

Wetenschappelijke instelling van de
Vlaamse Gemeenschap



Instituut voor Bosbouw
en Wildbeheer



MEETSTATION VOOR LUCHTVERONTREINIGING BRASSCHAAT JAARVERSLAG 2004

Monitoring van de gasvormige luchtverontreiniging in het
Level-II- proefvlak te Brasschaat

J. Neiryndck en P. Roskams



Augustus 2005

IBW Bb R 2005.008

Colofon

Johan Neiryndck, Peter Roskams
Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer
Wetenschappelijke Instelling van de Vlaamse Gemeenschap
Gaverstraat 4, 9500 Geraardsbergen
<http://www.ibw.vlaanderen.be>
e-mail: Johan.Neiryndck@inbo.be

wijze van citeren:

Johan Neiryndck, Peter Roskams, 2004.

MEETSTATION VOOR LUCHTVERONTREINIGING BRASSCHAAT. Monitoring van de gasvormige luchtverontreiniging in het Level-II- proefvlak te Brasschaat Jaarverslag 2004, augustus 2005.

Depotnummer:

D/2005/3241/152

Druk : Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Departement L.I.N. A.A.D. Afd. Logistiek –
Digitale Drukkerij

Trefwoorden: ammoniak, bladnathheid, concentraties, fluxen, ozon,

Inhoudstabel

1. Inleiding	1
2. Methodiek	2
2.1. Meetlocatie, -methodiek en -cyclus	2
2.2. Bepalingen depositiefluxen	4
2.2.1. Gradiëntmetingen.....	4
2.2.2. Datafiltering en rejectiecriteria.....	5
2.2.3. Bepaling van de kroonweerstand (R_c) en de depositiesnelheid (v_d)	5
3. Concentratieniveaus	7
3.1. Verloop concentraties gasvormige componenten	7
3.2. Trend 1995-2000	10
3.3. Kritieke normen	11
4. Gradiëntmetingen	12
4.1. Gradiëntmetingen van SO_2	12
4.1.1. Fluxkarakteristieken 1997-2002.....	12
4.1.2. Kroonweerstand R_c	13
4.1.3. Tijdsreeks 1996-2004.....	14
4.2. Gradiëntmetingen van O_3	16
4.2.1. Fluxkarakteristieken 1997-2002	16
4.2.2. Kroonweerstand R_c	19
4.2.3. Tijdsreeksen fluxen 1996-2004	20
4.3. Gradiëntmetingen van NH_3	22
4.3.1. Fluxkarakteristieken 1999-2001.....	22
4.3.2. Kroonweerstand R_c	24
5. Conclusies	26
5.1. Concentraties.....	26
5.2. Fluxen.....	26
6. Dankwoord	28
7. Literatuur	28
8. Annex	31

1. Inleiding

Sinds 1995 worden in het Meetstation in het Gewestbos “De Inslag” (Brasschaat) metingen verricht van gasvormige componenten en meteorologische variabelen boven en onder het kronendak van een Grove dennenbestand. Deze metingen leveren een interessante tijdsreeks op waaruit trends in chemische luchtkwaliteit en de invloed van weersomstandigheden op de concentraties van de gemeten pollutanten, kunnen afgeleid worden. De concentratieniveaus en hun afgeleide indexen worden vergeleken met internationale normen betreffende bescherming van biosystemen.

Naast luchtconcentraties zijn er ook gradiënten van de gassen beschikbaar die doorgerekend worden naar fluxen (NH_3 , SO_2 en O_3). Naast gradiëntmetingen, worden fluxen ook modelmatig verkregen (bv. NO en NO_2). Op die manier wordt verder inzicht verschaft in de droge depositie van zwavel, stikstof en ozon en de invloed van meteorologische factoren tot hun fluxgrootte. De fluxmetingen worden verricht in samenwerking met de UIA (universiteit van Antwerpen) die de sonische anemometer sinds 1996 op de toren beheert en instaat voor de bepaling van CO_2 -fluxen op de site. Door de wederzijdse aanlevering van data staan de UIA en IBW in een continue kruisbestuiving met mekaar.

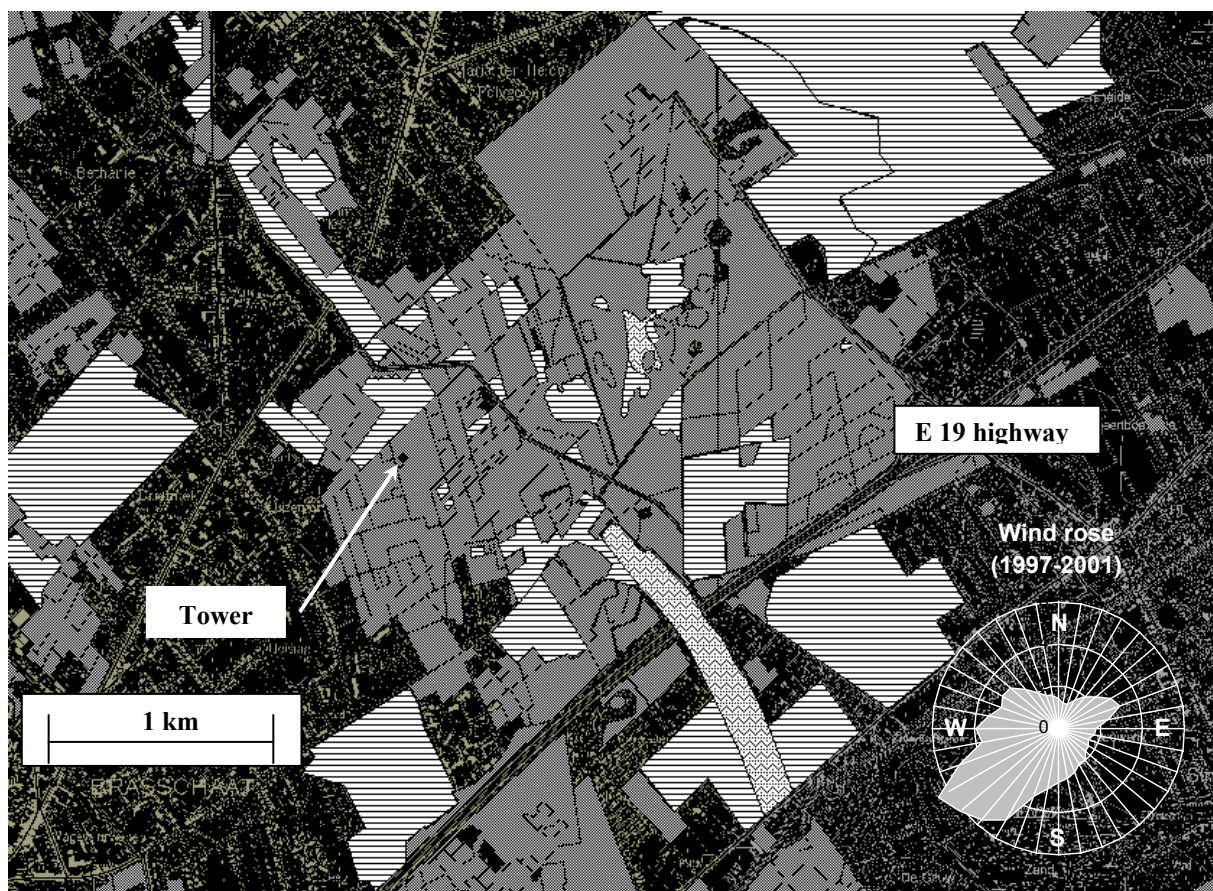
De monitoring van concentraties en fluxen in bosomgeving is vereist om het effect van brongerichte maatregelen op de concentratieniveaus en fluxen te evalueren. De Europese NEC richtlijn (2001/81/EG) voorziet ambitieuze emissieplafonds voor SO_2 , NO_x , VOC en NH_3 die tegen 2010 moeten gehaald worden. Deze plafonds worden in het MINA-plan 2 doorgerekend naar depositiedoelstellingen op middellangetermijn (MLTD; 2010). Het MINA-plan 3 omvat ook een langetermijndoelstelling (LTD) die tegen 2030 moeten gehaald worden. Het CAFE-programma (Clean Air for Europe) zal een nieuwe thematische strategie over luchtverontreiniging lanceren tegen midden 2005. De doelstellingen hebben o.a. betrekking tot verbetering van monitoring van de luchtkwaliteit door herziening van nationale emissieplafonds.

Onderhavig verslag biedt extra aandacht aan de geleverde inspanning rond de fluxmetingen die sinds 1996 beschikbaar zijn. Naast bespreking van de belangrijkste bronnen van variabiliteit van de fluxeigenschappen en de kroonweerstand die uitgeoefend wordt op een bepaald pollutant, wordt ook aandacht besteed aan de studie van tijdsreeks van fluxen, concentraties en kroonweerstand.

