstaat. Lage bronnen nemen een tussenpositie in (zie figuur 4.3.2).



Figuur 4.3.2 Doorsneden door een Gauss-vormige verdeling naar Turner (1969)

In de praktijk blijkt het hanteren van een Gaussverdeling (bovenop een bestaande achtergrond) voor het beschrijven van de horizontale dispersie goed te voldoen, de verticale concentratieverdeling kan het beste worden beschreven met behulp van een vormfactor volgens Gryning *et al.* (1985), zie ook Hofschreuder (1999). Voor reactieve gassen dient afhankelijk van de reactiesnelheid en/of depositie snelheid in het model rekening te worden gehouden met deze processen.

4.3.8.1 Pluimtransectmeting

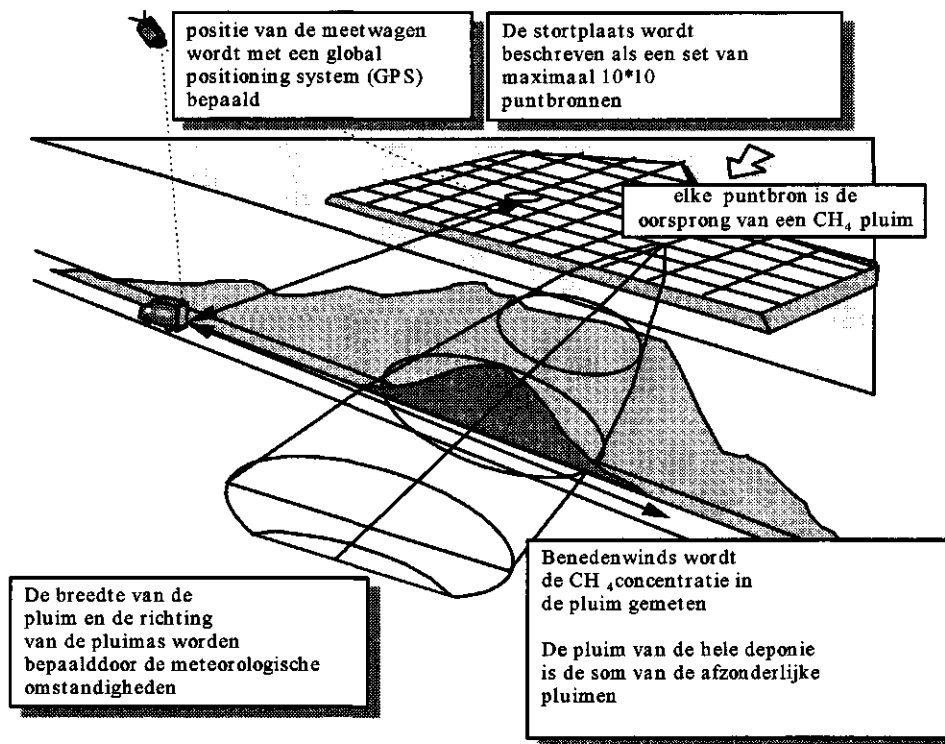
4.3.8.1.1 Beginsel

Pluimtransectmeting is mogelijk geworden door het beschikbaar komen van snelle meetmethoden. Door de sensor door de pluim te bewegen wordt op één hoogte een doorsnede door de pluim verkregen. Daarbij dient het meten van een heel transect van de pluim snel te geschieden om niet teveel last te hebben van fluctuaties in de windrichting (naast de gewenste hoge resolutie in de ruimte (en dus ook tijd) een tweede reden om snelle meetmethoden te gebruiken). Bij voldoende afstand tot de bron (> 100 m) ziet de curve van de concentratie (minus achtergrond) uitgezet tegen de plaats van meting, op een traject dat bij benadering loodrecht op de heersende windrichting staat, er bij benadering Gaussvormig uit (zie figuur 4.3.3).

De verdeling wordt nu gekarakteriseerd door de breedte van de pluim en de plaats en hoogte van de concentratie op de pluim-as. Om berekeningen te kunnen uitvoeren worden alle meetpunten uitgezet in coördinaten, met de x en y coördinaat van de bron als nulpunt en de hoogte van de bodem onder de bron als nulpunt in de verticaal (de broncoördinaten zijn dan $0,0,H$ met H als hoogte van de bron). De x -as wordt gekozen in de gemiddelde windrichting, de y -as daar loodrecht op. Hiertoe worden de coördinaten gemeten met een Global Positioning System (GPS) naar een nieuw assenstelsel geconverteerd. De Gauss verdeling wordt weergegeven door:

$$C_{(x,y,z;H)} = \frac{Q}{2\pi \cdot u \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2 \cdot \sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2 \cdot \sigma_z^2}\right) \right\}$$

Voor berekeningen met een Gaussisch pluim model zijn nu de gemiddelde windsnelheid, de coördinaten van de meetpunten en de bronhoogte bekend evenals de gemeten concentratie. We missen dan de verspreidingsparameters σ_y en σ_z en de bronsterkte. Met de bronsterkte als te berekenen grootheid kan op iteratieve wijze een schatting van σ_y en σ_z worden gemaakt waarbij de berekende verdeling de gemeten concentratieverdeling zo goed mogelijk moet dekken.



Figuur 4.3.3 Doorsnede door een pluim, gemeten met een snelle meetmethode (diagram ECN)

Tijdsbesparing en meer kans op convergentie naar een eindwaarde kan worden verkregen door te starten met waarden voor σ_y en σ_z , zoals die voor de specifieke meteorologische situatie voor het Nieuw Nationaal Model zouden worden berekend. Een verdere beperking kan zijn om op deze wijze ook een verhouding tussen σ_y en σ_z vast te leggen.

Een belangrijke onzekerheid bij deze aanpak vormt de schatting van de verspreidingsparameters. Dit geldt nog sterker als er in de buurt van obstakels (gebouwen) of aan obstakels (vuilstort heuvels) wordt gemeten. De voorwaarden voor het Gaussisch pluim model van homogeniteit en stationariteit van de atmosfeer gaan daar zeker niet op. Scharff en Hensen (1999), Hensen en Scharff (2001) en Czepiel *et al.* (1996) ondervangen dit probleem door ook in deze situatie een soort tracer ratio methode in te zetten. De bron wordt voorzien van een tracer bron van bekende sterkte. Voorwaarde is dat de pluim van de tracer ook snel kan worden gemeten zodat ook daarvan een doorsnede wordt verkregen. Aanname is nu dat de verdunningsfactoren voor de tracer ook gelden voor het te beschouwen gas. Voor complexe brongebieden kan van meerdere bronnen van tracergas gebruik worden gemaakt en eventueel zelfs van meerdere tracers waarbij ook de vorm van de pluim door bron allocatie en bron sterkteverdeling kan worden gesimuleerd. De schatting van de bronsterkte wordt door deze aanpak nauwkeuriger, maar de noodzakelijke personele – en materiele inspanning neemt ook zeer sterk toe.

4.3.8.1.2 Toepassingsgebied

De pluimtransectmethode kan worden toegepast voor puntbronnen en oppervlaktebronnen. Hoe verder de metingen van de bron af worden uitgevoerd, hoe meer de verdeling een regelmatige vorm zal krijgen. De invloed van individuele onderdelen van de bron vervaagt, wat zowel de toepassing van een rekenmodel als het werken met een beperkt aantal tracer bronnen vergemakkelijkt. Beperking is echter dat de concentraties ruim boven de achtergrond concentraties moeten uitkomen. Zijn we gedwongen dicht bij de bron te meten en is de bron complex (bestaat uit meerdere bronnen), dan is meer meetinspanning nodig. Het voordeel van een snelle scan die met de methode mogelijk is (bijvoorbeeld ter controle van vergunningen) is tegelijk een nadeel. Er wordt slechts een korte opname in de tijd verkregen. Variaties in tijd kunnen wel worden gemeten, maar dat vergt veel meetinspanning. De aanwezigheid van wegen kan ook beperkingen opleggen in de ruimte waarbij bepaalde windrichtingen, die gekoppeld kunnen zijn aan specifieke meteorologische omstandigheden, niet kunnen worden bemeten.

4.3.8.1.3 Gebruikscondities

De pluim transect methode kent een aantal beperkingen. Triviale beperkingen zijn de beschikbaarheid van een weg of meettraject op niet te grote afstand van de bron en voldoende emissie om ruim boven de achtergrondconcentratie uit te komen. De afstand tot de bron moet niet te gering zijn zodat er wel sprake is van een pluim en niet van incidentele langskomende wolken. Een dwingende eis voor berekeningen met gebruikmaking van een model is dat aan de eisen die het model aan de meetsituatie stelt moet worden voldaan. Belangrijke voorwaarden zijn homogeniteit, stationariteit en windsnelheden groter dan 1 m.s^{-1} in verband met de gewenste persistentie van de windrichting. Deze eisen zullen in complexe situaties met obstakelstromingen al gauw problemen opleveren, wanneer niet van grotere afstanden tot de bron gebruik kan worden gemaakt in verband met de verhouding tussen bronbijdrage en achtergrond. De combinatie met een tracer is flexibeler. Eis is hier wel dat de verspreiding van het geëmitteerde gas en de tracer gelijk moeten zijn. Dit vergt aandacht voor de bronconfiguratie, obstakelstromingen en eventuele verschillen in temperatuur van de gassen. Hierop is in de paragraaf 4.3.7.1.1 Beginsel al ingegaan. De beperkte dekking in de tijd is reeds in 4.3.7.1.2 ter sprake gekomen.

4.3.8.1.4 Karakteristieken

De pluimtransect methode is een benadering, die op eenvoudige en complexe bronnen kan worden toegepast mits er benedenwinds van de bron een meettransect kan worden uitgezet dat bij benadering loodrecht op de wind staat. De methode met gebruikmaking van een tracer is flexibeler dan de methode die gebruik maakt van modelberekeningen. De modelberekeningen leggen meer beperkingen op aan de meetsituatie en ook de schatting van de verspreidingsparameters is een bron van onzekerheid. De grootste beperking wordt ge-

vormd door de beschikbaarheid van snelle meetsensoren, de benodigde expertise om deze te bedienen en de kosten van deze sensoren.

4.3.8.1.5 Validatie/vergelijking

De pluimtransectmethode is voor ammoniak getoetst door de emissie uit pluim metingen met een snelle ammoniaksensor van ECN te vergelijken met de gewichtsafname van een ammoniakfles, waaruit het ammoniakgas werd geëmitteerd. De resultaten waren zodanig dat geen systematische fouten werden geconstateerd en ook de nauwkeurigheid voldoende is (Erisman en van der Eerden, 1999). Bij het gebruik van tracers met bekende bronsterkte kan worden gecontroleerd of de emissie met behulp van de metingen en berekening kan worden gereproduceerd.

4.3.8.2 Virtuele box methode

4.3.8.2.1 Beginsel

De virtuele box methode kan worden toegepast voor conservatieve gassen en grotere schalen (vanaf 10 km). Conservatief wil hier zeggen dat geen snelle chemische omzettingen optreden en de depositie tussen de twee meetpunten ook verwaarloosbaar klein is. De methode is dus bij uitstek geschikt om de gemiddelde emissie van broeikasgassen over grotere oppervlakten te bepalen.

Aanname is dat de toename van de concentratie tussen twee meetpunten in de richting van de wind geheel wordt bepaald door de emissies van het tussenliggende oppervlak en inhomogeniteiten zo verdeeld zijn dat zijdelingse uitwisseling geen rol speelt in de concentratieverandering. De concentratie tussen het grondoppervlak en de menhoogte wordt constant verondersteld. Om dit te garanderen wordt de afstand van omstreeks 10 km vanaf een groot brongebied aangehouden. Bij een continu emitterend oppervlak dient de aanstroom lengte meer dan 10 km te bedragen. De menhoogte fungeert als deksel op het verspreidingsproces en kan uit metingen of berekeningen worden geschat. De gemiddelde flux in het tussenliggende gebied wordt geschat uit de verschillen in concentratie tussen twee meetpunten ($C(t_0)$ en $C(t)$), de reistijd tussen de meetpunten ($\Delta t = x/\bar{u}$) en de menhoogte z_i :

$$C(t) = C(t_0) + \frac{F_d \cdot \Delta t}{z_i}$$

4.3.8.2.2 Toepassingsgebied

De virtuele box methode is zeer geschikt om gemiddelde emissieschattingen voor een groot gebied te bepalen. Een groot voordeel is dat een totale situatie wordt bemeaten en dat allerlei lokale factoren die de meting van specifieke bronnen onmogelijk kunnen maken op

deze schaal niet meer van belang zijn. Door koppeling van continue meting aan modellering is monitoring in de tijd mogelijk.

4.3.8.2.3 Gebruikscondities

De genoemde randvoorwaarden leggen beperkingen op aan de toepassing van de methode. De gassen mogen gedurende het transport niet noemenswaard reageren, deponeren of uitwassen. In zijdelingse richting wordt homogeniteit verondersteld. Dit betekent een homogene verdeling van de bronnen op een schaal van tientallen kilometers. Een homogeen landbouwgebied met regelmatig verspreide bedrijfsgebouwen en een redelijk homogene mestgift en/of dieren in de wei is uitstekend te bemeten. Grote tussenliggende natuurgebieden zorgen voor ontoelaatbare verstoringen.

De noodzakelijke kennis van de menghoogte vormt ook een beperking. Meting is het meest geschikt, doch praktisch vaak niet mogelijk. Gebruik van KNMI gegevens uit de Bilt kan voor grote afstanden van de Bilt (lokale weersverschillen) beperkingen geven en ook verschillen in energiebalans als gevolg van verschillen in grondsoort kunnen vooral 's zomers aanleiding geven tot variatie in menghoogte. 's Nachts zijn schattingen van de menghoogte moeilijker te maken dan overdag, terwijl ook lokaal inversies kunnen optreden. Om deze redenen zal de foutenmarge van de schattingen al gauw enkele tientallen procenten bedragen, tenzij over lokale menglaag hoogte metingen kunnen worden beschikt.

4.3.8.2.4 Karakteristieken

De virtuele box methode is zeer geschikt voor de bepaling van gebiedsbrede emissies van conservatieve gassen en is ongevoelig voor complexiteit van bronnen mits de bronverdeling homogeen is. In combinatie met de meting van de menglaag hoogte kan zelfs een nauwkeurige schatting worden verkregen.

De methode kan ook worden gebruikt voor reactieve gassen, maar vergt dan een veel grotere inspanning, omdat de verschillende onderdelen van de modellering die hier van belang zijn (natte depositie, droge depositie, chemische omzettingen) alle getoetst moeten worden voor kan worden besloten dat het model voldoende betrouwbaar is om in combinatie met concentratiemeting te worden gebruikt.

4.3.8.2.5 Validatie/vergelijking

Op grond van de schaal is validatie van de virtuele box methode moeilijk. Validatie zou plaats kunnen vinden door vergelijking met een gedetailleerde emissie-inventarisatie of door vergelijking met een massabalans voor een gebied. De laatstgenoemde methode bezit echter vaak grote onzekerheden. Was dit niet zo, dan zouden meer complexe methoden voor emissieschatting immers niet nodig zijn.

4.3.8.3 Monitoring met inverse modellering

4.3.8.3.1 Beginsel

Monitoring van concentraties op een hoog meetpunt en berekening van de sterkte van brongebieden via invers modellering is een methode die zich bij uitstek richt op hele grote schalen. Er wordt gebruik gemaakt van trajectorie-analyse tot enkele dagen terug in de tijd. De trajectorie wordt bepaald aan de hand van geanalyseerde windvelden van het ECMWF. Voor een meethoogte van 200 m (Cabauw) kan gebruik worden gemaakt van windvelden op het 975 mBar vlak (ongeveer 300 m hoogte). Bij lage meethoogten gaan onzekerheden in het windveld en lokale emissies een te grote rol spelen in de uitkomsten. Aanname is dat de emissies in de menglaag plaats vinden. Het EMEP model levert de hoogtes van de menglaag. Uitwisseling vindt plaats met de reservoirlaag via de dagelijkse gang in de menglaag hoogte. De gebruikte hoogte voor de reservoirlaag is afhankelijk van de temperatuur-opbouw van de vrije troposfeer. Met de vrije troposfeer boven de reservoirlaag wordt geen uitwisseling verondersteld. De vrije troposfeer strekt zich op onze breedtegraad uit tot omstreeks 10 km hoogte. De berekeningen verlopen vergelijkbaar met die voor de virtuele box methode, doch volgen een luchtpakket met beperkte afmetingen. De berekeningen worden gestart met een cirkelvormig gebied met een diameter van zo'n 150 km en een (methaan of N₂O) concentratie afkomstig van een mondiaal model of een achtergrond-meetpunt.

Naarmate de stapsgewijze berekeningen van concentratie verandering door emissies, menglaaghoogte wijziging en toevoer- of verlies vanuit de reservoirlaag vorderen richting receptorpunt wordt de berekening uitgevoerd met een lineair afnemende diameter van het gebied. De eindwaarde is geldig voor een gebied met een diameter van 20 km rond het receptorpunt (bij een meethoogte van 200 m). Indien de ingebrachte emissies juist zijn (evenals het model) dienen de berekende en gemeten concentraties op het receptorpunt overeen te komen.

Komt het modelresultaat niet met de meting overeen, dan kan het model invers worden gebruikt om de optimale bronsterkte voor elk gebied te schatten zodanig dat het rekenresultaat zo dicht mogelijk bij het meetresultaat ligt. Ook in deze aanpak levert de schatting van de menglaaghoogte de meeste onzekerheden op.

4.3.8.3.2 Toepassingsgebied

Toepassing van monitoring gecombineerd met invers modellering is vooral geschikt voor de vaststelling van emissies op nationale schaal.

4.3.8.3.3 Gebruikscondities

De gassen waarvoor de methode wordt gebruikt dienen conservatief te zijn op de schaal waarop de trajectoriën worden berekend. Wordt in de berekeningen met chemische omzetting rekening gehouden, dan dienen de omzettingen gering te zijn op schaal van de emissie gebieden (20 km tot 150 km). De beschikbaarheid van een voldoende hoog meetpunt kan een probleem opleveren.

Voor lachgas geldt dit in mindere mate dan voor methaan. Voor lachgas zou bijvoorbeeld van kerktorens gebruik kunnen worden gemaakt, omdat verwacht mag worden dat daar representatieve concentraties gemeten kunnen worden. Voor methaan geldt dat niet vanwege de emissies van methaan in stedelijke gebieden door onvolledige verbranding/verdamping en lekverliezen van aardgasleidingen, ook al zijn die emissies gering (Veenhuysen *et al.*, 1998).

4.3.8.3.4 Karakteristieken

Meettechnisch is de methode vrij eenvoudig. Er worden echter hoge eisen gesteld aan de berekening van de windvelden en andere meteorologische variabelen. De methode is in Nederland uitgebreid beproefd voor methaan (Visser *et al.*, 1999)

4.3.8.3.5 Validatie/vergelijking

Op grond van de schaal van de methode is het moeilijk de methode te valideren. Validatie zou kunnen geschieden door vergelijking met gegevens uit berekeningen met mondiale modellen voor de verspreiding (en omzetting en depositie) van luchtverontreiniging. Door onzekerheden in die modellen en de resolutie op een schaal van omstreeks 500 km is vergelijking echter van beperkte waarde.

4.3.9 Samenvatting fluxmetingen

De fluxmeetmethoden dienen te worden gecombineerd met een analysemethode (zie paragraaf 4.2) om een bronsterkte te schatten. Niet alle combinaties zijn even geschikt. In tabel 4.3.1 wordt een ruwe schets gegeven van de combineerbaarheid van fluxschattingsmethoden met analysemethoden en wordt tevens aangegeven voor welke in dit rapport genoemde gassen de analysemethoden interessant zijn.

Tabel 4.3.1 Overzicht van analytische methoden in relatie tot de bruikbaarheid in methoden ter bepaling van oppervlakte emissies en in relatie tot geschiktheid om aan de landbouw gerelateerde emissies van bepaalde gassen te meten

	DOAS	FTIR	TDLAS	PA-IR	GC-FID	GC-ECD	PTR-MS	Rot. Denu	Monitor
Incubatie	--	-	++	++	++	++	++	±	++
Box-Methode	--	+	++	++	++	++	++	+	++
Windtunnel	--	+	+	++	++	++	++	++	++
Vent. Conc	+	++	++	++	++	++	++	++	++
Tracer ratio	± ²⁾	± ²⁾	± ⁷⁾	± ⁷⁾	+	++	++	--	--
Pas. Flux. ¹⁹⁾	--	--	--	--	--	--	--	± ¹⁹⁾	--
Massa-bal ¹⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Eddy-corr	--	--	+ ⁸⁾	--	--	--	±	--	--
Eddy-acc	--	++	++	++	++	++	++	+	++
Bowen-ratio	-	± ⁵⁾	+ ⁷⁾	- ¹⁰⁾	++	+ ¹⁵⁾	++	++	++
Gradiënt	- ³⁾	± ⁵⁾	+ ⁷⁾	- ¹⁰⁾	++	+ ¹⁵⁾	++	++	++
Pluimtrans	--	± ⁶⁾	++	--	± ¹³⁾	-	++	± ²⁰⁾	±
Virt. Box	++	++	± ⁷⁾	+	++	++	± ¹⁷⁾	++	++
Invers Mod	+	+	± ⁷⁾	+	++	++	± ¹⁷⁾	++	++
CO ₂	++	++	-	++	++ ¹⁴⁾	+	-	-	++
CH ₄	-	±	++	+	++	-	-	-	-
VOS	++	-	-	± ¹¹⁾	++	-	++	-	-
NO	++	±	-	+	-	+	-	-	++
NH ₃	± ⁴⁾	-	± ⁹⁾	± ¹²⁾	-	-	± ¹⁸⁾	++	± ²¹⁾
N ₂ O	-	++	++	±	-	++ ¹⁶⁾	-	-	-

- 1) Gezien het grote aantal benodigde meetpunten voldoen hier alleen nat-chemische methoden, denuders of passieve samplers.
- 2) Mits een geschikte tracer kan worden gevonden
- 3) Meerdere systemen nodig en derhalve kostbaar.
- 4) In het verleden veel storing door H₂O en CO₂. Methode behoeft verbetering.
- 5) In principe geschikt, doch in "scanning mode" te langzaam.
- 6) Alleen snel genoeg als scannen niet nodig is (specifieke λ)
- 7) Niet geschikt als "stand alone" instrument.
- 8) Snelheid juist voldoende bij meting op voldoende hoogte.
- 9) Theoretisch lage detectiegrens doch adsorptieproblemen.
- 10) Niet snel genoeg en teveel ruis.
- 11) Detectiegrens in ppm range.
- 12) Hoog ruisniveau.
- 13) Analyse snelheid kan te beperkt zijn.
- 14) Grootste gevoeligheid bij toepassing van methaniser.
- 15) De lange analyse tijd is een groot nadeel.
- 16) Beste resultaten met Ar-CH₄ als drager gas.
- 17) Instrument in principe geschikt, doch bruikbaar in "stand alone"?
- 18) Hoge affiniteit tussen H₃O⁺ en NH₃, doch toepassing niet bewezen.
- 19) Voor deze methode zijn eigenlijk alleen natchemische methoden geschikt na uitspoeling van de buisjes. Hiertoe zou ook de ammonia detector van de roterende natte ECN denuder kunnen worden gebruikt.
- 20) Zonder modificatie niet geschikt. Na ECN modificatie bruikbaar?
- 21) NO_x chemo-luminiscentie monitor met converter ondervindt interferentie van NO_x.

4.3.10 Literatuur

- Aarnink, A., Wagemans, M.J.M. en Beurskens, A. 2002. Ontwikkeling procedure voor het meten van ammoniakemissie uit biologische varkensstallen. *IMAG, Nota P2002-54*.
- Ahlgrimm, H.J. en Breford, J. 1998. Methanemissionen aus der Schweinemast. *Landbauforschung Völkenrode* **1**, 26-34.
- Barr, A.G., King, K.M., Gillespie, T.J., Den Hartog, G. en Neumann, H.H. 1994. A comparison of Bowen ratio and eddy correlation sensible and latent heat flux measurement above deciduous forest. *Boundary Layer Meteorology* **71(1-2)**, 21-41.
- Bruin, H.A.R., Ronda, R.J. en Van de Wiel, B.J.H. 2000. Approximate solutions for the Obukhov length and surface fluxes in terms of Bulk Richardson numbers. *Boundary Layer Meteorology* **95**, 145-157.
- Cammell, S.V., Beever, D.E., Skelton, K.V. en Spooner, M.C. 1981. The construction of open-circuit calorimeters for measuring gaseous exchange and heat production in sheep and young cattle. *Laboratory Practice* **30**, 115-119.
- Cammell, S.V., Thomson, D.J., Beever, D.E., Haines, M.J., Dhanoa, M.S. en Spooner, M.C. 1986. The efficiency of energy utilization in growing cattle consuming fresh perennial ryegrass (*Lolium perenne* cv Melle) or White Clover (*Trifolium repens* cv Blanca). *British Journal of Nutrition* **55**, 669-680.
- Czepiel P.M., Mosher B., Harriss C., Shorter J.H., McManus J.B., Kolb C.E., Allewine E., Lamb B.K. 1996. Landfill methane emissions measured by enclosure and atmospheric tracer methods. *Journal of Geographical Research* **101(D11)**, 16711-16719.
- Demmers, T.G.M., Phillips, V.R., Short, L.S., Burgess, L.R., Hoxey, R.P. en Wathes, C. M. 2001. SE—Structure and Environment: Validation of ventilation rate measurement methods and the ammonia emission from naturally ventilated dairy and beef buildings in the United Kingdom. *Journal of Agricultural Engineering Research* **79(1)**, 107-116.
- Denmead, O.T. 1994. Measuring fluxes of CH₄ and N₂O between agricultural systems and the atmosphere. In *CH₄ and N₂O: Global emissions and controls from rice fields and other agricultural and industrial sources* (eds. K. Minami, A. Mosier and R. Saas), pp. 209-234. National Institute of Agro-Environmental Sciences, Tsujuba, Japan.
- Draaijers, G.P.J., Erisman, J.W., van Leeuwen, N.F.M., Römer, F.G., te Winkel, B.H., Veltkamp, A.C., Vermeulen, A.T. en Wyers, G.P. 1997. The impact of canopy exchange on differences observed between atmospheric deposition and throughfall fluxes. *Atmospheric Environment* **31(3)**, 387-397.
- Droppo, J.G. Jr. 1985. Concurrent measurements of ozone dry deposition using eddy correlation and profile flux methods. *J. Geophys. Res.* **90**, 2111-2118
- Duyzer, J.H. en Bosveld, F.C. 1988. Measurement of dry deposition fluxes of O₃, NO_x, SO₂ and particles over grass/heathland vegetation and the influence of surface inhomogeneity. *TNO rapport R 88/111*.
- Dyer, A.J. 1974. A review of flux-profile relationships. *Boundary Layer Meteorology* **7**, 363-372.