2. Methodiek

2.1. Meetlocatie, -methodiek en -cyclus

Het meetstation voor luchtverontreiniging is opgesteld in een wetenschappelijke zone rondom een permanent proefvlak voor de intensieve monitoring van bosecosystemen (bosbodemmeetnet) te Brasschaat, provincie Antwerpen ($51^{\circ}18'33''$ N, $4^{\circ}31'14''$ E). Het dennenbestand (*Pinus sylvestris* L) maakt deel uit van het 150 ha groot domeinbos 'De Inslag' en is aangeplant in 1929. Grote overgangen in vegetatie (bv bos-heide) treden in de sector van 20° tot 250° niet op in een straal van 800 m rond de meetlocatie (figuur 1). De omringende vegetatie bestaat naast Grove den ook uit loofhout. Deze beperking betreffende homogeniteit wordt gecompenseerd door het feit dat de bestandstypes ongeveer dezelfde bestandshoogte hebben.



Figuur 1: Situering meettoren in het domein "De Inslag" (grijs: bos, gearceerd: lage vegetatietype, zwart: bebouwing)

In 1995 bedroeg het stamtal van het dennenbestand $542 \text{ exemplaren ha}^{-1}$ en de gemiddelde boomhoogte 20.5 m (Cermak et al., 1998). In het najaar van 1999 werd een dunning uitgevoerd. Uit recente metingen (UIA, voorjaar 2001) blijkt dat het huidige stamtal gedaald is tot 376 ex ha^{-1} (met overeenstemmend grondvlak = $27.1 \text{ m}^2 \text{ ha}^{-1}$). De gemiddelde hoogte en dominante hoogte bedragen in 2001 resp. 21.0 en 23.5 m. In 2004 werd de inventaris van het level II proefvlak herhaald en werd opnieuw een gemiddelde hoogte van 21 m gemeten. De gemiddelde diepte van de kronen bedraagt 6.2 m.

De meetsite betreft een homogeen bestand met een geringe ondergroei van hoofdzakelijk Pijpestrootje (*Molinia caerulea* (L.) Moench) en mossen als Klauwtjesmos (*Hypnum cupressiforme* L.) en Gewoon haarmos (*Polytrichum commune* L.).

Het pollutieklimaat op de meetsite wordt bepaald door de aanwezigheid van diverse emissiebronnen. Bij westenwinden wordt SO₂ aangevoerd vanuit de petrochemische nijverheid gevestigd in het Antwerpse havengebied. Zuidelijke winden voeren NO_x aan afkomstig van verkeeremissie op de E19 (2 km ten Z van de meetlocatie). Er is onvermijdelijk ook NO_x-emissie afkomstig van gebouwenverwarming en verkeer in Brasschaat zelf. Vanuit het Noordoosten wordt ammoniak aangevoerd afkomstig van intensieve veeteeltkernen in de omgeving van Wuustwezel en Brecht. Deze zijn ongeveer 10 km van de meetlocatie verwijderd. Daarenboven moet erop gewezen worden dat er ook mest uitgereden wordt in een kleinere straal rond de meetlocatie (figuur 1).

In 2004 werd met dezelfde monitoren gemeten als in 2000 (tabel 1). IJking van SO₂ en NO_x-monitoren gebeurt met ijkflessen (ijking bij IRCEL) waarmee om middernacht een span (piekconcentratie vanuit de ijkflessen) wordt getrokken. De ijsing van de ozonmonitor gebeurde met een interne ozongenerator.

Daarnaast werden de monitoren van SO₂ en NO_x zesmaal per jaar getest door de VMM-ijkbank. De ozonmonitor werd jaarlijks in het BIM afgeleverd voor controle en ijsing aan de primaire ozonstandaard.

Tabel 1: Monitoren voor de bepaling van de luchtconcentraties van gasvormige pollutanten.

Polluent	Merk	Type	Meetprincipe
SO ₂	This	43 C	UV-fluorescentie
O ₃	This	49 C	UV-fotometrie
NO, NO ₂	Ecophysics	CLD 700 AL	Chemieluminescentie
NH ₃	ECN	AMANDA	Conductiviteit

Voor NH₃ werd verder gewerkt met de AMANDA (Wyers et al., 1993) waarbij ammoniak aanwezig in de aangezogen luchtstalen doorheen de absorptieoplossing van de denuder diffundeert en vervolgens naar de detector getransporteerd wordt. Er werden net zoals in 2001 slechts 2 meethoogtes (23 en 39 m) aangehouden. Op advies van Otjes R (ECN, Nederland) werden een aantal aanpassingen aangebracht om het aantal verstoppingen en de mogelijke opname van aërosolen in de denuders te verhinderen. Aanpassingen hebben betrekking tot:

- ontdebellen peristaltische pomp binnen detector;
- beperken air flow tot 24 l min⁻¹;
- betere en constante verwarming binnen de detectorkist;
- verwijderen datalogger uit de detectorkist (aparte eenheid);
- aanbrengen aërosolgeleidende spacers in denuders.

In 2004 werden de ammoniakmetingen opnieuw beperkt tot proefdraaien als voorbereiding van nieuwe jaarrondmetingen. Het probleem van de verschillende liquid flows en de talrijke onderbrekingen door verzadiging van de teflonmembraan waren verholpen. In samenspraak met het deskundig personeel van het ECN wordt geopteerd om de vervanging van de datalogger te laten samenvallen met de plaatsing van een nieuwe detector. Deze garandeert een hogere mobiliteit van ammoniakmoleculen doorheen de membraan van de detector en een verhoogde meetprecisie.

2.2. Bepalingen depositiefluxen

2.2.1. Gradiëntmetingen

Uit voorgaande studies (Neiryck en Roskams, 2001; Overloop en Roskams, 1999) bleken ammoniak en ozon over de grootste gradiënten te beschikken. Gradiënten van SO₂ zijn kleiner en onderhevig aan een grotere meetfout. Om de depositieflux van bovenvermelde gassen (ozon in voorbeeld) te bepalen wordt teruggegrepen naar de gradiëntmethode (Dyer en Hicks, 1970; Duyzer et al., 1992):

$$F = K \frac{\partial[O_3]}{\partial z}$$

Waarbij K staat voor een turbulent diffusiecoëfficiënt (turbulente energie, uitgedrukt in m² s⁻¹). Bij de bepaling wordt uitgegaan dat K_s (substances) = K_m (momentum) = K_h (heat). Z staat voor hoogte.

$$K = \frac{k(z-d)u^*}{\phi}$$

De turbulente diffusiecoëfficiënt wordt bepaald uit de von Karman constante (k = 0.4), de nulvlaksverplaatsing d (d= 19.2 m, afgeleid uit windsnelheidsprofiel) en de wrijvingsnelheid u* (sonische anemometer). De sonische anemometer is sinds 1996 operationeel en wordt beheerd door de UIA. De referentiehoogte z is de geometrische hoogte over het meetinterval 23-39m ($\sqrt{z_1 z_2}$); d.i. 29.9 m. Voor O₃ en SO₂ zijn de aanzuigsondes op 24 en 40 meter geplaatst en bedraagt de geometrische hoogte 31 meter.

Gezien niet altijd in neutrale condities gemeten kan worden, worden voor stabiele (L > 0) en onstabiele atmosfeer (L < 0) empirische stabiliteitscorrecties ingevoerd. Deze dimensieloze fluxprofiel verbanden (ϕ) zijn voor trace gassen niet beschikbaar en worden berekend met formules voor warmtetransportfuncties (Dyer en Hicks, 1970) op basis van de veronderstelling dat transport van warmte en “trace gasses” gelijkaardig is (Duyzer et al., 1992):

$$\phi_h = \begin{cases} L \leq 0 \dots \dots \alpha^* \left(1 - 16 \frac{(z-d)}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \\ L > 0 \dots \dots \alpha + 5 \frac{(z-d)}{L} \end{cases}$$

De hoogteafhankelijke correctiefactor α wordt ingebracht om rekening te houden met de verhoogde diffusiviteiten in de “roughness sublayer” waarin de gradiënten gemeten worden (Bosveld., 1992). Deze factor kan bepaald worden uit gradiëntmetingen van temperatuur en directe fluxmetingen van warmte. Daar goede temperatuurgradiënten niet beschikbaar waren, wordt ϕ_m (momentum) uitgezet tegen z-d/L en de ϕ_m bij neutrale condities uit de grafiek afgeleid. L staat voor de Monin-Obukhov lengte en geeft informatie over de atmosferische stabiliteit (output van sonische anemometer). De afgeleide correctiefactor voor momentumtransport bedraagt 0.87 voor het interval 23-39 m.

De verticale ozongradiënt (in $\mu\text{g m}^{-4}$) wordt gemeten tussen niveau 24 (z_1) en 40 m (z_3) en wordt benaderd als:

$$\frac{\partial O_3}{\partial z} = (O_3 \text{ niveau } 40 - O_3 \text{ niveau } 24) / \bar{z} \ln(z_3 / z_1)$$

met:

$$\bar{z} = \sqrt{z_3 z_1}$$

2.2.2. Datafiltering en rejectiecriteria

Vooraleer de aërodynamische gradiënt theorie toe te passen, moeten de data voldoen aan enkele criteria:

- stationariteit: $(z/c) * (dc/dt) < 0.01$ (c: concentratie pollutant);
- maximaal mogelijke turbulente depositiesnelheid: $< v_{d\max}$ (= $1/R_a$; inverse aërodynamische weerstand) voor SO_2 en O_3 , voor $\text{NH}_3 < 2 * v_{d\max}$;
- uitsluiten advectie: $u^* > 0.1 \text{ m s}^{-1}$;
- concentratie $> 2 \mu\text{g m}^{-3}$ (O_3, SO_2), $> 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ (NH_3).

Beperkingen m.b.t. vereiste fetch (overstromingslengte in opwaartse windrichting) werden niet in rekening gebracht en verondersteld verholpen te zijn door verwijdering van lage wrijvingsnelheden.

2.2.3. Bepaling van de kroonweerstand (R_c) en de depositiesnelheid (v_d)

De fluxs van een gas wordt gedefinieerd als:

$$F = -v_d(z)c(z)$$

Deze fluxs is unidirectioneel en houdt geen rekening met een mogelijke emissie van het desbetreffende gas. Dergelijke emissie treedt op als de omgevingsconcentratie c hoger ligt dan het compensatiepunt van de vegetatie: c_p . Neerwaartse fluxs (depositie) wordt bij conventie als een negatieve waarde weergegeven.

De depositiesnelheid v_d wordt berekend voor de referentiehoogte van 40 m en wordt geschat als een inverse van drie weerstanden:

$$V_d(z) = \frac{1}{R_a(z-d) + R_b + R_c}$$

Voor de berekening van de weerstanden wordt uitgegaan van de hypothese dat het transport van een gas doorheen de constante fluxlaag dezelfde is als die van warmte (Hicks et al., 1987).

De aërodynamische weerstand (R_a ; weerstand die ondervonden tijdens transport door de turbulente laag) werden berekend volgens Garland (1978).

$$R_a(z-d) = \frac{1}{k u^*} \left[\ln \left[\frac{z-d}{z_0} \right] - \Psi_h \left(\frac{z-d}{L} \right) + \Psi_h \left(\frac{z_0}{L} \right) \right]$$

Daarbij worden de atmosferische stabiliteitscorrecties gebruikt als voor warmte (zie gradiëntmethode) zoals weergegeven in Beljaars en Holtslag (1990). De ruwheidslengte bedroeg 1.4 m.

De laminaire grenslaagweerstand (R_b) wordt geassocieerd met het transport door de quasi-laminaire grenslaag die in contact is met de vegetatieoppervlakte en wordt door Hicks et al. (1988) gedefinieerd als:

$$R_b = \frac{2}{k u^*} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3}$$

Waarbij Sc en Pr respectievelijk het Schmidt en Prandtl nummer voorstellen en pollutantafhankelijk zijn.

De kroonweerstand R_c wordt afgeleid uit de kennis van R_a en R_b . Gezien de aanwezigheid van negatieve fluxen (opwaartse fluxen) worden enkele depositie-episodes in rekening gebracht:

$$R_c = \frac{1}{v_d} - R_a - R_b$$

In de meest eenvoudige vorm wordt de kroonweerstand (R_c) weergegeven als een parallel netwerk van een stomataire en niet-stomataire weerstand (resp. R_s en R_{ns}). De niet-stomataire weerstand wordt bij kennis van de stomataire weerstand als residuele waarde afgeleid.

De kroonweerstand worden berekend voor verschillende vochtstaten van de kroon. De macroscopische vochtigheid is een grove inschatting van de natheid van het kronendak en wordt bepaald met metingen verricht door een bladnatheidsensor (LW) en de pluviometer (aanwezigheid van neerslag). Er worden 4 vochtcategorieën onderscheiden:

- geen neerslag
 - *Droog* (dry): $LW = 0$
 - *Halfbevochtigd* (wet): $0 < LW < 1$
 - *Waterverzadigd* (watersaturated): $LW = 1$
- Regen (rainy): - *neerslag*

In de eerste twee gevallen is stomatale opname (gedeeltelijk) nog mogelijk. Bij de laatste twee zijn stomata bedekt door een waterfilm.

De neerslagmetingen zijn begonnen in 1995 terwijl de metingen van de bladnatheid beschikbaar zijn vanaf 1997. Bij de bespreking van de fluxkarakteristieken werd het meetjaar 1996 daarom buiten beschouwing gelaten. De beschikbare meetmaanden van 1996 werden wel in de tijdsreeksanalyse betrokken.

3. Concentratieniveaus

3.1. Verloop concentraties gasvormige componenten

Het verloop van de concentraties is duidelijk seizoensgebonden. Voor SO₂ en NO_x worden de hoogste maandgemiddelden tijdens de winterperiode (januari t.e.m. maart en november t.e.m. december) opgetekend (Tabel 2). Dit heeft te maken met de lagere oxidatiecapaciteit van de atmosfeer en de hogere emissies door o.a. gebouwverwarming, elektriciteitscentrales tijdens de winterperiode. In december wordt het hoogste maandgemiddelde voor SO₂ (17.9 µg m⁻³) en tevens het hoogste daggemiddelde (48.3 µg m⁻³) gemeten.

Voor NO en NO₂ wordt het hoogste maandgemiddelde in respectievelijk december (43.1 µg m⁻³) en januari (49.0 µg m⁻³) opgetekend. De hoogste dagwaarden voor NO en NO₂ (resp. 171.3 en 115.1 µg m⁻³) vallen in dezelfde meetmaanden. Ook in de voorzomer worden nog hoge NO₂ concentraties gemeten.

De hoogste maandgemiddelden van ozon worden genoteerd in de periode van maart t.e.m. september. Ozon heeft haar hoogste maandgemiddelde concentraties in juni en augustus (resp. 59.0 en 56.9 µg m⁻³). In deze maanden lopen de maximale daggemiddelden op tot resp. 102.7 en 98.5 µg m⁻³.

Tabel 2: Maandgemiddelde concentraties in µg m⁻³, berekend uit daggemiddelden. Gearceerde waarden liggen boven jaargemiddelde concentraties.

	Jan	Feb	maa	apr	mei	Jun	Jul	Aug	sep	okt	nov	dec
SO ₂												
Gem	14.5	11.9	12.3	8.5	11.4	10.6	11.2	6.7	12.7	11.2	13.3	17.9
Max	18.7	31.6	43.9	15.0	26.1	25.8	18.6	14.3	37.1	22.5	28.9	48.3
O ₃												
Gem	29.4	18.8	44.1	61.5	57.7	52.7	59.0	56.9	47.3	29.6	20.6	11.6
Max	47.9	78.5	76.9	82.5	85.0	84.8	102.7	98.5	75.6	57.3	66.5	51.9
NO												
Gem	14.4	10.2	7.8	2.4	4.4	4.1	3.9	2.7	5.0	7.8	20.8	43.1
Max	103.5	45.2	42.6	10.6	19.7	15.9	11.1	7.1	33.9	38.8	94.7	171.3
NO ₂												
Gem	49.0	40.3	38.6	30.7	31.3	31.0	24.5	22.2	25.4	31.0	38.8	43.6
Max	115.1	70.0	79.0	50.5	60.6	50.5	35.9	31.2	40.1	52.9	64.5	79.5

In april en augustus worden de laagste maandgemiddelden voor zowel NO_x als SO₂ geregistreerd. Uit tabel 3 blijkt dat deze maanden gekarakteriseerd worden door een lagere frequentie van ZW luchtstromingen die verantwoordelijk zijn voor een sterke aanvoer van NO_x en SO₂. Het omgekeerde geldt voor de maanden december en januari waar de dominantie van deze winden samen met het optreden van temperatuursinversie leiden tot een versterkte aanwezigheid van deze pollutanten in de atmosfeer.

Tabel 3: Windrichtingfrequenties (in %) per maand. Overheersende winden worden voor iedere maand gearceerd weergegeven.