- Dyer, A.J., Garratt, J.R., Francey, R.J., McIlroy, I.C., Bacon, N.E., Bradley, E.F., Denmead, O.T., Tsvang, L.R., Volkov, Y.A., Koprov, B.M., Elagina, L.G., Sahashi, K., Monji, N., Hanafusa, T., Tsukamoto, O., Frenzen, P., Hicks, B.B., Wesely, M., Miyake, M. en Shaw, W. 1982. An international turbulence comparison experiment (ITCE 1976). *Boundary Layer Meteorology* **24**, 181-209.
- Erisman, J.W., Van Elzaker, B.G. en Mennen, M. 1990. Dry deposition of SO₂ over grassland and heather vegetation in the Netherlands. *Rapport no. 723001004*, RIVM, Bilthoven, Nederland.
- Erisman, J.W. en van der Eerden, L. (eds.). 1999. Stikstof onderzoekprogramma (STOP); de stikstofproblematiek op locale en regionale schaal nader onderzocht. Uitgave ministeries VROM en LNV, pp 100.
- Ferm, M. 1986. Concentration measurements and equilibrium studies of ammonium nitrate and sulfur species in air and precipitation. *Ph.D. Thesis*, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Sweden.
- Gallagher, M.W., Beswick, K.M., Duyzer, J., Weststrate, H., Choularton, T.W., Hummelshøj, P. 1997. Measurements of aerosol fluxes to Speulder forest using a micro-meteorological technique. *Atmospheric Environment* **31**(3), 359-373.
- Groot Koerkamp, P.W.G en Reitsma, B. 1997. De ammoniakemissie uit een voliërestal voor leghennen met etagesysteem. *IMAG DLO rapport 97-05*.
- Gryning, S.E., Holtslag, A.A.M., Irwin, J.S. en Sivertsen, B. 1987. Applied dispersion modelling based on meteorological scaling parameters. *Atmospheric Environment* **21**, 79-89.
- Hensen, A., Vermeulen, A., Wyers, G.P. en Zhang, Y. 1996. Eddy correlation and relaxed eddy accumulation measurements of CO₂ fluxes over grassland. *Phys. Chem. Earth* **21**, 383-388.
- Hensen A., Erisman J.W., Fowler D., Flechard C.R., Grüner A., Spindler G., Duyzer J.H., Weststrate H., Römer F.G., Vonk A.W. en Jaarsveld H.V. 1999. Towards development of a deposition monitoring network for air pollution in Europe: Low-cost monitoring methods. *ECN Report ECN-C-99-075*.
- Hensen, A. en Scharff, H. 2001. Methane emission estimates from landfills obtained with dynamic plume measurements. *Water air and soil Pollution*.
- Hess, H.J. en Hüggle, T. 1994. Vergleichende Messung zur NH₃-Emission. *Landtechnik* **49**, 362-363.
- Hicks, B.B. en McMillen, R.T. 1984. A simulation of the eddy accumulation method for measuring pollutant fluxes. *Journal of Climate and Applied Meteorology* **23**, 637-643.
- Hofschreuder, P., Römer, F.G., van Leeuwen, N.F.M. en Arends, B.G. 1997. Deposition of aerosol on Speulder forest: Accumulation Experiments. *Atmospheric Environment* **31**(3), 351-357.
- Hofschreuder, P., Vonk, A.W. en Heeres, P. 1999. Tracer gas experimenten in de Flevo-polder; vergelijking van gemeten concentraties met gesimuleerde concentraties met een

- Gauss model, het ASZ model en een K-type model. Rapport nr R835 *Leerstoelgroep Meteorologie en Luchtkwaliteit*, WUR.
- Hofschreuder, P. 2001. Modelling short range dispersion of pollution. *Proceedings Sixth Conf. on Air-Surface Exchange of Gases and Particles*, 3-7 July 2000 Edinburgh.
- Hofschreuder, P. 2002. Ontwikkeling van een meetmethode voor gasvormige emissies van oppervlaktebronnen op landbouwpraktijkschaal; deel 1: Overzicht van meetmethoden en rekenmethoden. *IMAG Rapport 2002-13*.
- Johnson, E.H. jr. 1977. Der Einfluss von Wärmebelastung auf die Thermoregulation laktierender Kühe. *Thesis, Freie Universität Berlin*, 93 pp.
- Johnson, K., Huyler, M., Westberg, H., Lamb, B. en Zimmerman, P. 1994. Measurement of methane emissions from ruminant livestock using a SF₆ tracer technique. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 359-362.
- Kaharabata, S.K., Schuepp, P.H. en Desjardins, R.L. 2000. Estimating methane emissions from dairy cattle housed in a barn and feedlot using an atmospheric tracer. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3296-3302.
- Kaimal, J.C., Wyngaard, J.C., Izumi, Y. en Cote, O.R. 1972. Spectral characteristics of surface layer turbulence. *Quart. J. Royal Meteorol. Soc.* **98**, 563-589.
- Karlsson, S. (1994). Composting of deep straw manure. *Report No. 94-C-092*, presented at AgEng 94, Milano, Italy, 29 Aug.- 1 Sept.
- Karlsson, S. (1996). Measures to reduce ammonia losses from storage containers for liquid manure. *Paper No. 96E-013*, presented at the conference AgEng 96, Madrid, Spain.
- Kinsman, R., Sauer, F.D., Jackson, H.A. and Wolynetz, M.S.J. (1995). Methane and carbon dioxide emissions from dairy cows in full lactation monitored over a six month period. *J. Dairy Sci.* **78**, 2760-2766.
- Leuning, R., Freney, J.R., Denmead, O.T. and Simpson, J.R. (1985). A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. *Atmospheric Environment* **19**, 1117-1124.
- Lockyer, D.R., Jarvis, S.C. (1995) The measurement of methane losses from grazing animals. *Environmental Pollution*, **90**, 3, 383-390.
- Maki, T. (1991) Methods for estimating evapotranspiration under wet and arid field conditions. *Japan Agricultural research Quarterly*, **25**, 3, 214-221
- Mannheim, T., Braschkat, J., Marschner, H. (1995) Measurement of ammonia emission after liquid manure application: II Comparison of the windtunnel and the IHF method under field conditions. *Zeitschr. Für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **158**,3, 215-219.
- Marik, T. and Levin, I. (1996). A new tracer experiment to estimate the methane emissions from a dairy cow shed using sulphur hexafluoride (SF₆). *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 413., 1996
- Meyers, T.P., Hall, M.E., Lindberg, S.E., Kim, K. (1996) Use of the modified Bowen ratio technique to measure fluxes of trace gases. *Atmospheric Environment*, **30**, 19, 3321-3329.

- Michorius, J.A.T., Hartog, K.D., Scholtens, R. and Harssema, H. (1995). Ammoniakemissiemeting aan stalcomplexen met de flux raammethode en het Gaussisch pluimmodel: een haalbaarheidsstudie. *Report No. 95-11, Instituut voor Milieu en Agritechniek, Wageningen*.
- Milne, R, Beverland, I.J, Hargreaves, K, Moncrieff, J.B, (1999) Variation of the β coefficient in the relaxed eddy accumulation method. *Boundary Layer Meteorology*, 93, 211-225.
- Pattey, E, Desjardins, R.L, Rochette, P. (1994) Accuracy of the relaxed eddy-accumulation technique, evaluated using CO₂ flux measurements. *Boundary Layer Meteorology*, 66, 4, 341-355.
- Pattey, E, Desjardins, R.L, Westberg, H, Lamb, B, Zhu, T, (Fuentes, J.D, Baldocchi, D.D eds.) (1999) Measurement of isoprene emissions over a black spruce stand using a tower based relaxed eddy-accumulation system. *Hydrocarbon Special Issue, Journal of Applied Meteorology*, 38, 7, 870-877.
- Peu, P., Beline, F. and Martinez, J. (1999). A floating chamber for estimating nitrous oxide emissions from farm scale treatment units for livestock wastes. *Journal of Agricultural Engineering Research* 73, 101-104.
- Phillips, V.R., Sneath, R.W., Williams, A.G., Welch, S.K., Burgess, L.R., Demmers, T.G.M. and Short, J.L. (1997). Measuring emission rates of ammonia, methane and nitrous oxide from full-sized slurry and manure stores. *Proceedings of the International Symposium 'Ammonia and odor control from animal production facilities'*, Vol. 1, held at Vinkeloord, Netherlands, 6-10 Oct., pp. 197-208.
- Phillips, V.R., Bishop, S.J., Price, J.S. and You, S. (1998). Summer emissions of ammonia from a slurry-based UK dairy cow house. *Bioresource Technology* 65, 213-219.
- Plantaz, M.A.H.G. (1998) Surface/atmosphere exchange of ammonia over grazed pasture. *PhD Thesis Wageningen University*. pp 199.
- Ross, C.A. and Jarvis, S.C. 2001. Measurement of emission and deposition patterns of ammonia from urine in grass swards. *Atmospheric Environment* 35, 867-875.
- Scharff H., Hensen A. (1999) Methane emission estimates for two landfills in the Netherlands using mobile TDL measurements. Sardinia '99 Seventh International Waste Management and Landfill Symposium. IV, 71-78.
- Scholtens, R, Hol, J.M.G, Phillips, V.R. (2003a) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses. Part 1 Basic principles. *Journal of Agricultural Engineering Research* 85(1), 95-100.
- Scholtens, R, Hol, J.M.G, Phillips, V.R. (2003b) Improved passive flux samplers for measuring ammonia emissions from animal houses. Part 2 Performance of different types of samplers as a function of angle of incidence of air flow. *Journal of Agricultural Engineering Research* (in press)
- Schørring, J.K., Sommer, S.G. and Ferm, M. (1992). A simple passive sampler for measuring ammonia emission in the field. *Water, Air and Soil Pollution* 62, 13-24.

- Sherlock, R.R., Freney, J.R., Smith, N.P. and Cameron, K.C. (1989). Evaluation of a sampler for assessing ammonia losses from fertilized fields. *Fertilizer Research* 21, 61-66
- Smith K.A, Clayton, H, Arah, J.R.M, Christensen, S, Ambus, P, Fowler, D, Hargreaves, K.J, Skiba, U, Harris, G.W, Wienhold, F.G, Klemmedtsson, L, Galle, B (1994) Micrometeorological and chamber methods for measurement of nitrous oxide fluxes between soils and the atmosphere: Overview and conclusions. *Journal of Geophysical Research*, 99, D8 16541-16548.
- Sommer, S.G., Sibbesen, E., Nielsen, T., Schørring, J.K. and Olesen, J.E. (1996). A passive flux sampler for measuring ammonia volatilization from manure storage facilities. *Journal of Environmental Quality* 25, 241-247.
- Stannard, D.I. (1997) A theoretically based determination of Bowen-ratio fetch requirements. *Boundary Layer Meteorology* 83, 375-406.
- Sutton, M.A., Burkhardt, J.K., Guérin, D., Nemitz, E. and Fowler, D. (1998). Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment*. 32, 473-480.
- Turner (1969) Workbook of Atmospheric Dispersion estimates. *U.S. dept of Health, Education and Welfare* 999-AP-26 pp 84
- van den Pol-van Dasselaar, (1998) Methane emissions from grasslands. *Thesis Wageningen University*, 179 p.
- Veenhuysen, D, Vermeulen, A.T, Hofschreuder, P, VandenBulck, W.C.M. (1998) Methane emission of the Amsterdam Urban Area. *Water, Air, and Soil Pollution*, 107, 321-333.
- Visser, H, Vermeulen, A.T, Janssen, L.J.H.M, Draaijers, G.P.J, Hollander, J.C.Th, Roemer, M.G.M, Vosbeek, M, Wal, J.T, van der. (1999) Methane concentrations in the Netherlands: Measurements and interpretation. Kema/ECN/RIVM/TNO rapport 64720-KST/ENR 99-2006.
- Wesely, M.L. and Hicks, B.B. (1977). Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 1110-1116.
- Willems, J.H. (1991) Mobiel monstername systeem voor NH₃ meting in stallen. *Landbouw Universiteit Wageningen, Luchtkwaliteit*, Intern rapport IV162, pp3
- Wyers, G.P, Veltkamp, A.C. (1997) Dry deposition of ²¹⁴Pb to conifers. *Atmospheric Environment*, 31, 3, 345-350.
- Wyers, G.P, Duyzer, J.H. (1997) Micrometeorological measurement of the dry deposition of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. *Atmospheric Environment*, 31, 3, 333-343.
- Zhao, W.G, Berliner, P.R, Zangvil, A, Camp, C.R, Sadler, E. J, Yoder, R.E. (1996) Heat storage terms in evapotranspiration estimation. *Proceedings Int. Conf. on Evapotranspiration and irrigation scheduling, San Antonio, Texas, USA*, Nov 3-6 (1996), 34-41.

5 Meetstrategiën

5.1 Inleiding

Het beleid ten aanzien van milieubelastende stoffen kent verschillende fasen. De eerste fase wordt meestal gevormd door inventariserende studies op grond van verdenking van milieubelasting of de behoefte aan het verkrijgen van inzicht in de situatie in Nederland naar aanleiding van gegevens uit het buitenland.

Wanneer er aanleiding is tot verdere actie, worden in de tweede fase beleidsdoelstellingen voor de betreffende stof in het milieu geformuleerd.

In de NMP's worden een groot aantal beleidsdoelstellingen voor het milieu gepresenteerd. Algemene doelstellingen als het terugdringen van broeikasgas emissies of het terugdringen van verzurende depositie worden uitgewerkt in afgeleide doelstellingen voor specifieke componenten, zoals CO₂ of NH₃.

Hierbij spelen omstandigheden als technische haalbaarheid, kosten, draagkracht van de economische sector, en verwachte effectiviteit van maatregelen een rol.

In de derde fase is er tenslotte behoefte aan monitoring van de kwaliteit van het milieu en controle op vergunningen.

De afgeleide doelstellingen vormen de basis voor het formuleren van meetdoelstellingen waarbij meten niet altijd daadwerkelijk hoeft plaats te vinden. In principe zijn de volgende benaderingen beschikbaar:

- Inventariserend onderzoek op basis van massabalansen, meting van de milieukwaliteit op geselecteerde plaatsen of meting aan geselecteerde bronnen.
- Emissie-inventarisatie gekoppeld aan modellering (emissie, milieukwaliteit, budget, scenario's, effectschattingen).
- Metingen (incidenteel-netwerk, mobiel-vast, actief-passief, puntmeting-lijnmeting) voor milieukwaliteitscontrole, controle op effectiviteit van beleid, vergunning handhaving, informatievoorziening bevolking t.a.v. gezondheid risico's, en bepaling emissiefactoren

Met de meetdoelstellingen als uitgangspunt (de vraagzijde) wordt gekeken naar de beschikbare middelen. Dit zijn zowel het budget, als de beschikbaarheid van voldoende en deskundig personeel en beschikbaarheid van meetinstrumenten van geschikte nauwkeurigheid en precisie.

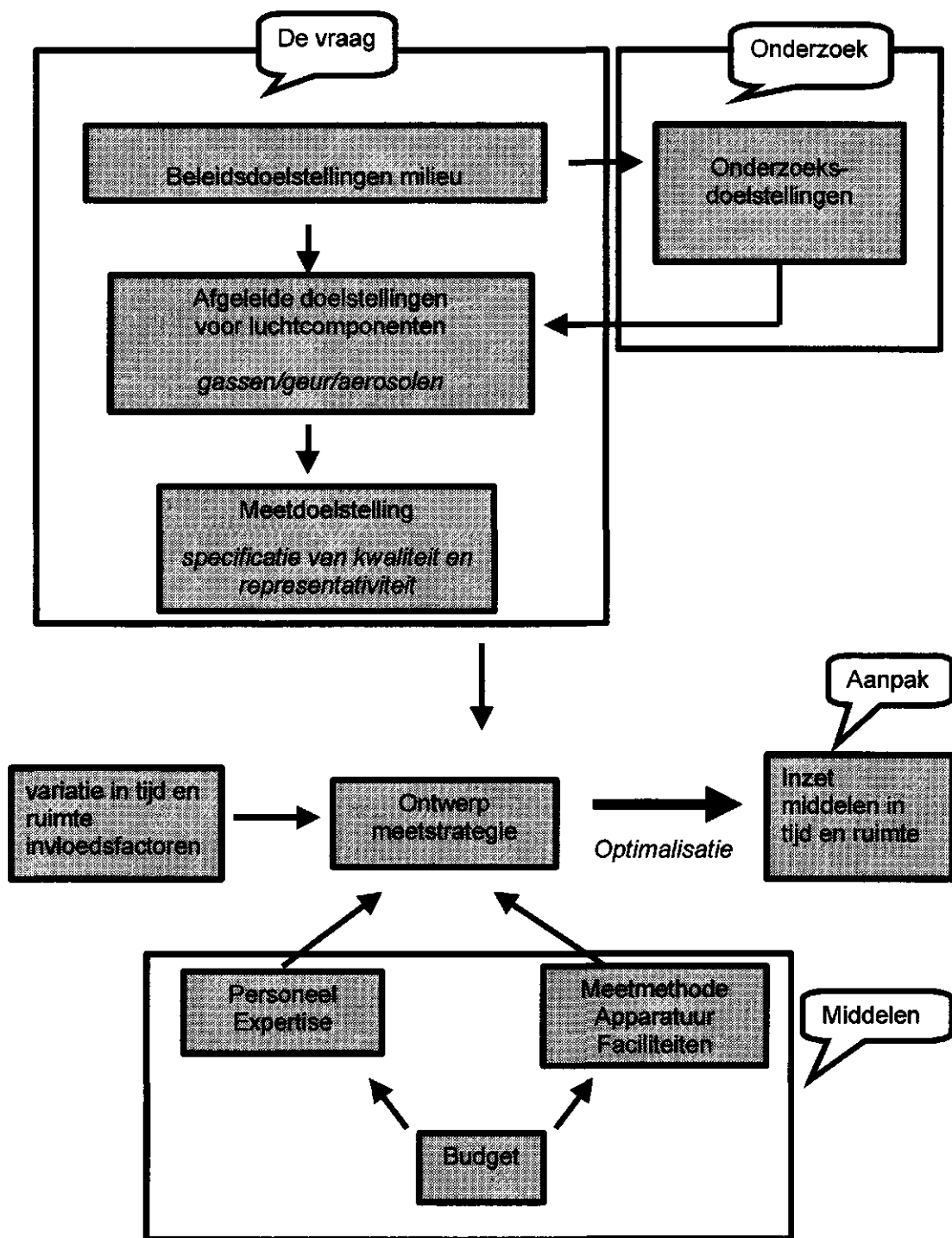
De inzet van middelen kan effectiever zijn, naarmate we meer a-priori informatie hebben over de omgeving waar de middelen moeten worden ingezet. Dit geldt niet alleen de fysieke omstandigheden, waaronder de metingen moeten plaatsvinden, maar ook de invloed van meteorologische omstandigheden, milieuomstandigheden, bedrijfsomstandigheden e.d. op de te verwachten emissies en/of concentraties.

De meetdoelstellingen worden vervolgens gecombineerd met de beschikbare middelen en kennis van de omgevingsvariabelen tot het ontwerp van één of meer meetstrategieën. De meest optimale combinatie van middelen, gegeven de omgevingsvariabelen die zo goed mogelijk aan de meetdoelstellingen beantwoordt zal worden gekozen voor de beantwoording van de gestelde vragen. Eén en ander is schematisch in figuur 5.1.1 uitgewerkt.

5.2 Formulering van een meetstrategie

De meetdoelstellingen worden ontleend aan de milieubeleidsdoelstellingen. Voorbeelden van milieubeleidsdoelstellingen zijn weergegeven in tabel 5.2.1. De algemene milieubeleidsdoelstellingen worden uitgewerkt voor specifieke groepen van componenten, zoals broeikasgassen, verzurende componenten, aerosolen, vermestende componenten, fotochemische componenten, CFK's, VOS, zware metalen, PAC's etc. Op dit niveau wordt op grond van technische haalbaarheid, kosten, draagkracht van de economische sector, en verwachte effectiviteit van maatregelen naar specifieke doelgroepen gekeken.

Voor het realiseren van de meetdoelstellingen kan gebruik worden gemaakt van modellen, metingen of een combinatie daarvan. Modellen kunnen, indien gevalideerd, worden gebruikt voor het opstellen van een meetstrategie of voor het berekenen van situaties door het model te combineren met emissiefactoren of, op grotere schaal, met een emissie-inventarisatie. Modellen maken ook generalisatie van lokale meetresultaten voor grotere gebieden mogelijk.



Figuur 5.1.1 Meetstrategie als resultante van beleid, meetdoelstellingen, omgevingsfactoren en middelen

Tabel 5.2.1 Beleidsdoelstellingen voor het milieu

-
- Handhaving overeengekomen emissieplafonds (Internationale protocollen, UNFCCC, NEC)
 - Bewaking en rapportage luchtkwaliteit (nationaal en EU).
 - Bewaking luchtkwaliteit en waarschuwing bevolking (EU O₃).
 - Vaststelling van de overschrijding van grenswaarden (nationaal en EU).
 - Vaststelling trends en evaluatie effectiviteit beleid.
 - Schatting van de blootstelling van (delen van) de bevolking en schatting van gezondheidsrisico's.
 - Schatting van de belasting van (natuurlijke) ecosystemen.
 - Schatting van de ontwikkeling van emissies van de broncategorieën energiesector, industrie, landbouw, handel en diensten, verkeer (incl. Vliegverkeer, scheepvaart), huishoudens en diffuse emissies (bodems, wateren).
 - Bepaling van de invloed van specifieke bronnen (puntbronnen, lijnbronnen, oppervlaktebronnen) op hun omgeving.
 - Bronopsporing.
 - Handhaving van beleid door controle op naleving van vergunningen.
 - Inbreng van milieukwaliteit in planologisch beleid.
 - Milieueffectrapportage.
-

Metingen worden uitgevoerd ten behoeve van inventariserende studies, validatie van modellen, vaststelling van emissiefactoren, controle op milieukwaliteit en voor de handhaving van vergunningen. Vaak wordt voor de meetstrategie gedetailleerder afgedaald naar specifieke componenten als CH₄, NH₃, O₃ enz. De afgeleide doelstellingen geven daarmee meer houvast om specifieke meetdoelstellingen te formuleren. Bij controle op het voldoen aan een milieuvergunning weten we om welke groep bedrijven het gaat, naar welke component moet worden gekeken en aan welke waarde moet worden getoetst.

Het bemeten van alle bedrijven binnen een sector gedurende een heel jaar zou echter veel kosten en is meestal ook niet nodig om met voldoende betrouwbaarheid uitspraken over normoverschrijding te kunnen doen. We komen hiermee toe aan het formuleren van meetdoelstellingen. Aspecten die aan de orde komen bij het formuleren van meetdoelstellingen zijn weergegeven in tabel 5.2.2.

In principe kunnen de meetdoelstellingen los van kennis over modellen of meetmethoden worden bepaald. Het gaat hier immers om de schaal waarover uitspraken moeten worden gedaan (lokaal tot nationaal), de gedetailleerdheid in concentratie en/of emissievelden die men wenst en de betrouwbaarheid waarmee men uitspraken over specifieke bronnen wil doen of de bandbreedte waarbinnen een generaliserende uitspraak geldig is.

In de praktijk is het efficiënter om de meetdoelstellingen te formuleren in overleg tussen de vragende partij (Beleid) en uitvoerende partij (onderzoek) waarbij de kennis over randvoorwaarden meteen wordt ingebracht.

Tabel 5.2.2 Factoren die de meetdoelstellingen bepalen

-
- Representativiteit in ruimte, tijd en brontype.
 - Specifieke omstandigheden als conjunctuur invloeden, badgeprocessen etc.
 - Vereiste middelingstijd op basis van normstelling of aard van effecten (acuut of chronisch).
 - Vereiste dekking in de tijd in relatie tot normstelling.
 - Beschikbaarheid van een gevalideerd model.
 - Tijdsresolutie en nauwkeurigheid, waarmee het model de situatie kan simuleren.
 - Gewenste (statistische) betrouwbaarheid van de meetresultaten.
 - Nauwkeurigheid en precisie (juistheid) van de meetwaarde.
 - Voldoen aan normen voor het verkrijgen van meetwaarden of herleidbaarheid tot een norm of primaire standaards.
 - Voldoen aan geformuleerde randvoorwaarden en eisen voor het model of de meetsituatie.
-

Belangrijke factoren voor de keuze van een meetstrategie op basis van de meetdoelstellingen worden aangegeven in tabel 5.2.3. Let erop dat er ogenschijnlijk duplicatie is met tabel 5.2.2. Dat is echter schijn, want tabel 5.2.2 geeft aan wat op basis van normen of effectstudies wordt geëist. Hier gaat het om de specificaties van het instrumentarium (modellen en meetmethoden).

Voor de uitvoering van metingen is het van belang dat er een kwaliteitssysteem bestaat dat eisen stelt aan de traceerbaarheid en reproduceerbaarheid van meetprocedures. Impliciet stelt dit kwaliteitssysteem eisen aan het uitvoerend personeel en de voorbereiding van metingen. Bij continuïteit van metingen is het personeel ingewerkt en zijn procedures ingesleten (hoewel auditing nodig blijft). Bij meer incidentele inzet zijn de kosten voor inwerken en controle op de kwaliteit van de metingen naar verhouding veel hoger.

De omgeving speelt bij het opstellen van een meetstrategie niet alleen een rol, omdat er fysieke invloed kan zijn op de meetinstrumenten. Belangrijke factoren zijn weergegeven in tabel 5.2.4.

Vaak wordt de integratie van alle factoren tot een meetstrategie uitgevoerd in het hoofd van een onderzoeker. Systematische aanpak en discussie met collega's en een opdrachtgever, die zich bewust is van het feit dat het meedenken met de onderzoeker in het formuleren van de meetdoelstellingen essentieel is om de gewenste resultaten te bereiken, kan het proces van ontwikkeling van een meetstrategie beter optimaliseren.