Maand	Jan	Feb	Maa	April	Mei	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dec	Jaar
N	0.6	0.2	4.4	3.2	4.2	1.5	1.0	0.8	0.7	0.4	1.5	1.3	1.7
NNO	3.9	2.9	8.1	9.2	7.6	0.9	1.4	1.9	1.5	3.0	3.3	2.2	3.8
NO	1.4	1.6	7.7	5.4	5.3	0.6	1.9	6.8	7.6	3.9	5.8	3.8	4.4
ONO	1.3	0.1	5.3	6.0	2.5	0.4	7.1	4.8	6.5	3.4	6.0	4.2	4.0
O	1.7	0.0	3.0	5.9	0.9	0.5	4.5	0.9	1.8	4.0	5.1	4.3	2.7
OZO	0.9	0.0	5.4	5.3	2.1	0.5	3.9	0.5	3.2	4.6	2.8	2.6	2.7
ZO	2.1	0.1	5.1	6.3	1.6	3.0	4.9	1.4	2.8	9.6	3.7	2.5	3.6
ZZO	7.2	0.1	5.4	8.1	2.3	4.5	3.2	2.4	3.1	9.1	4.8	5.0	4.6
Z	8.1	0.0	3.5	8.8	5.5	7.5	2.9	3.4	4.6	11.8	4.7	11.9	6.1
ZZW	13.5	3.4	6.4	7.9	7.5	6.8	3.6	7.1	8.8	18.9	8.3	18.5	9.2
ZW	11.7	16.2	13.9	3.8	4.4	8.4	11.1	12.5	14.9	21.7	10.5	18.5	12.3
WZW	9.3	12.9	8.5	4.8	4.7	14.1	14.7	4.4	9.9	5.2	12.2	9.9	9.2
W	12.2	5.7	4.8	4.2	3.8	11.8	11.7	3.4	12.2	1.6	10.4	6.5	7.3
WNW	5.8	4.2	5.7	6.5	8.8	13.8	9.4	4.7	7.4	0.3	6.6	3.7	6.4
NW	3.1	4.2	3.4	3.3	11.4	10.7	7.7	5.2	6.9	1.0	6.4	2.4	5.5
NNW	1.8	1.9	3.4	4.7	16.9	9.2	4.9	1.5	2.3	1.1	6.0	1.8	4.7
Niet beschikbaar	0.0	0.0	0.0	6.4	0.0	6.8	6.4	0.0	0.1	0.3	0.0	6.9	2.2

Vooraf het hoge maximale daggemiddelde van NO₂ (115 µg m⁻³) is opvallend (Tabel 4). Sinds de start van de metingen werd voor NO₂ nooit hogere waarden gemeten. Voor NO₂ werd het dagmaximum opgetekend in januari 2004 eerder bijna geëvenaard door daggemiddelde maxima gemeten in januari 1997 (98 µg m⁻³) en januari 1998 (106 µg m⁻³).

De percentielverdeling van de daggemiddelde ozonconcentraties in 2004 is gelijklopend met die van 1997 en 1998. Dit is te wijten aan de mindere zomer van 2004.

Voor SO₂ worden hogere percentielen gemeten t.o.v. 2001, 2002 en 2003. De percentielverdeling vertoont sterke gelijkenissen met die van 2000 (Neirynek en Roskams, 2001).

Tabel 4: Percentielverdeling van de daggemiddelden in µg m⁻³.

	P10	P30	P50	P60	P70	P80	P90	P95	P98	max	Gem
SO ₂	4.4	7.2	10.5	12.1	13.8	16.6	21.5	26.1	31.6	48.3	12.1
O ₃	2.5	25.8	40.6	46.2	52.6	62.2	73.7	81.2	88.1	102.7	39.8
NO	0.4	1.4	3.0	4.2	7.4	14.0	35.6	50.4	84.0	171.3	11.3
NO ₂	19.1	25.2	31.4	35.9	40.0	44.3	50.8	57.7	66.8	115.1	33.9

Wanneer de percentielverdeling van de halfuurswaarden (Tabel 5) vergeleken wordt met die van vorige meetjaren (Neirynek en Roskams, 2003), wordt vastgesteld dat de percentielen voor SO₂ in alle klassen terug toegenomen zijn.

De verdeling van de halfuurswaarden voor NO_x ligt in de lijn van die van 2003. Voor ozon wordt voor alle percentielen een daling t.o.v. vorige meetjaren genoteerd.

Tabel 5: percentielverdeling van de halfuurswaarden in µg m⁻³.

	<i>P10</i>	<i>P30</i>	<i>P50</i>	<i>P60</i>	<i>P70</i>	<i>P80</i>	<i>P90</i>	<i>P95</i>	<i>P98</i>	<i>max</i>	<i>Gem</i>
SO ₂	2.6	5.2	7.9	9.8	12.7	18.0	26.5	34.7	47.3	127.1	7.9
O ₃	1.2	13.5	36.8	46.5	55.8	67.8	82.4	96.0	122.2	210.8	39.6
NO	0.0	0.3	1.3	2.2	4.3	11.3	35.0	63.4	104.3	450.7	11.4
NO ₂	13.8	21.5	30.5	35.9	42.0	48.7	59.5	68.3	80.0	291.8	34.3

3.2. Trend 1995-2004

Overzicht van de jaarlijks gemiddelde en mediane concentraties (Tabel 6 en 7) geeft enkel voor SO₂ en O₃ significante trends aan. Concentraties van SO₂ zijn de laatste jaar gestabiliseerd en zijn in 2004 zelfs licht toegenomen. De jaargemiddelde en –mediane SO₂-concentratie in 2004 zijn ongeveer dezelfde als die in 2000.

Voor wat betreft ozon wordt de toename onderbroken door een lage waarde te wijten aan slechte weersomstandigheden. In 2003 hadden de gunstige weersomstandigheden de ozonvorming versterkt.

Tien jaar metingen van NO_x duiden op een onveranderd NO_x klimaat. De daling middenin de meetreeks is vermoedelijk louter weersgebonden.

Tabel 6: Jaargemiddelde concentraties in µg m⁻³, berekend uit halfuurswaarden.

	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂
1995	17.0	36.0	15.1	33.4
1996	19.3	37.2	11.7	33.9
1997	18.7	39.3	13.9	34.7
1998	18.1	40.2	10.4	29.4
1999	15.5	42.2	7.8	25.3
2000	13.3	41.0	6.5	24.1
2001	9.5	40.8	9.5	34.7
2002	9.8	44.4	9.6	33.0
2003	10.6	46.7	11.3	35.0
2004	12.0	39.6	11.4	34.3

Tabel 7: Jaarlijkse mediaanconcentraties in µg m⁻³, berekend uit halfuurswaarden.

	SO ₂	O ₃	NO	NO ₂
1995	10.5	26.7	2.1	31.8
1996	13.1	32.7	2.5	30.6
1997	11.3	34.0	4.1	34.4
1998	12.2	38.0	0.8	25.5
1999	11.4	38.2	0.0	21.6
2000	9.2	39.3	0.0	20.4
2001	5.2	37.3	0.0	30.6
2002	6.2	42.8	0.0	31.0
2003	6.9	42.0	0.0	31.0
2004	7.9	36.8	1.3	30.5

3.3. Kritische normen

Voor SO₂ blijven de daggemiddelde en jaargemiddelde concentraties net als in de 2 voorgaande jaren ruimschoots onder de norm zowel acute als chronische effecten (resp. 70 en 20 µg m⁻³).

Voor stikstofoxiden wordt het 4-uurgemiddelde van 95 µg NO_x m⁻³ 93 maal overschreden in 2004. Het kritische niveau voor langdurige blootstelling (30 µg m⁻³) wordt met een jaargemiddelde NO_x concentratie van 52 µg m⁻³ ruim overschreden (zie tabel 8). Deze concentratie is vergelijkbaar met de hoge concentraties van de meetjaren 1996 en 1997.

Tabel 8: Toetsing van kritische waarden voor kortstondige (aantal overschrijdingen) en langdurige blootstelling van NO_x over de periode 1996 tot 2004.

Jaar	NO _x	
	Acuut (overschrijdingen)	Chronisch (> 30 µg m ⁻³)
1996	121	51.8
1997	124	56.2
1998	116	45.4
1999	95	37.2
2000	70	30.7
2001	110	49.1
2002	140	47.7
2003	105	52.4
2004	93	51.8

Voor ozon blijft de AOT40-waarde van 9945 ppbuur onder de kritische AOT40-index voor langdurige blootstelling van 10000 ppbuur. Sinds 1995 werd de AOT40-index van 10000 ppbuur 6 maal overschreden (1995, 1997, 1999, 2001, 2002 en 2003).

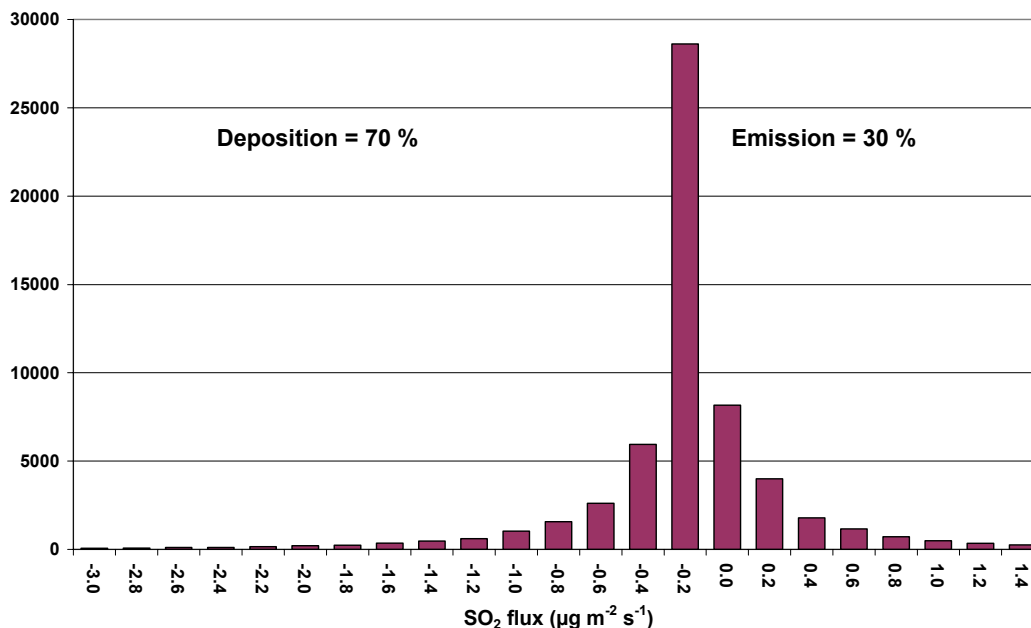
Het aantal overschrijdingen van de drempelwaarden voor bescherming van vegetatie (ozone directive 92/97/EEC) betreft 1 en 47 voor resp. de uurlijkse (200 µg m⁻³) en dagnorm (65 µg m⁻³). Ondanks de slechte zomer werd de dagnorm in 2004 meer overschreden dan in 1995, 1996, 2000 en 2001, wat te wijten kan zijn aan de gestage verhoging van de achtergrondconcentraties.

4. Gradiëntmetingen

4.1. Gradiëntmetingen van SO₂

4.1.1. Fluxkarakteristieken 1997-2002

De verdeling van de halfuurlijkse fluxen is asymmetrisch (figuur 2) met een gemiddelde van $0.06 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (ongeveer $10 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$). Ongeveer 50 % van de fluxen ligt in de klasse van 0 tot $-0.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (ongeveer $32 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$). De gemiddelde depositiesnelheid bedraagt 0.4 cm s^{-1} . Dertig procent van de gemeten fluxen zijn opwaarts gericht.



Figuur 2: Frequentiedistributie van halfuurlijkse fluxen van SO₂ gemeten over de periode 1997-2002.

De eigenschappen van de netto-fluks worden verder besproken i.f.v. de kroonnatheid en het dag/nachtregime (Tabel 9). Overdag wordt in 58 % van de gevallen een droge kroon aangetroffen. 's Nachts neemt dit aandeel af tot 43 % ten voordele van een waterverzadigde kroon (33% t.o.v. 19 % overdag). Tijdens de nacht is de relatieve vochtigheid immers hoger en zijn er meer episodes met dauwvorming.

Er blijkt weinig verschil te bestaan tussen de flukseigenschappen overdag en 's nachts. De depositiesnelheid (v_d), concentratie, flux en relatieve depositieflux (F/F_{\max}) variëren nauwelijks ondanks de hogere turbulente diffusie (K) overdag. Er wordt gemiddeld slechts 11 à 14 % van de maximaal flux mogelijk via turbulentie effectief opgenomen, wat erop duidt dat dit pollutant een belangrijke weerstand moet overbruggen.

De grootste fluxen (en depositiesnelheden) zowel overdag als tijdens de nacht grijpen plaats bij een waterverzadigde kroontoestand. De depositiesnelheid bedraagt in die omstandigheden 0.6 cm s^{-1} . Er zijn tevens beduidend minder emissie-episodes (4 tot 8 % minder) vergeleken met de andere kroonnatheidstoestanden. Bij een droge of halfbevochtigde kroon bedragen de fluxen (en v_d) slechts 50 % van deze bij waterverzadigde kroon, dit ondanks de hogere turbulente diffusie.

Tabel 9: Karakteristieken van de netto-fluks van SO₂ over de periode 1997-2002.

<i>Dag</i>	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	totaal
n	16597	3008	5478	2237	28509
SO ₂ (µg m ⁻³)	16.0	14.7	16.8	12.3	15.6
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.049	-0.056	-0.113	-0.083	-0.065
F/F _{max}	0.07	0.13	0.21	0.11	0.11
v _d (cm s ⁻¹)	0.3	0.5	0.6	0.3	0.4
K (m ² s ⁻¹)	4.5	4.2	2.7	3.3	4.0
Rs (W m ⁻²)	280	205	140	80	225
% emissie	33%	32%	27%	32%	32%

<i>Nacht</i>	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	totaal
n	11030	2140	8430	2531	25696
SO ₂ (µg m ⁻³)	16.4	15.7	16.6	11.3	15.7
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.043	-0.050	-0.103	-0.082	-0.064
F/F _{max}	0.09	0.14	0.24	0.12	0.14
v _d (cm s ⁻¹)	0.2	0.3	0.6	0.3	0.3
K (m ² s ⁻¹)	2.1	2.0	1.5	2.8	2.0
% emissie	29%	27%	23%	31%	27%

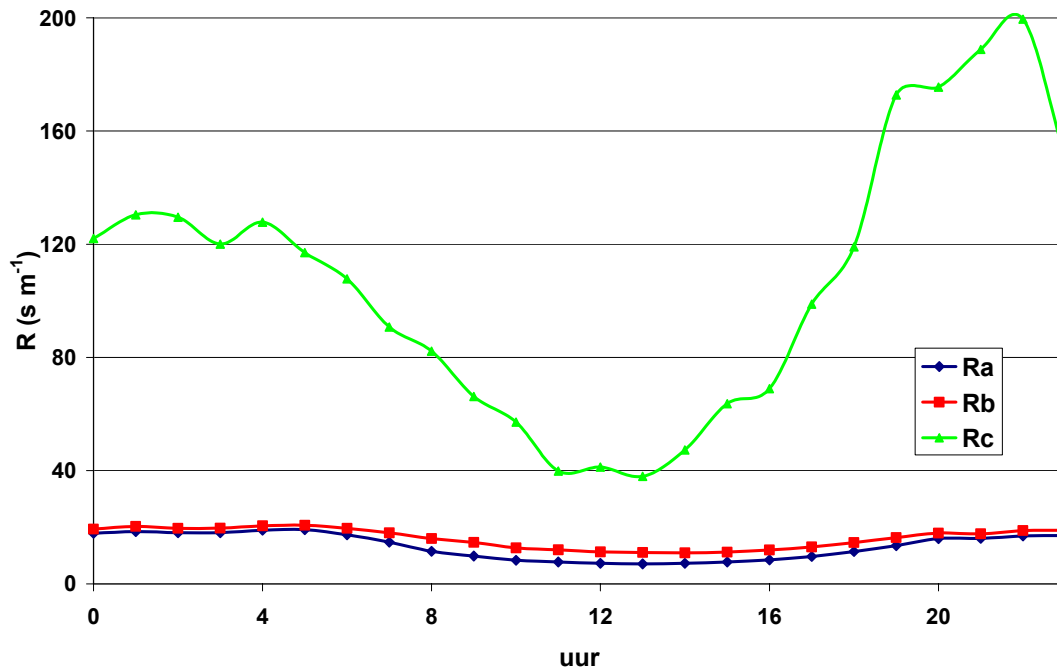
4.1.2. Kroonweerstand R_c

De mediane kroonweerstand is 's nachts dubbel zo hoog als overdag (Tabel 10). De kroonweerstand nemen gestaag af naarmate de meetconcentratie verhoogt. Dit geldt voor alle kroonnatheidstoestanden alhoewel bij halfbevochtigde en waterverzadigde kroon een nivellering optreedt vanaf 40 µg m⁻³. Hoogste weerstanden worden opgetekend bij lage meetconcentraties (< 20 µg m⁻³) en bij een drogere kroontoestand. Laagste R_c waarden worden genoteerd tijdens regenweer. Bij de interpretatie van de R_c waarden moet ook rekening gehouden worden met de opwaartse fluxen die bij de berekening werden geschrapt. Op die manier wordt de kroonweerstand gunstiger voorgesteld als ze in werkelijkheid is. Hoge concentratieniveaus en een waterverzadigd kronendak dragen beduidend minder bij tot emissies. Bijgevolg kunnen de verschillen tussen de besproken concentratieniveaus en kroonvochtclassen nog groter uitvallen als momenteel begroot.

Tabel 10: Afhankelijkheid van de mediane R_c (s m⁻¹) van concentratieniveaus van SO₂ en de kroonnatheid.