Tabel 5.2.3 Keuze criteria voor meetinstrumenten

- Beschikbaarheid van een gevalideerd model.
 - Toepasbaarheid van het model voor de specifieke situatie (geografisch, meteorologisch en qua middelingstijd).
 - Beschikbaarheid van emissiefactoren of een emissie-inventarisatie.
 - Nauwkeurigheid en precisie (juistheid) van het meetinstrument.
 - Voldoen aan (internationale CEN/ISO of nationale NEN) normen voor het meetinstrument of herleidbaarheid tot een norm of primaire standaards.
 - Voldoen aan de omschrijving van voorgeschreven instrumenten in de effectnorm.
 - Gevoeligheid voor drift en verlies aan gevoeligheid.
 - Gevoeligheid voor interferenties of fysische meetomstandigheden.
 - Onderhoudsgevoeligheid.
 - Automatiseerbaarheid.
 - Tijdsresolutie in relatie tot de gewenste middelingstijd of door de fluxmeting voorgeschreven snelheid.
 - Behoeftte aan periodieke ijking.
 - Risico's voor het milieu (radioactiviteit, chemicaliën).
 - Energiebehoefte.
 - Instrumentkosten.
-

Tabel 5.2.4 Omgevingsfactoren die van invloed zijn op de meetstrategie

- Waar bevinden zich de bronnen en welke willen we bemeten (geografische spreiding en typen).
 - Wat is de invloed van bedrijfsvoering op de emissies. (Beweiding of koeien op stal, ventilatievoud en temperatuur van een stal).
 - Hoe groot is de invloed van meteorologische variabelen op de emissie en/of concentratie (windsnelheid, windrichting, temperatuur, luchtvochtigheid, instraling, bewolking, neerslag). (Soms worden deze variaties ruw samengevat als ~~meteorologische~~ invloed).
 - ~~meteorologische~~ Invloed van bodemvariabelen. (bodemtemperatuur, vochtgehalte, grondsoort, bodemvruchtbaarheid, bemestingsgraad etc.)
 - Variabiliteit in grondstoffen (veevoersamenstelling).
 - Waar doen zich effecten voor en worden die door chronische of acute expositie bepaald?
 - Hoe is de ruimtelijke verdeling tussen brongebieden en effectgebieden en willen we daar verandering in aanbrengen.
 - Is er sprake van andere componenten die de werking van de beschouwde component versterkt dan wel verzwakt of er via vorming dan wel weg reageren invloed op heeft? (Bijvoorbeeld NH₃ en SO₂ versterken elkaars depositie, NO_x versterkt de smogvorming, maar versnelt ook de methaanoxidatie)
 - Hoe groot is de verwachte ruimtelijke variabiliteit van de concentratie/emissie van de component.
-

5.3 Nieuwe ontwikkelingen die aanleiding kunnen geven tot nieuwe meetstrategieën

Na het verschijnen van het voorgaande rapport over Meetmethoden voor de meting van NH_3 emissie uit stallen zijn er in het beleid nieuwe ontwikkelingen opgetreden. Er is een uitbreiding gekomen tot meer stoffen en een streven naar een meer integrale benadering van die stoffen, er zijn nieuwe meetmethoden ter beschikking gekomen en het inzicht in de invloed van omgevingsfactoren is toe genomen. Tenslotte wordt de milieukwaliteit zowel als de gewenste kwaliteit van berekeningen (met modellen) en metingen steeds meer door de EU bepaald. Dit biedt de mogelijkheid om tot nieuwe meetstrategieën te komen. Omdat slechts een beperkt aantal voorbeelden van ontwikkeling van een meetstrategie kunnen worden uitgewerkt, wordt hier eerst een overzicht gegeven van deze nieuwe ontwikkelingen sinds het voorgaande rapport.

5.3.1 Ontwikkelingen op het terrein van milieu- en meetdoelstellingen

Werden begin jaren 90 de milieudoelstellingen nog vooral nationaal bepaald, eind jaren 90 wordt de rol van Internationale organisaties als VN en EU steeds belangrijker. Dit als gevolg van ondertekening van internationale protocollen. Hierbij ligt het voortouw voor broeikasgassen bij de VN en voor verzurende stoffen, aerosolen en O_3 bij de EU. Voor de emissies naar de lucht betekent dat voor Nederland meestal dat de lange termijn ambities iets verder richting reductie gingen dan de internationale afspraken. Als zodanig zijn de effectieve veranderingen gering.

Ten aanzien van de te beschouwen componenten zijn er wel veranderingen te constateren. Lag bij het uitkomen van het vorige rapport de nadruk nog op verzurende stoffen en was het op grond van de grote bijdrage van de landbouw in de NH_3 emissies, voldoende het rapport op deze emissies te concentreren, nu dient de scope breder te zijn. Naast een bijdrage aan de verzurende emissies door ammoniak (94%) en NO_x (2%) levert de landbouw een belangrijke bijdrage aan de broeikasgasemissies (CO_2 , N_2O , CH_4) (11%). De emissies van NMVOS (<1%) en fijn stof vanuit de landbouw zijn op nationale schaal verwaarloosbaar.

Omdat maatregelen ter reductie van emissies van bijvoorbeeld ammoniak ook van invloed zijn op de emissies van broeikasgassen, dienen emissies van dierhouderijsystemen meer integraal te worden benaderd.

Naast ammoniak en de broeikasgassen dient er aandacht te zijn voor geuremissies. De bijdragen vanuit de landbouw zijn belangrijk voor grote gebieden in Nederland.

Naast aandacht voor meer componenten en een integrale aanpak, dient er ook aandacht te zijn voor nieuwe ontwikkelingen op landbouwkundig gebied. Het aantal systemen in de

dierhouderij neemt toe. Binnen een bepaald systeem blijken de verschillen tussen bedrijven groter te zijn dan de temporele variatie binnen een bedrijf.

Nieuwe biologische systemen met stallen en uitloop voor dieren vragen ontwikkeling van een nieuwe strategie om emissies te bepalen, omdat eenvoudige combinatie van bestaande methoden niet kan voldoen. Voor de gangbare stalsystemen zal moeten worden gekeken naar steekproefsgewijze bemonstering in plaats van langdurig meten op één plaats.

De effectiviteit van emissiebeperkende maatregelen voor toediening van ammoniak is van veel factoren afhankelijk en slechts ingeschat op basis van metingen aan percelen van beperkte afmetingen en van geringe meetduur. Verkleining van de onzekerheid in deze emissies door langduriger metingen aan grote percelen is gewenst.

Ten slotte dient er aandacht te komen voor handhaving van het beleid. Dit kan op basis van steekproefsgewijze metingen van individuele bedrijven in relatie tot de vergunde emissie of door milieumonitoring voor bewaking van de milieukwaliteit en vaststelling van trends.

5.3.2 Ontwikkeling op het gebied van de meetmethoden

Een nieuwe aanpak of verbeterde aanpak van emissiebepaling wordt vaak mogelijk als nieuwe ontwikkelingen op het gebied van meetmethoden ontstaan.

De meetmethoden zijn reeds in paragraaf 4.2 beschreven. Hier worden slechts de nieuwe technieken genoemd die sinds het vorige rapport zijn verschenen of op het punt staan te verschijnen.

Op het gebied van de ammoniakmetingen valt de ontwikkeling van een snelle versie van de roterende denuder bij ECN te noemen. In het buitenland wordt de ontwikkeling van een halfgeleider gemeld die in staat moet zijn snel NH_3 te meten. ECN werkt aan verdere ontwikkeling van deze methode.

Voor snelle meting van methaan en lachgas heeft ECN de TDLAS beschikbaar.

CO_2 kan snel worden gemeten met de LICOR sensor (beschikbaar bij Meteorologie en Luchtkwaliteit Wageningen).

Voor een breed scala aan organische verbindingen kan zelfs een relatief snelle meting worden gedaan met de Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) van IMAU-Utrecht.

De gepatenteerde fluxbuisjes van IMAG reduceren de inspanningen voor fluxmeting en massabalansmeting aanmerkelijk. Een laatste evaluatie en publicatie vinden dit voorjaar plaats.

Op het gebied van methoden is de ontwikkeling van een snelle boxmethode door ECN van belang om lokale verschillen goed in beeld te kunnen krijgen en het nadeel van boxmethoden van geringe representativiteit op te heffen door de mogelijkheid van grote aantallen metingen in korte tijd.

Indirect is de ontwikkeling van de Large Aperture Scintillometer (LAS) aan de WU (Meteorologie en Luchtkwaliteit) van belang. Dit instrument meet de gemiddelde voelbare warmtestroom over grote oppervlakken. In combinatie met stralingmetingen geeft dit informatie over gebiedsgemiddelde verdamping en daarmee gelijktijdig over de invloed van gebiedsheterogeniteit. Resultaten kunnen van belang zijn voor fluxmetingen boven vegetaties.

5.3.3 Vergroting in het inzicht in de rol van omgevingsfactoren

Het inzicht in de invloed van omgevingsfactoren op stalemissies is sinds het vorige rapport sterk toegenomen. Een belangrijke factor in de stalemissies blijkt de temperatuur van de mest in de mestkelder te zijn. Duidelijk is de invloed van de voedersamenstelling op de emissies. De bedrijfsvoering blijkt ook van grote invloed op de emissies. Zaken als aantal keren voeren en tijdstip van voeren hebben duidelijk invloed op de emissies. Ook de stalindeling is van belang. Varkens en kippen reageren duidelijk op de inrichting van rustplaatsen met stro door daar minder te mesten. Het bevuilde oppervlak kan daarmee worden gestuurd en daarmee de emissies. De invloed van meteorologische factoren als windsnelheid en temperatuur was reeds duidelijk doch is nog beter vastgesteld (Monteny, 2000).

Voor de oppervlakte-emissies is de beperking van de uitrijperiode van belang. De emissies worden meer naar de zomer verschoven en daarmee naar tijdstippen met hogere (bodem)temperaturen. De emissies naar de lucht zullen daarmee toenemen. Beperking van de maximale mestgift reduceert de emissies daarentegen.

In de toepassing van emissiearme technieken is gebleken dat deze voldoen op zandgronden, doch dat kleigronden vaak door teveel of te weinig vocht moeilijk te bewerken zijn. Mest wordt dan (te) oppervlakkig aangebracht en sluiting van (geringe) sluiven treedt niet op zodat de emissies gemiddeld veel hoger zijn dan op de zandgronden.

5.4 Procedure voor het opstellen van een meetstrategie

Na behandeling van de factoren, die een rol spelen bij het opstellen van een meetstrategie, kan de procedure hier kort worden samengevat:

- Formuleer op grond van de beleidsvragen of beleidsdoelen een vraagstelling voor het onderzoek.
- Inventariseer de eisen van de opdrachtgever ten aanzien van nauwkeurigheid, juistheid, en dekking in ruimte en tijd (resolutie).

- Definieer zelf de eisen voor het onderzoek, indien dat niet door de opdrachtgever is gedaan (en koppel dat terug met de opdrachtgever).
- Selecteer een model, een meetmethode of een combinatie van beide om een rekenen/of meetplan op te stellen.
- Beschrijf het meetprotocol (wat wordt waar gemeten en op welk tijdstip en volgens welke methode. Hier dient voor de meetmethoden naar literatuur en normvoorschriften te worden verwezen, voor modellen naar de ontwerper en de validatie metingen te worden verwezen en naar effect normen of wettelijke bepalingen te worden verwezen, waaraan eventueel getoetst zal worden.
- Indien de randvoorwaarden minder goed zijn gedefinieerd, bijvoorbeeld door gebrek aan informatie over bronnen of niveaus, afwezigheid van inzicht in effecten ed. Is het verstandig een beperkt vooronderzoek te ontwerpen waarbij modellen een meetmethoden worden ingezet, die voor dat doel het meest geschikt lijken.
- Op basis van het meetprotocol van voor- of hoofdonderzoek kan een planning van personele en materiele middelen worden gemaakt, die kwantitatief en kwalitatief wordt geconfronteerd met de beschikbare middelen.
- Als alles tot op dit punt uitvoerbaar blijkt, kan een resultaatverwachting worden opgesteld. Lukt dat niet, dan dienen de verwachtingen te worden bijgesteld en met de opdrachtgever te worden doorgesproken. Wellicht dien de doelstellingen voor het onderzoek en de eisen aan het onderzoek te worden bijgesteld.
- De betrouwbaarheid van de resultaten van het onderzoek dient te worden aangegeven. Hiertoe dient een programma van kwaliteitsanalyse en kwaliteitscontrole te worden ingebouwd.

5.5 Statistische overwegingen.

In het verleden zijn een aantal meetprotocollen voor verschillende diergroepen en stalsystemen vastgelegd ter borging van de kwaliteit van de metingen (Beoordelingsrichtlijn, 1996; Ogink en Mol, 2002). Belangrijke aspecten in de protocollen zijn de tijdstippen waarop wordt gemeten (seizoenen), de tijdsduur van de metingen (opleg cyclus, etc.), het aantal metingen, de resolutie van de metingen in de tijd en de meetmethode. Kenmerk van de huidige protocollen is, dat gedurende lange perioden continu wordt gemeten. Uit hoofde van die meetinspanning is het aantal bedrijven, dat wordt bemeaten gering. Zowel uit geur als uit ammoniakmetingen bleek, dat de variatie in emissie tussen bedrijven groot was (Ogink en Klarenbeek, 1997). Daarnaast boden de langdurige meetreeksen een goed aanknopingspunt om deze meetreeksen met hoge resolutie in de tijd te analyseren op de mogelijkheid tot het gebruik van een veel geringer aantal metingen, zonder veel aan nauwkeurigheid te verliezen.

heid van de emissieschatting in te boeten (Akkermans en Goedhart, 2001; Goedhart, 1998a, 1998b, 1998c, 1999, 2000; Hendriks, 1998, 1999a, 1999b). De gevolgde procedure voor analyse komt kort gesteld op het volgende neer:

1. Voor dieren die een groeicurve vertonen is een duidelijke relatie tussen de emissie en de tijd waarneembaar.
2. De relatie tussen de buiten temperatuur en de emissie is soms wel en soms niet aanwezig en alleen echt duidelijk voor hoge buitentemperaturen.
3. De relatie tussen de emissie en het ventilatievoud, de binnentemperatuur, de relatieve luchtvochtigheid (in de buitenlucht) en de waterdampspanning (in de buitenlucht) is zelden aantoonbaar.