<i>dag</i>	SO ₂	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	Totaal
	< 20 µg m ⁻³	124	67	84	71	95
	20-40 µg m ⁻³	36	46	44	39	39
	> 40 µg m ⁻³	22	44	37	20	26

<i>nacht</i>	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	Totaal	
	< 20 µg m ⁻³	273	190	140	90	187
	20-40 µg m ⁻³	103	115	68	29	86
	> 40 µg m ⁻³	78	120	69	7	76



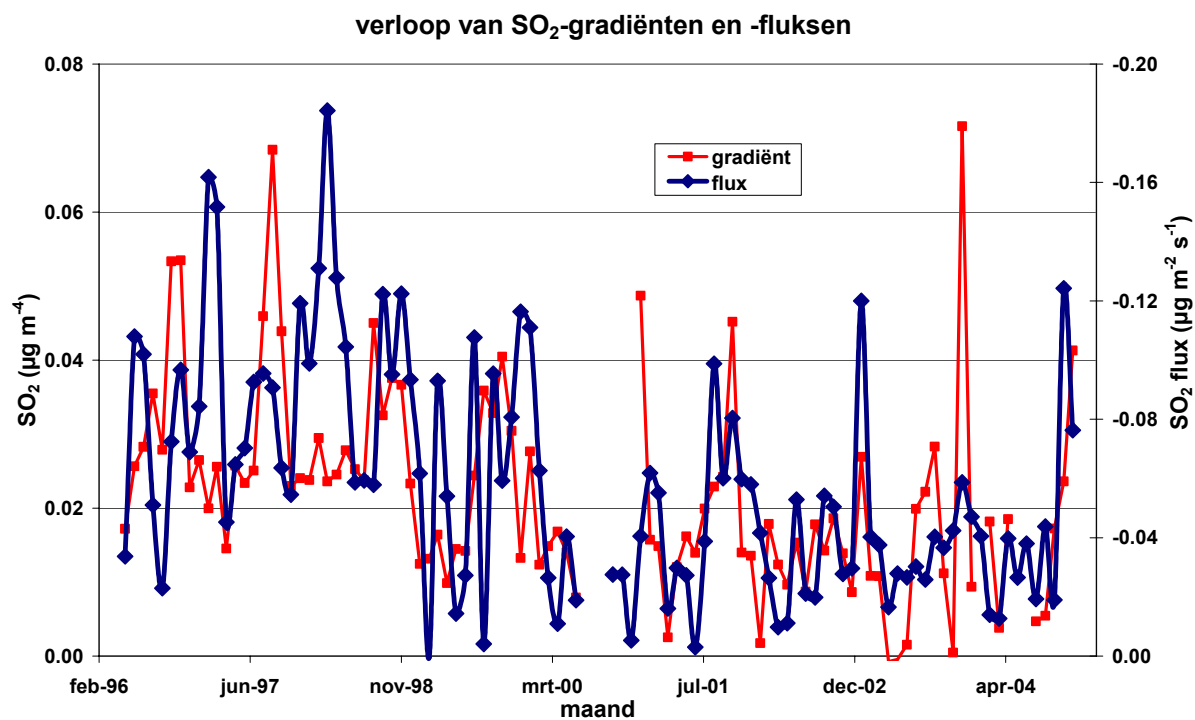
Figuur 3: Dagverloop van mediane aërodynamische weerstand (R_a), laminaire grenslaagweerstand (R_b) en kroonweerstand (R_c).

De turbulente weerstanden ($R_a + R_b$) zijn zowel overdag als 's nachts ondergeschikt aan de kroonweerstand die de feitelijke depositie van SO_2 gaat sturen (figuur 3). Rond de middag zijn de kroonweerstanden minimaal (40 s m^{-1}).

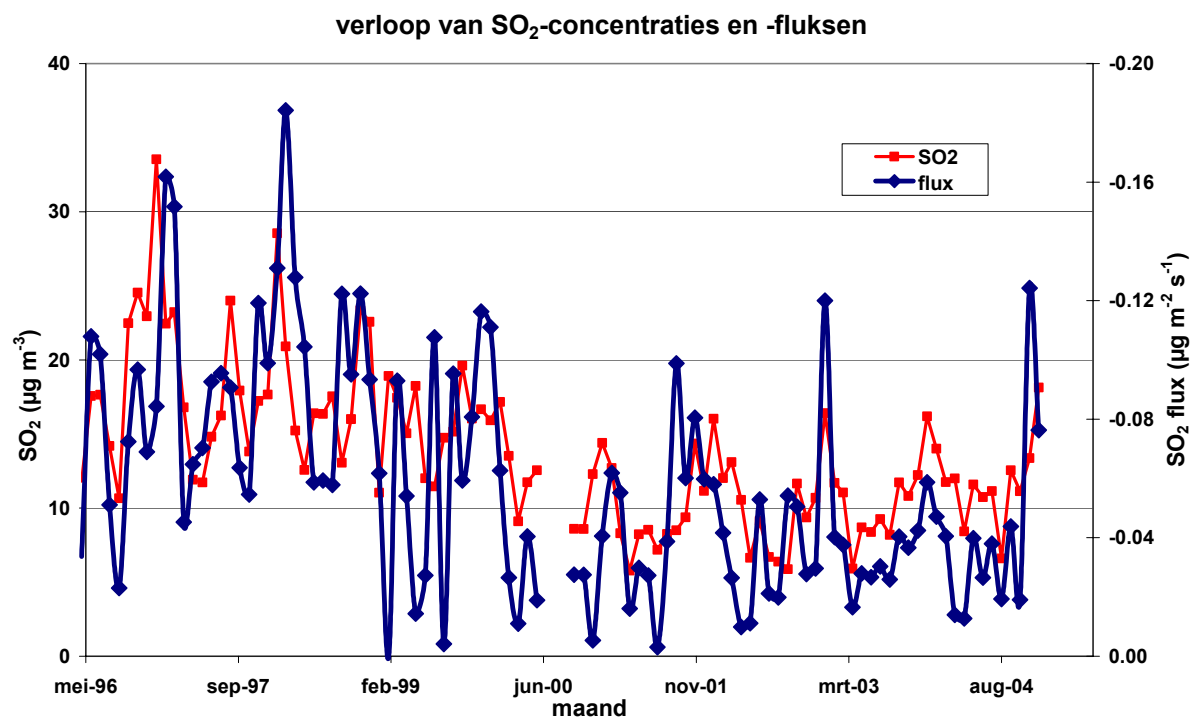
4.1.3. Tijdsreeks 1996-2004

Figuren 4 en 5 geven het maandelijks verloop van de fluksen weer samen met resp. concentraties en gradiënten. De fluks is aan een dalende tendens onderhevig en is het sterkst gerelateerd aan de meetconcentratie ($R^2 = 0.3$). De halvering van de SO_2 -concentraties heeft tot een dito reductie geleid van de meetfluksen. Uit tabel 10 blijkt dat de dalende SO_2 -concentraties gepaard gaan met verhoogde kroonweerstanden.

Er is ook een zekere overeenstemming tussen fluks grootte en gradiënten. Zo resulteren de grote SO_2 -gradiënten tijdens de wintermaanden in navenante SO_2 -fluksen. De verlaagde SO_2 -concentraties impliceren niet a priori dat geen grote gradiënten meer gemeten worden. De kroontoestand bepaalt in belangrijke mate de grootteorde van de gradiënten. De temperatuursinversie van december 2003 leidde bijvoorbeeld nog tot hoge gradiëntwaarden.



Figuur 4: Maandelijks verloop van meetfluxen en –gradiënten over de periode 1996-2004.

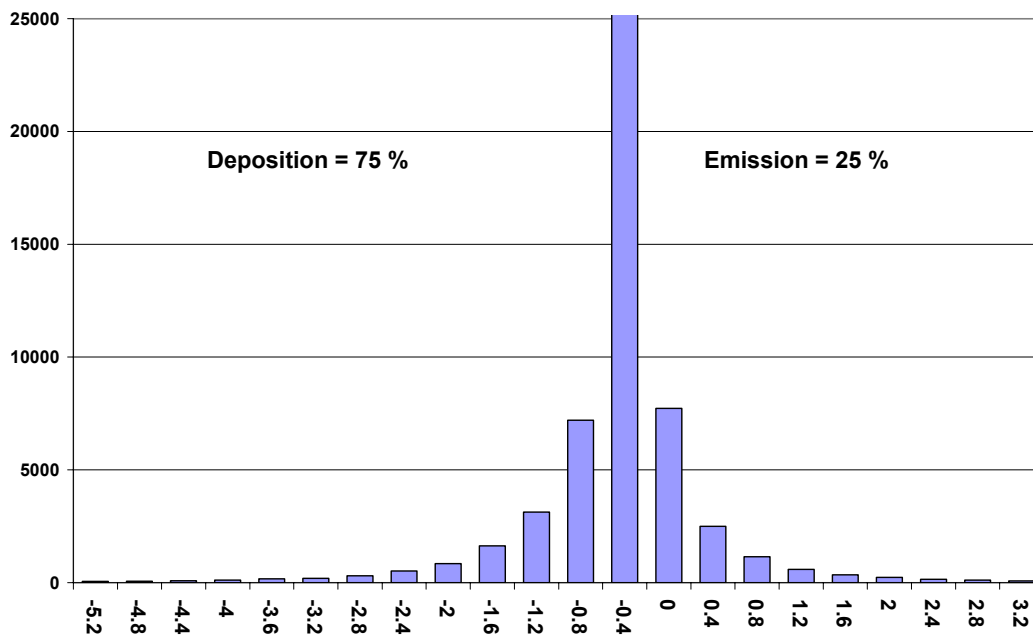


Figuur 5: Maandelijks verloop van meetfluxen en –concentraties over de periode 1996-2004.