De generale conclusie is daarmee, dat het zinvol kan zijn om de emissies achteraf met behulp van variabelen zo mogelijk te simuleren om daar verschillende meetprotocollen aan te toetsen, maar dat de verbanden zo wisselend van karakter zijn (zelfs binnen één stal), dat deze verbanden voor de praktijk weinig voorspellende waarde hebben.

Ten aanzien van de geteste protocollen zijn de volgende conclusies te trekken:

1. De nauwkeurigheid neemt toe met het aantal metingen, doch bij een geschikte keuze van de meettijdstippen kan het aantal metingen een factor tien worden gereduceerd, zonder veel aan nauwkeurigheid in te boeten.
2. Hoe langer de periode is, waarover het protocol zich uitstrekt, deste beter wordt de emissie geschat. Dit is niet verwonderlijk, omdat zo toevallige weersinvloeden worden glad gestreken tot seizoens- of jaar gemiddelden.
3. Hoe groter de periode tussen de metingen is bij een gelijk aantal metingen, deste beter is de voorspellende waarde, omdat autocorrelatie dan geen grote rol meer speelt.
4. Protocollen met een random tijdstip van begin en daarna meting op vaste tussenpozen en een vast aantal random metingen per tijdseenheid (maand) scoren qua nauwkeurigheid vrijwel gelijk.

Algemene conclusie ten aanzien van de analyse van mogelijke protocollen is, dat metingen gedurende een lange periode (jaar) met tussenliggende tijdsafstanden, die autocorrelatie gering maken (systematisch of at random) de voorkeur hebben boven de gebruikelijke kortere perioden met intensieve metingen. De intensiviteit voegt door autocorrelatie niet veel informatie toe.

Autocorrelatie kan ook door het management worden geïntroduceerd. Het gebruik van een mestschuif, het legen van banden, spoelen etc. zal een regelmaat in het verloop van de emissie kunnen introduceren. Wanneer een onafhankelijk steekproefschema (random)

wordt gebruikt zal bij voldoende data weinig invloed van deze regelmaat in de emissieschatting merkbaar zijn. Hanteren we een steekproefschema met random tijdstip van begin en vaste tussentijden, dan dient de tussentijd zodanig te worden gekozen, dat een relatie met de regelmaat van emissie wordt vermeden. Hier wordt met nadruk op gewezen, omdat een schema met regelmatige tussentijden, qua planning voor alle betrokkenen vaak efficiënter is dan een random schema.

Voor geurmetingen werd een analyse uitgevoerd waarin naar variatie binnen de meetmethode, variatie binnen een bedrijf en variatie tussen bedrijven werd gekeken (Ogink en Klarenbeek, 1997). Het protocol voorzag in 5 metingen per periode en metingen in een zomer en een winterperiode. Geen jaarrond metingen, zoals uit de conclusies van de protocol analyse zou volgen, maar wel met tussentijden, die de invloed van autocorrelatie reduceren. In dit geval werden voor varkensstallen en zeugen stallen wel relaties tussen emissie en ventilatie-debiet gevonden. De conclusies van de variantie analyse luiden als volgt:

1. De verschillen in variantie kunnen tussen diersoorten (hier vleesvarkens en zeugen) aanzienlijk verschillen.
2. De verhouding tussen de variantie van de analyse, variantie binnen de stal en tussen bedrijf variantie kan sterk verschillen.
3. De variantie van de analyse speelt meestal een onbelangrijke rol, omdat voor de berekening van de totale variantie op de meetwaarden van alle bedrijven, herhalingen binnen het bedrijf en eventuele duplo's tezamen genomen mogen worden.
4. De variantie binnen een bedrijf is vaak groot, doch de invloed op de totale variantie wordt zowel bepaald door het aantal herhalingen binnen een bedrijf als het aantal bedrijven waar herhaalde metingen worden uitgevoerd, waardoor de aantallen herhalingen de invloed op de totale variantie drukt.
5. De variantie tussen bedrijven was in deze studie kleiner dan de variantie binnen bedrijven. Door het geringere aantal waarnemingen (beperkt aantal bedrijven) is de invloed op de totale variantie toch vrij groot.

Algemene conclusie naar aanleiding van de variantie analyse is, dat een zo goed mogelijk beeld van de emissie van een diercategorie in een bepaald staltype wordt verkregen door bij meerder stallen te meten en de metingen per bedrijf met tussenpozen te herhalen. De nauwkeurigheid van de analysemethode speelt een ondergeschikte rol door het grote aantal waarnemingen.

De huidige protocollen bieden veel informatie, waarmee veel inzicht in emissie processen is verkregen. De informatiedichtheid is echter niet nodig voor het verkrijgen van betrouwbare emissieschattingen, omdat door autocorrelatie geen onafhankelijke gegevens worden verkregen. De beperking tot één of twee perioden per jaar kan beter worden vervangen door jaarrond metingen. Een nieuw protocol zou (indien mogelijk) metingen bij meer bedrijven dienen te omvatten, moeten voorzien in herhaalde metingen bij een bedrijf (random of met

een vast schema, mits dit laatste niet interfereert met management cycli) met voldoende tijdsafstand om autocorrelatie van gering belang te laten zijn en jaarrond moeten worden uitgevoerd. Dit betekent, dat de meetmethode eenvoudig uitvoerbaar moet zijn met een minimum aan benodigde installatietijd in verband met de kosten. Op de nauwkeurigheid van de analysemethode mag ingeleverd worden, wat wellicht ook tot verruiming van de inzet van meetmethoden kan leiden. Nieuwe protocollen dienen door middel van variantie-analyse te worden getoetst op optimale inzet van middelen voor een gewenste nauwkeurigheid. Het aantal op te nemen metingen van variabelen kan gezien de wisselende relaties met de emissie ook worden gereduceerd, tenzij men diepte analyses wil uitvoeren. Een duidelijke keuze voor het doel van de metingen, bijvoorbeeld bepaling van een emissiefactor voor een bepaalde stal en diercategorie of vaststelling van de invloed van processen op de emissie kan met name voor de bepaling van de emissiefactor de kosten aanzienlijk verlagen.

De conclusie, dat jaarrond metingen de voorkeur hebben boven metingen gedurende bepaalde perioden en de wisselende verbanden tussen meteorologische variabelen doen de vraag rijzen of het gehanteerde protocol in het verleden geschikt was om deze invloeden te kwantificeren, of dat deze verbanden door autocorrelatie juist minder duidelijk zijn geworden. In extreme situaties (bijvoorbeeld bij hoge temperaturen) kwamen deze verbanden het sterkst naar voren. Het gebruik van een klassen indeling voor meteorologische omstandigheden bij het uitvoeren van een meetprotocol zou een hulpmiddel kunnen zijn om een goede dekking van de wisselende omstandigheden te krijgen, die wellicht tot een nauwkeuriger gemiddelde leidt dan een random monsternemingsprotocol bij het voorgestelde geringe aantal metingen. Zeker voor de uitloop zullen de meteorologische factoren nog een sterkere invloed op de emissie kunnen hebben dan voor de stal. Om deze reden wordt een voorstel voor een klassenindeling voor meteorologische omstandigheden nader uitgewerkt. Een uitspraak of het gebruik van een klassenindeling beter of slechter werkt dan random sampling kan zonder toetsing niet worden gedaan.

5.6 Enkele voorbeelden van een meetstrategie.

Wanneer we de resultaten van de paragrafen over **Ontwikkelingen op het terrein van milieu- en meetdoelstellingen** en **Inzicht in de rol van omgevingsfactoren** beschouwen en combineren met de gepresenteerde **Statistische overwegingen**, wordt duidelijk dat in de toekomst moet worden gekeken naar integrale emissies, dus stallen plus uitloop plus oppervlakte emissies voor zowel ammoniak als verzurende stoffen en broeikasgasemissies. Door de grotere variatie van emissies tussen bedrijven dan binnen een bedrijf is het voor het verkrijgen van een representatief beeld zinvoller op meer plaatsen kort te meten dan langdurig op één plaats te meten. De laatste metingen kunnen overigens nog steeds zeer nuttig zijn voor procesonderzoek, doch zijn minder optimaal voor emissieonderzoek.

Voor het ontwerp van een meetstrategie maken we daarbij dankbaar gebruik van nieuwe ontwikkelingen op het gebied van de meettechnologie, zoals beschreven in de paragraaf **Ontwikkeling op het gebied van de meetmethoden**.

Als voorbeeld worden drie meetstrategieën uitgewerkt voor drie verschillende bronconfiguraties namelijk:

1. Standaard type stallen
2. Oppervlaktebronnen
3. Stallen met uitloop

De voorbeelden van meetstrategieën zijn beperkt tot de bepaling van emissies van individuele bedrijven.

5.6.1 Meetstrategie voor emissies van standaard type stallen

In een zeer grove indeling van staltypen zijn deze in de hoofdcategorieën mechanisch geventileerd en natuurlijk geventileerd te onderscheiden. Daarnaast zijn er twee principiële verschillende manieren om de emissie van de stallen te bepalen; de interne bepaling via bepaling van ventilatiedebiet en concentratie in de ruimte of afgas kanalen, en de externe bepaling door middel van pluimmeting of fluxraammeting. De meest veelbelovende aanpak van de emissiebepaling voor de onderscheiden situaties wordt hier gepresenteerd.

5.6.1.1 Mechanisch geventileerde stal met interne emissiebepaling

- a) De gebruikelijke (IMAG) methode van debiet bepaling in alle afgaskanalen met een meetventilator gekoppeld aan concentratiemeting met een converter en NO_x monitor voldoet goed en heeft veel inzicht geleverd in de processen, die het niveau van de emissie bepalen. Nadelen van deze aanpak zijn de omvangrijke installatie werkzaamheden. Indien eenmaal geïnstalleerd, zijn de bedrijfskosten vrij gering.
- b) Modificaties op deze methode zijn mogelijk. Voor debiet bepaling is er geen snel en goed alternatief aanwezig. Voor snelle monsterneming zijn impingers, denuders en passieve monsternemers een alternatief. Analyse geschiedt dan offline in het laboratorium. De alternatieven zijn minder aantrekkelijk als de installatie van meetventilatoren al veel tijd vergt en ook gemakkelijk de infrastructuur voor de converter methode meegenomen kan worden.
- c) Wanneer tegelijkertijd ammoniak en broeikasgassen moeten worden bemeaten is het gewenst de toepasbaarheid van een denuder, voorgeschakeld aan een monstercanister, te onderzoeken. De canister zorgt voor aanzuiging door de denuder waarbij de ammoniak uit de doorstromende lucht wordt “gestript”. De lucht zonder ammoniak wordt in de canister opgevangen en kan later op een GC worden geanalyseerd. Op deze wijze worden wand- en houdbaarheidspro-

blemen voor ammoniak voorkomen en kunnen meer conservatieve gassen in de canister worden verzameld.

- d) Een geheel nieuw alternatief is het gebruik van fluxbuisjes. In hoofdstuk 4 is reeds beschreven dat met deze methode de doorgestroomde massa geschat kan worden, doordat de buisjes een flux bepalen die daarmee evenredig is. De evenredigheidsfactor volgt uit de verhouding tussen de luchtstroomsnelheid langs de buisjes (in het afgaskanaal) en door de buisjes. Deze factor is eenvoudig uit windtunnelproeven te bepalen. Een groot voordeel van de methode is dat deze in principe zo eenvoudig is dat de veehouder de buisjes toegestuurd kan krijgen en bij geschikte wijze van ophanging, de buisjes zelf kan verwisselen. Behalve reductie van de kosten levert dat ook minder zoosanitaire risico's op. Het zal duidelijk zijn dat de methode voor ammoniak in de toekomst zeer veelbelovend is. Voor broeikasgassen moet helaas worden geconstateerd dat deze methode voor CO₂ wel te ontwikkelen zou zijn, doch dat voor methaan en N₂O geen geschikte absorptiemiddelen bekend zijn.

5.6.1.2 Mechanisch geventileerde stal met externe emissiebepaling

Gezien de eenvoudige mogelijkheden van interne emissiebepaling zijn geen externe methoden gebruikelijk. Dit wil niet zeggen dat deze niet mogelijk zijn. Een nadeel van alle externe bepalingen is, dat de concentraties in de emissiepluim snel ten onder gaan in de achtergrondconcentratie (behalve voor ammoniak). Een ander probleem bij externe bepaling is, dat voldoende afstand tot de bron worden gehouden om meting in de leiwervel van een gebouw (en daarmee meting in recirculerende lucht) te voorkomen.

- a) De fluxraam- en pluim methode met vaste meetpunten op masten zijn in principe mogelijk, doch erg arbeidsintensief. Voordeel is dat ook allerlei emissies uit lekken en verliezen net buiten de stal meegenomen worden. Deze blijven met de interne methoden onzichtbaar.
- b) Apart vermeldenswaard is de methode van pluimmeting op één hoogte met een snelle ammonia NH₃ meting of CH₄ en N₂O meting met TDLAS (ECN). Wanneer het lachgas als tracer in de stal wordt verspreid en de stal via de ventilatiekanalen verlaat kan uit de bekende bronsterkte en de gemeten concentratie de verdunningsfactor voor elke plaats in de pluim worden bepaald. Door de gemeten concentraties en de verdunningsfactoren over de hele pluimdoorsnede te integreren kan de bronsterkte voor de andere gassen worden berekend.
- c) Voor ammoniak kan ook buiten de stal van fluxbuisjes gebruik worden gemaakt. Voordeel van deze methode is, dat deze geen aanvullende instrumentatie vergt voor de fluxbepaling. De fluxbuisjes worden in kruisopstelling gebruikt voor profielmetingen in een aantal masten. Door integratie van de flux in breedte en hoogte wordt de emissie verkregen. Het is dus een fluxraammethode

, die behalve de meteo mast geen elektra behoeft en met lichte samplers op oppompbare masten snel is uit te voeren.

- d) Een tweede passieve methode bestaat uit de combinatie van Willemsbadges met anemometers. Op één plaats wordt een mast geplaatst voorzien van badges en windsnelheidsmeters. Bij voldoende afstand tot de bron kan worden uitgegaan van een homogeen stromingsveld en kan met windsnelheidsmetingen op één mast worden volstaan. De andere masten worden alleen van Willemsbadges voorzien. Door integratie van de flux in breedte en hoogte wordt de emissie verkregen. Het is net als de vorige methode een fluxraammethode, die behalve de meteo mast geen elektra behoeft en met lichte samplers op oppompbare masten snel is uit te voeren. Beide WUR-methoden (c en d) wordt dit voorjaar bij IMAG getest.

5.6.1.3 Natuurlijk geventileerde stal met interne emissiebepaling

De bepaling van het ventilatiedebiet in natuurlijk geventileerde stallen is moeilijk en wordt meestal uitgevoerd door een tracer in de stal te brengen en deze goed te mengen. De snelheid van toename van de concentratie in de stal, de snelheid van afname van de concentratie na sluiting van de tracer emissie of de evenwichtsconcentratie bij continue tracer emissie kunnen worden gebruikt om het ventilatiedebiet te schatten.

- a) De gebruikelijke (IMAG) methode voor emissiebepaling aan natuurlijk geventileerde stallen bestaat uit het aanbrengen en de tracergas emissieleiding laag bij de grond (daar vindt de ammoniakemissie plaats en dan is er tijd voor opmenging in de stal) en het verzamelen van stallucht in een leiding dicht bij de nok van de stal. Door analyse van de tracerconcentratie en ammoniak met de converter-NO_x monitor methode of broeikasgassen met de GC is de emissie te bepalen. De methode is wederom goed automatiseerbaar en geschikt voor processtudies. De installatie kost echter veel werk.
- b) Als variant zou de interne bepaling in natuurlijk geventileerde stallen kunnen worden uitgevoerd door met een zak tracergas de tracer in de stal te emitteren en deze meteen met een ventilator te mengen. Vervolgens wordt de “rate of decay” methode gebruikt. Monsters kunnen worden verzameld als mengmonsters door gebruik te maken van gascilinders met voorgeschakelde ammoniakdender. Metingen zijn zo snel en met weinig middelen uitvoerbaar.

5.6.1.4 Natuurlijk geventileerde stal met externe emissiebepaling

Voor externe meting zijn er in feite geen grote verschillen tussen natuurlijk geventileerde en mechanisch geventileerde stallen. De methoden genoemd onder 5.6.1.2 kunnen ook in dit geval worden toegepast.

5.6.2 Meetstrategie voor emissies van oppervlaktebronnen

Voor de meting van emissies van oppervlaktebronnen (op bedrijfsniveau) zijn een groot aantal methoden beschikbaar (zie hoofdstuk 4.3). Ook in dit geval is het zinvol een onderscheid te maken naar lagere metingen op één plek (processtudie) en een snelle scan op meer plaatsen.

Op basis van heterogeniteit van de bodem, neerslag, meteorologie en mestgift mag ook hier grote variatie in emissie worden verwacht. Bijkomend probleem is de onregelmatige afname van emissies na een mestgift in de tijd, omdat dit sterk van de fysische bodemgesteldheid, de biologische bodemgesteldheid en de meteorologie afhangt. Procesmatige onderbouwing van een bemonsteringsschema is nog niet mogelijk zodat toch langer op een bepaalde plaats dient te worden gemeten.

5.6.2.1 Langduriger metingen

- a) Wanneer we processen willen bestuderen of langdurig willen meten zonder de meetplaats via de metingen te beïnvloeden (bijvoorbeeld in verband met langzame afname van emissies in de tijd) is gradiëntmeting feitelijk de meest geschikte methode. De analysemethoden kunnen robuust zijn (monitoren, GC, Amanda). De eisen aan de homogeniteit van het te bemeten perceel zijn gematigd.
- b) De eddy-correlatiemethode stelt hogere eisen aan de uitgestrektheid van de aangepaste grenslaag, omdat in verband met demping van wervels niet laag kan worden gemeten zonder de wervels te missen die hoofdzakelijk aan het transport bijdragen. Daarnaast is de apparatuur minder robuust. De huidige Sonische Anemometers en de LICOR CO₂ sensor zijn overigens op het Meteoveld Haarweg, Wageningen al semi-continu in gebruik. De TDLAS (ECN) kan goed worden ingezet voor vergelijkende metingen (bijvoorbeeld als referentie), maar vergt te veel investeringen en menskracht voor brede toepassing. Voor andere gassen dan CO₂, CH₄ en N₂O kan het gebruik van de PTR-MS een optie zijn, met mogelijk dezelfde beperkingen als de TDLAS.
- c) De inzet van relaxed eddy-accumulatiemethoden is nog onvoldoende geëxploreerd. Voor broeikasgasemissies is deze methode door de inertie van de gassen in principe mogelijk. Voor ammoniak zou een voorziening moeten worden getroffen om dit gas meteen irreversibel vast te leggen. In vergelijking met de gradiëntmethode voegt de eddy-accumulatiemethode voor ammoniak en broeikasgassen niet veel toe en is dan op grond van kosten en techniek minder aantrekkelijk. De sterke kant van deze methode is echter dat deze bruikbaar is voor conservatieve gassen (NMHC's, Pesticiden etc.) waarvoor de analysemethoden te traag zijn om gradiënt-, laat staan eddy-correlatiemeting toe te passen.

5.6.2.2 Kort durende metingen

Voor een snelle scan langs een oppervlaktebron kunnen onder andere de onder 5.6.1.2 genoemde methoden worden ingezet.

- a) De snelle pluim methode (ECN) is in principe toepasbaar, mits van een tracer gebruik wordt gemaakt om de dispersie te schatten. Deze tracer dient uit een lijnvormige bron (of array van puntbronnen) loodrecht op de richting van de pluimmeting plaats te vinden. Op deze wijze wordt een beeld van de zijdelings spreiding (pluimbreedte) en van de geïntegreerde verspreiding in de hoogte over de diepte van het veld verkregen. Dit laatste is nodig omdat slechts op één hoogte en meestal dichtbij het veld wordt gemeten.
- b) De WUR-methode (IMAG) werkt met dwarswindse profielen en metingen in de hoogte zodat geen gebruik van tracers nodig is. Voor snelle ammoniakmetingen lijkt dit veelbelovend, voor metingen van gassen waarvoor geen passieve meetmethoden bestaan is deze methode echter niet bruikbaar. Dan moet worden teruggevallen op de arbeidsintensieve fluxraammethoden met actieve samplers of canister-denudermetingen. De laatste kunnen door hun geringe gewicht en afwezigheid van noodzaak van elektrische voorzieningen of pompen wellicht ook aan oppompbare masten worden bevestigd.
- c) De inzet van een snelle boxmethode (ECN) ook mogelijk. Voor het verkrijgen van een representatief beeld is een groot aantal metingen nodig, doch deze kunnen ook snel worden uitgevoerd.
- d) Een niet beproefde methode, welke mogelijkheden voor de toekomst zou kunnen bieden, zijn koppeling van warmtefluxmeting met een Scintillometer (= gebiedsgemiddelde, gekoppeld aan een temperatuurgradiëntmeting om een gebiedsgemiddelde uitwisselingscoëfficiënt te schatten. Deze uitwisselingscoëfficiënt kan dan worden gekoppeld aan een concentratiegradiënt, die ook gebiedsgemiddeld wordt bepaald met een DOAS of FTIR systeem. Op deze wijze kan een gebiedsgemiddelde flux worden geschat voor afstanden van honderden meters tot enkele kilometers.

5.6.3 Meetstrategie voor emissies van stallen met uitloop

Stallen met uitloop vormen een aparte categorie in de kwantificering van emissies. In principe zouden stalmetingen op de gebruikelijke wijze kunnen worden uitgevoerd. Met name omdat stallen met uitloop meestal mechanisch geventileerd zijn (varkens en kippen). De uitloopemissies zijn echter belangrijk (Naar ruwe schatting zo'n 20-30%) en moeilijk te kwantificeren, omdat deze in de onmiddellijke nabijheid van de stal plaatsvinden.

We hebben hier te maken met obstakelstromingen zodat de meeste geschetste technieken voor oppervlaktebronnen niet kunnen worden toegepast. De enige uitzondering hierop

vormt de snelle box methode. Door de heterogeniteit van het mesten rond de stal zal deze methode voor de vaststelling van de emissies buiten de stal met een grote monsterdichtheid moeten worden toegepast.

Een tweede mogelijkheid is gebruik te maken van een meetmethode buiten de stal, die geen tracers vraagt en zo weinig mogelijk last heeft van de inhomogeniteiten rond deze bronnen. De enige methode, die hieraan mogelijk kan voldoen is de WUR-fluxraammethode met fluxbuisjes. Dit geeft de noodzaak aan deze methode op korte termijn uit te testen en waar mogelijk te vervolmaken.

5.6.4 Conclusies

In de voorgaande paragrafen zijn een groot aantal mogelijkheden tot kwantificering van de emissies van traditionele stallen, oppervlakte bronnen en stallen met uitloop geschetst. Er is niet ingegaan op de te verwachten spreiding en het aantal metingen dat nodig is om een representatief beeld te verkrijgen.

Uit de gepresenteerde methoden kan een selectie worden gemaakt van de meest veelbelovende aanpak voor de toekomst, onder aanname dat er meer aandacht zal zijn voor kortduurende metingen op meer plaatsen, dan langdurige metingen op één plaats:

1. Mechanisch geventileerde stallen
 - a) Interne methode: Fluxbuismethode in afgaskanalen voor NH_3 .
Meetventilator met (denuder) canistermeting voor NH_3 en andere gassen
 - b) Externe methode: bij voorkeur niet gebruiken ten gunste van interne methode
2. Natuurlijk geventileerde stallen:
 - a) interne methode: Handmatige *rate of decay* methode met mengmonster
 - b) externe methode: Pluimmeting met TDLAS voor N_2O en CH_4 en mogelijk NH_3
WUR fluxraammethode voor NH_3
3. Oppervlakte emissies:
 - a) metingen van langere duur: Gradiëntmetingen
 - b) korte metingen: WUR fluxraammethode voor NH_3
ECN snelle pluim methode voor CH_4 en N_2O
4. Stallen met uitloop:
 - a) Interne methode voor mechanisch geventileerde stal in combinatie met snelle box methode voor de uitloop
 - b) Externe methode: WUR fluxraammethode voor NH_3

5.7 Literatuur

- Akkermans, W. en Goedhart, P.W. 2001. Meetprotocollen ammoniakemissie. Leghennen: analyse van gegevens en simulatie resultaten. *Interne mededeling*.
- Beoordelingsrichtlijn. 1996. Beoordelingsrichtlijn in het kader van Groen Label stallen, uitgave maart 1996. Publicatie van de Ministeries van Volksgezondheid, Ruimtelijke Ordening en Milieugeheer en Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Den Haag.
- Goedhart, P.W. 1998a. Meetprotocollen ammoniakemissie. Opmerkingen bij de gegevens van guste en dragende zeugen. *Interne mededeling*.
- Goedhart, P.W. 1998b. Meetprotocollen ammoniakemissie. Relatie tussen emissie en temperatuur voor de gegevens van guste en dragende zeugen. *Interne mededeling*.
- Goedhart, P.W. 1998c. Meetprotocollen ammoniakemissie. Grafische beschrijving van de gemiddelde dagtemperatuur "de Bilt" over de periode 1961-1997. *Interne mededeling*.
- Goedhart, P.W. 1999. Meetprotocollen ammoniakemissie. Nadere analyse van de Wangen dataset (zeugen) en vergelijking van enige meetprotocollen op basis van een lineair en een logistisch simulatiemodel. *Interne mededeling*.
- Goedhart, P.W. 2000. Meetprotocollen ammoniakemissie. Grafische beschrijving van de meteogegevens "de Bilt" over de periode 1961-1997. *Interne mededeling*.
- Hendriks, M.W.B. 1998. Meetprotocollen ammoniakemissie. Opmerkingen bij de gegevens van melkveestallen. *Interne mededeling*.
- Hendriks, M.W.B. 1999a. Meetprotocollen ammoniakemissie. Opmerkingen bij de gegevens van vleesvarkens. *Interne mededeling*.
- Hendriks, M.W.B. 1999b. Meetprotocollen ammoniakemissie. Vergelijken van meetprotocollen op basis van simulatiemodellen. *Interne mededeling*.
- Ogink, N.W.M. en Klarenbeek, J.V. 1997. Evaluation of a standard sampling method for determination of odour emission from animal housing systems and calibration of the Dutch pig odour unit into standardized odour units. In *Proceedings of the international Symposium "Ammonia and odour control from animal production facilities"*, pp. 231-238. Vinkeloord, 6-10 October 1997, The Netherlands.
- Ogink, N.W.M. en Mol, G. 2002. Uitwerking van een protocol voor het meten van de geurremissie uit stallocaties en stalsystemen in de veehouderij. *IMAG Nota P 2002-57*.