4.2. Gradiëntmetingen van O₃

4.2.1. Flukskarakteristieken 1997-2002

De gemiddelde ozonflux over de meetperiode 1997-2002 bedraagt $-0.238 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ of $75 \text{ kg ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$. Halfuurlijkse fluxen variëren tussen 3.2 (emissie) en $-5.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Figuur 6). Ongeveer 50 % van de fluxen bevinden zich in een bereik van 0 tot $-0.4 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ($0-126 \text{ kg ha}^{-1} \text{ jaar}^{-1}$). De gemiddelde depositiesnelheid bedraagt 0.6 cm s^{-1} . Drie kwart van de fluxen betreffen depositiefluxen. Het percentage emissie-episodes is lager t.o.v. SO₂.



Figuur 5: Frequentieverdeling van halfuurlijkse ozonfluxen over de periode 1997-2002.

In tegenstelling tot SO₂ wordt voor ozon een duidelijk verschil in fluxen en depositiesnelheid tussen dag en nacht vastgesteld. De hogere ozonconcentraties, de hogere turbulente energie en de belangrijke stomatale opnameprocessen leiden tot 2 à 3 maal zo hoge fluxen tijdens de dag. De gemiddelde depositiesnelheid bedraagt gemiddeld 0.8 cm s^{-1} overdag en 0.4 cm s^{-1} 's nachts (tabel 11). De nachtelijke fluxen zijn echter nog altijd substantieel hetgeen wijst op het bestaan van andere depositie pathways naast de klassieke stomatale opnameweg.

Overdag worden de hoogste fluxen gemeten wanneer de kroon halfbevochtigd (tot droog) is. Dit wordt o.a. mee bepaald door de hogere meetconcentraties en de hogere turbulente energie. Er is in deze condities voldoende stomatale opening (voldoende globale kortgolvlige straling R_s) of minder bedekking van de stomata door waterfilms. 's Nachts wordt de hoogste ozonopname geregistreerd tijdens regenweer. De turbulente diffusie is dan maximaal ($3 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). De hoogste netto depositie-efficiëntie (F/F_{max}) zowel overdag als 's nachts wordt bereikt wanneer de kroon waterverzadigd is. De verminderde stomatale opname (door lage zonne-instraling of bedekking van de stomata door waterfilm) wordt meer dan gecompenseerd door de hogere opname via de cuticula of andere reacties bij deze weersomstandigheden. Het percentage emissies is tevens het laagst wanneer de kroon waterverzadigd of halfbevochtigd is. Regenachtige weersomstandigheden leiden 's nachts tot een hoog percentage aan emissiefluxen (31 %). Dit geldt ook overdag samen met condities met een droog kronendak.

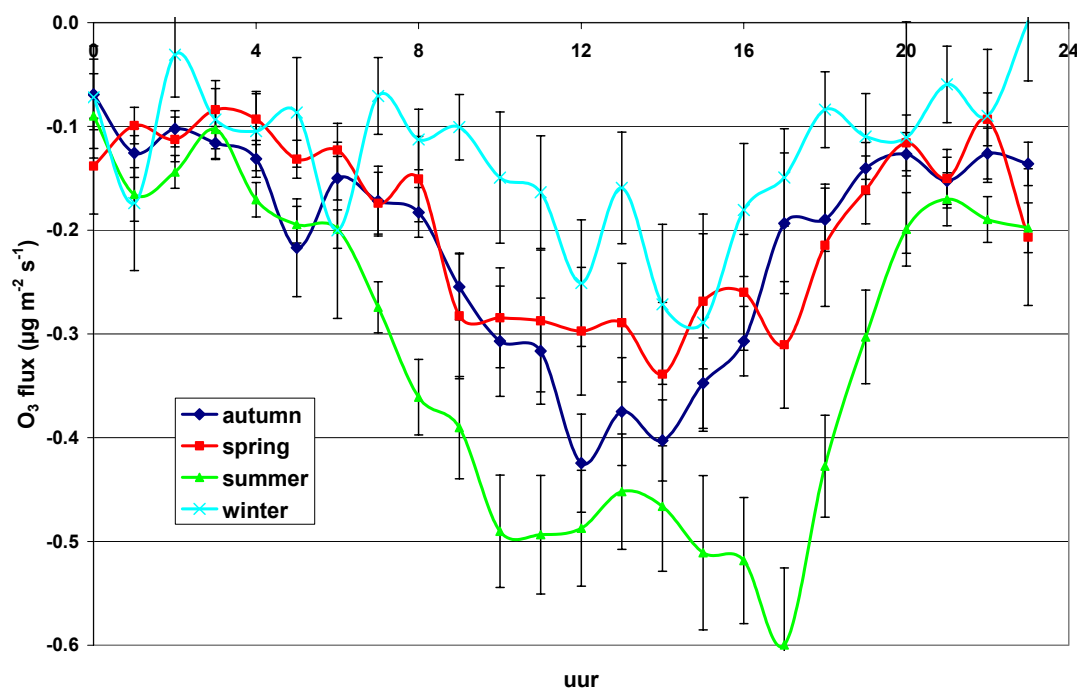
Tabel 11: Karakteristieken van de netto-fluks van O₃ i.f.v. dag/nacht regime en kroonnatheid voor de periode 1997-2002.

<i>Dag</i>	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	Totaal
N	18239	4300	4843	2682	31109
O ₃ (µg m ⁻³)	64	55	46	43	57
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.32	-0.38	-0.28	-0.28	-0.32
F/F _{max}	0.14	0.20	0.26	0.17	0.17
v _d (cm s ⁻¹)	0.7	0.9	0.9	0.8	0.8
K (m ² s ⁻¹)	4.6	4.2	3.0	3.5	4.2
R _s (W m ⁻²)	295	230	178	89	246
% emissie	28%	22%	22%	27%	26%

<i>Nacht</i>	droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	regen	Totaal
N	10032	2488	5656	2703	22265
O ₃ (µg m ⁻³)	41	44	34	42	39
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.11	-0.14	-0.12	-0.18	-0.13
F/F _{max}	0.12	0.15	0.21	0.12	0.15
v _d (cm s ⁻¹)	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4
K (m ² s ⁻¹)	2.2	2.3	1.6	3.0	2.2
% emissie	24%	20%	20%	31%	23%

Het dagverloop van de ozonfluxen is meer uitgesproken tijdens de zomermaanden wanneer er een hogere fysiologische activiteit heerst en hogere ozonconcentraties aanwezig zijn (figuur 6). De kleine inzinking in de ozondepositie over de middag (13 h) is het gevolg van:

- frequentere en grotere emissiefluxen rond de middag;
- verminderde turgordruk binnen stomata.
-



Figuur 6: Dagverloop van de ozonfluxen uitgemiddeld voor de 4 seizoenen (met weergave standard error).