6 Conclusies

Sinds het uitkomen van het rapport "Meetmethoden NH₃ emissie uit stallen" in 1993 heeft de aandacht voor emissies vanuit de landbouw zich verbreed van ammoniak als potentieel verzurende en eutrofiërende stof tot broeikasgasemissies (CO₂, CH₄ en N₂O), geuremissies, aerosolen en enkele stoffen, die potentieel bij hoge concentraties gevaar opleveren voor mens en dier zoals H₂S en HCN. Ten aanzien van stalsystemen is er een trend naar steeds opener stalsystemen en systemen met uitloop, systemen waar bestaande meetprotocollen niet in voorzien. De gasuitwisseling tussen de atmosfeer en landbouwpercelen krijgt toenemende aandacht. Ten aanzien van mogelijke meetmethoden heeft de techniek niet stilgestaan. Op het terrein van de debietbepaling voor stallen zijn geen nieuwe benaderingen te melden. Belangrijke ontwikkelingen op het terrein van meetmethoden voor concentraties zijn, behalve verbetering van stabiliteit en detectiegrenzen van bestaande meettechnieken, de verdere ontwikkeling van passieve monsternemingstechnieken als buisjes, badges en fluxbuisjes en bemonstering met geëvacueerde cilinders, eventueel voorzien van voorgeschakelde denuder. Op het gebied van de absorptiemettechnieken (DOAS, FT-IR etc.) vormt de TDLAS in combinatie met een Whitecel een waardevolle aanvulling door de mogelijkheid snel te meten (pluimdetectie en eddy-correlatie voor CH₄ en N₂O). Hetzelfde geldt voor de NDIR meting (Licor 7500) voor CO₂ en H₂O. Binnen het geuronderzoek zijn de methoden door standaardisatie sterk verbeterd, doch blijft de vraag naar een relevante middelingstijd in relatie tot hinder bestaan. Halfgeleiders vormen een belofte voor de toekomst en zouden mogelijkheden kunnen bieden om de ondernemers zelf terugkoppeling te geven over invloed van management op emissies. De ontwikkelingen op het gebied van meetmethoden maken het voor de bepaling van oppervlakte emissies mogelijk massabalansmetingen en pluimtransectmetingen toe te passen. Daarmee komen tevens naast methoden voor continue meting, methoden voor campagne gewijze metingen beschikbaar.

Analyse van bestaande meetreeksen van stalemissies op de invloed van omgevingsvariabelen en bronnen van variatie tussen ogenschijnlijk gelijke bedrijven geeft aan, dat naast variatie bij hetzelfde bedrijf in de tijd de variatie tussen bedrijven zeer belangrijk is voor de bepaling van een emissiefactor. De analytische fout speelt een geringere rol. Voor de bepaling van emissiefactoren zijn gespreide metingen in de tijd bij meer bedrijven zinvoller dan continue metingen op een beperkt aantal bedrijven. Continue metingen zijn daarentegen weer zeer belangrijk voor processtudies. Voor het opstellen van een meetstrategie en meetprotocollen is het daarom van belang het doel van de metingen, de gewenste mate van detail en gewenste representativiteit in kaart te brengen en deze te leggen tegen de beschikbare meetmethoden en de kosten van die methoden.

Lijst van gebruikte symbolen

A	= Doorsnede/oppervlak (m^2)
C_i	= Concentratie van component i ($\mu g \cdot m^{-3}$)
$C_{v,i}$	= Mengverhouding van component i ($ppm/kg \cdot kg^{-1}/m^3 \cdot m^{-3}$)
C_p	= Pitot coëfficiënt (-)
D	= Kanaal diameter (m)
$D_{dif,i}$	= Diffusie coëfficiënt van component i in lucht ($m^2 \cdot s^{-1}$)
E	= Energie (W)
F	= Flux ($kg \cdot s^{-1}$)
F_d	= Fluxdichtheid ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
G	= Bodemwarmtestroom ($W \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
H	= voelbare warmtestroom ($W \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
Int	= Integratie oppervlak ($mV \cdot s$)
K	= turbulente uitwisselingscoëfficiënt ($m^2 \cdot s^{-1}$)
K_s	= samplerconstante (-)
L	= Monin Obukhov lengte (m)
M_i	= Molecuulmassa van stof i ($kg \cdot kmol^{-1}$)
N	= Totaal aantal (-)
N_{eu}	= Euler getal (-)
O	= Oppervlak (m^2)
P	= Druk (Bar, mBar of hPa)
Q	= Emissie ($kg \cdot s^{-1}$)
R_n	= netto straling ($W \cdot m^{-2}$)
T	= Temperatuur (K)
V	= Volume (m^3)
a	= constante (in eddy-accumulatiemetingen)
$a_{1,2,etc}$	= constanten (-)
b	= breedte (m)
c_{vl}	= correctiefactor voor vleugelrad anemometer in kanaal (-)
c_p	= soortelijke warmte bij constante druk ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
d	= ventilatiedebiet ($m^3 \cdot s^{-1}$)
d_{meetf}	= diameter meetflensopening (m)
e	= dampspanning van waterdamp (hPa)
f	= frequentie ($Hz = s^{-1}$)
f_{dif}	= diffusieverlies ($kg \cdot s^{-1}$)
f_v	= ventilatiedebiet ($kg \cdot s^{-1}$)
h	= hoogte (m)
k	= von Karman constante (meestal 0,4) (-)
$k_{1,2,etc}$	= constanten (-)
l	= lengte (m)
m	= openingsverhouding d/D in meetflens (-)
n	= aantal (-)
p	= constante (-) (in geleidbaarheidmeting)
q	= massa (kg)
s	= constante (-) (in geleidbaarheidmeting)

t	= tijd (s)
u	= lucht (wind) snelheid (m.s^{-1})
u*	= wrijvingsnelheid (m.s^{-1})
v	= stroomsnelheid lucht (m.s^{-1})
x	= afstand in richting van gemiddelde windrichting (m)
y	= afstand horizontaal loodrecht op de gemiddelde windrichting (m)
z	= afstand vertikaal loodrecht op de gemiddelde windrichting (m)
z ₀	= ruwheidslengte (m)
z _i	= hoogte van de menglaag (m)
	= hoek in graden (°)
α _m	= doorstroomgetal (meetflens) (-)
	= Bowen verhouding (-)
β	= constante (in eddy-accumulatiemetingen)
ε	= expansie factor meetflens (-)
φ	= stabiliteitscorrectie (-)
ψ	= geïntegreerde stabiliteitscorrectie (-)
λ	= golflengte (cm/μm/nm)
	= verdampingswarmte van water ($\cong 2.5 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$)
ν	= kinematische viscositeit van lucht ($1,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$)
ν _λ	= golfgetal (cm^{-1})
θ	= potentiële temperatuur (°)
σ	= conductivity (Ω^{-1})
ρ	= massadichtheid (kg.m^{-3})

Subscripts

abs.	= absorptie
ad-	= adsorptie
b	= bedrijfsconditie
bi	= binnenlucht/stallucht
c	= concentratie
cv	= chemisch verval
dif	= diffusie
e	= vocht
ext	= extern (buitenlucht)
h	= warmte
i	= component I
in	= (concentratie) aan de ingang
m	= meetflens
n	= normale condities
prod	= productie
st	= statisch
uit	= (concentratie) aan de uitgang
w	= water(damp)
z	= hoogte (m)
0	= aanvangswaarde

Superscripts

- * = superscript bij wrijvingsnelheid
- ‘ = variatie op het gemiddelde
- = gemiddelde waarde
- = voor vochtige lucht
- = opwaarts
- ↓ = neerwaarts

Lijst van figuren

Figuur 4.1.1 Schema windtunnelopstelling	56
Figuur 4.1.2 De Elliot-druksensor (Elliot, 1972). Dimensies in cm	65
Figuur 4.1.3 Symbolische weergave van de vormen van warmtetransport	88
Figuur 4.1.4 Richtingsafhankelijkheid van een vleugelrad anemometer	91
Figuur 4.2.1 Passieve diffunderende bemonsteringsapparaten voor het meten van ammoniak in lucht	101
Figuur 4.2.2 Palm tubes	102
Figuur 4.2.3 Het principe van het denuder systeem	104
Figuur 4.2.4 Schematische voorstelling van de roterende, natte annulaire denuder voor het simultaan bemonsteren van verschillende gasvormige verontreinigingen (Keuken <i>et al.</i> , 1988)	109
Figuur 4.2.5 De thermische denuder voor de bepaling van ammoniak, gebaseerd op de adsorptie van NH ₃ aan een V ₂ O ₅ -gecoate denuder (Keuken <i>et al.</i> , 1989)	112
Figuur 4.2.6 Schema van de AiRRmonia	114
Figuur 4.2.7 Weergave van het continue AMANDA denuder systeem voor ammoniak metingen	115
Figuur 4.2.8 Foto van een continuous flow denuder. De afmeting van de aluminium doos zijn 60x39x32 cm	116
Figuur 4.2.9 Voorbeeld van een absorptiemeting	124
Figuur 4.2.10 De optische tafel van de Tuneable Diode Laser	125
Figuur 4.2.11 Experimentele FAS opzet	131
Figuur 4.2.12 Schema van een GC-CLD	137
Figuur 4.2.13 De structuur van een typische ammoniak sensor met een alumina substraat	144
Figuur 4.2.14 Overzicht van een meetsysteem voor de kalibratie van een ammoniak sensor	145
Figuur 4.2.15 Schematisch diagram van het apparaat dat werd gebruikt voor de metingen van de respons van de ammoniak sensor bij verschillende concentraties ammoniak en bij verschillende luchtvochtigheid	147
Figuur 4.3.1 Passieve flux sampler met druppelvormige inlaat	182
Figuur 4.3.2 Doorsneden door een Gauss-vormige verdeling naar Turner (1969)	205
Figuur 4.3.3 Doorsnede door een pluim, gemeten met een snelle meetmethode (diagram ECN)	207
Figuur 5.1.1 Meetstrategie als resultante van beleid, meetdoelstellingen, omgevingsfactoren en middelen	221

Lijst van tabellen

Tabel 2.1.1 Gemiddelde depositie van potentieel zuur en stikstof (Sliggers, 2001)	19
Tabel 2.2.1 Emissieplafonds en emissiedoelstellingen (Sliggers, 2001)	21
Tabel 2.3.1 Verdeling van de broeikasgasemissies uit de landbouw naar broncategorie (Mton CO ₂ -eq.)	22
Tabel 2.5.1 Belangrijkste ammoniakwet- en regelgeving, stand van zaken 22/2/02	24
Tabel 4.1.1 Enkele cijfers aangaande CO ₂ -bronnen in stalgebouwen. De niet op de dieren betrekking hebbende bronnen zijn indicatief	80
Tabel 4.2.1 Overzicht van meetmethoden en te meten gassen	95
Tabel 4.2.2 Stoffen die detecteerbaar zijn met behulp van UV-zichtbaar licht absorptie spectroscopie (DOAS) (Platt, 1994)	119
Tabel 4.2.3 Optimaal bereik van golfgetallen en interfererende stoffen voor het bepalen van de concentratie van broeikasgassen met behulp van infrarood detectie (Haus <i>et al.</i> , 1994)	123
Tabel 4.2.4 Detectielimieten bij het gebruik van TDLAS voor het meten van broeikasgassen (Schiff <i>et al.</i> , 1994)	127
Tabel 4.2.5 Detectielimieten voor diode laser gas sensoren, aangenomen een absorptie van 1e-5, 1Hz bandbreedte en een weglengte van 1 m	128
Tabel 4.2.6 Fotoakoestische detectielimieten voor broeikasgassen zoals verkregen met incoherente lichtbronnen en met laser bronnen	132
Tabel 4.2.7 Detectiegrenzen van gemeten gassen met een NDIR spectrofotometer	133
Tabel 4.2.8 Gaschromatografie: detectoren en detectiegrenzen voor enkele broeikasgassen (Berezkin en Drugov, 1991).	140
Tabel 4.2.9 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van de wijze van meten, bemonsteringsmethode en te meten veranderingen	152
Tabel 4.2.10 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van eigenschappen en te meten limieten en referenties	153
Tabel 4.2.10 Meetmethoden van gasvormige concentraties met opgave van eigenschappen en te meten limieten en referenties (vervolg)	154
Tabel 4.3.1 Overzicht van analytische methoden in relatie tot de bruikbaarheid in methoden ter bepaling van oppervlakte emissies en in relatie tot geschiktheid om aan de landbouw gerelateerde emissies van bepaalde gassen te meten	213
Tabel 5.2.1 Beleidsdoelstellingen voor het milieu	222
Tabel 5.2.2 Factoren die de meetdoelstellingen bepalen	223
Tabel 5.2.3 Keuze criteria voor meetinstrumenten	224
Tabel 5.2.4 Omgevingsfactoren die van invloed zijn op de meetstrategie	224