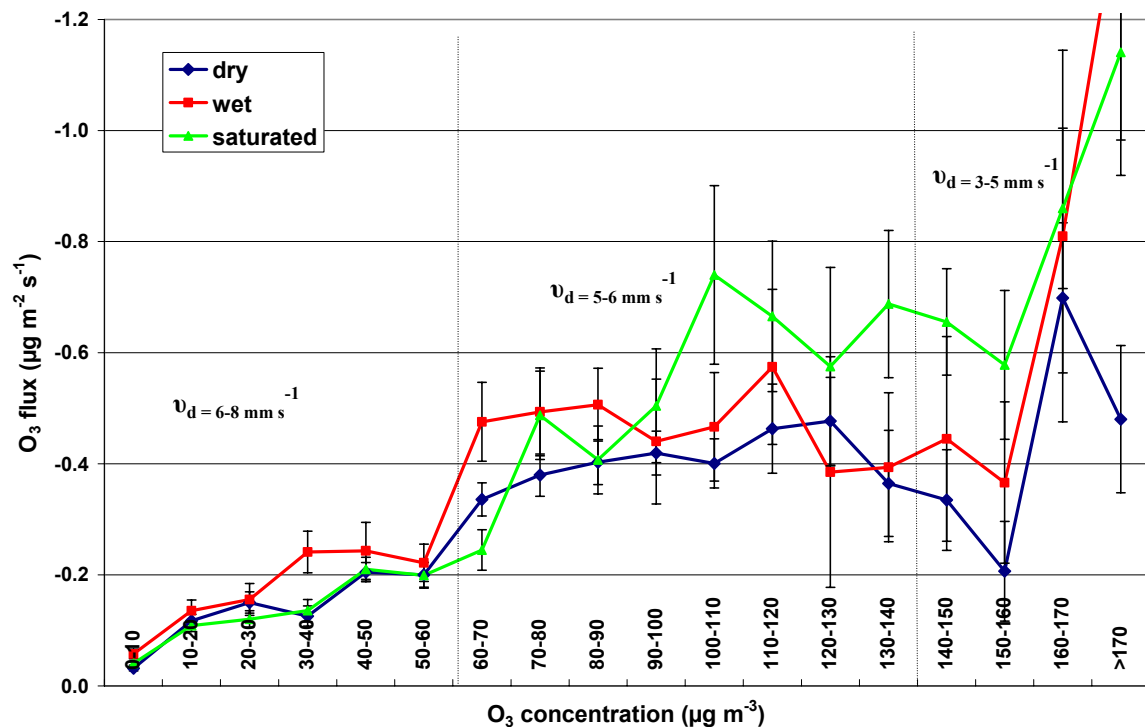


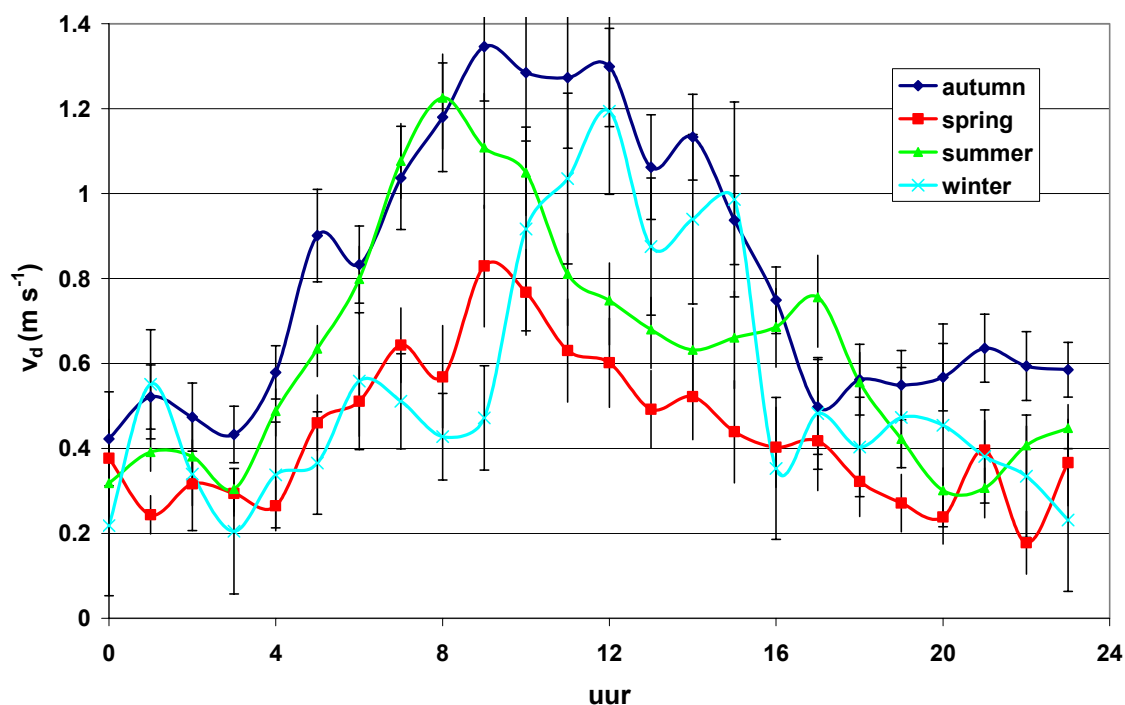
Fig. 7: Verband tussen ozonconcentratie en –fluks (samen met standard error) over de periode 1997-2002 voor droge, halfbevochtigde en waterverzadigde kroon (regenweer ondervertegenwoordigd in hogere concentratieklassen).

Uit de dataset blijkt dat het verband tussen ozonconcentratie en –fluks niet lineair is en tevens afhankelijk van de kroonnathed (figuur 7). Voor het lage ozonconcentratiebereik tot $60 \mu\text{g m}^{-3}$ kan nog gewag gemaakt worden van een lineair verloop voor zowel droge, halfbevochtigde als waterverzadigde kroon. Nadien treedt er tot $150 \mu\text{g m}^{-3}$ een stabilisatie op voor een droge tot halfbevochtigde kroon; de fluksen variëren er tussen 400 en $600 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. In dit bereik wordt weinig extra ozon door de stomata opgenomen (autoregulatie). Voor een waterverzadigde kroon kan van een verdere toename gesproken worden alhoewel ook bij hogere niveaus een verzadiging optreedt. Deze opname wordt hier gerealiseerd via een andere opnameweg dan de stomata vermits die in deze toestand door een waterfilm bedekt worden.

In het hoge concentratiebereik nemen de fluksen weer sterk toe. De ozonfluksen in dit bereik zijn wel geringer in aantal en moeten omzichtig geïnterpreteerd worden. Het niet lineair verloop vertaalt zich ook in verschillende gemiddelde depositiesnelheden. Bij de aanvang bedragen die nog 6 tot 8 cm s^{-1} . In het middengedeelte is die reeds afgezwakt tot $5\text{-}6 \text{ mm s}^{-1}$. In het hoge bereik blijft de v_d lager dan 5 mm s^{-1} .

Er bestaat ook een duidelijke invloed van de kroonnathed op de depositiesnelheid; bij een droge kroon worden lagere fluksen en dito depositiesnelheden gemeten. De verschillen in depositiesnelheden tussen de verschillende kroonvochttoestanden worden groter naarmate de ozonconcentraties toenemen.

De hoge depositiesnelheden bij lage meetconcentraties worden ook weerspiegeld in het dagverloop van de depositiesnelheden tijdens de winter en de herfst wanneer meetconcentraties onder de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ liggen (figuur 8). Deze zijn hoger als bv. tijdens de lente. Depositiesnelheden in de zomer en de lente pieken daarenboven reeds vroeg in de morgen (8-9h). De winterpiek in v_d grijpt plaats rond de middag.



Figuur 8: Dagverloop van de ozonfluxen uitgemiddeld voor de 4 seizoenen (met standard error).

4.2.2. Kroonweerstand R_c

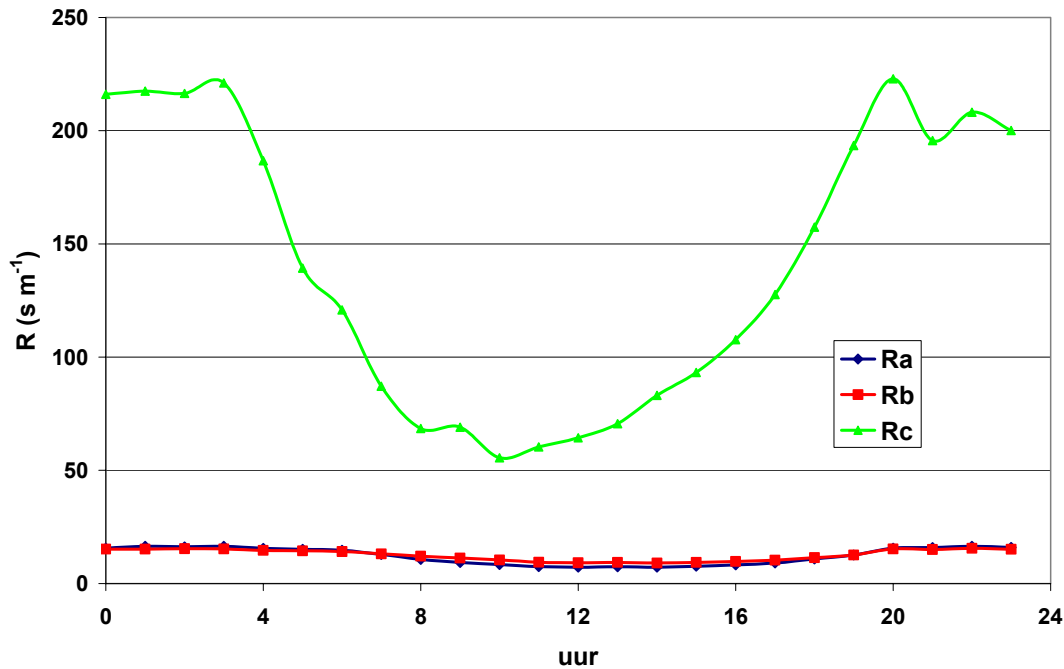
Kroonweerstand neemt toe bij hogere meetconcentraties (zoals ook uit de depositiesnelheid blijkt) en bij overgang van dag- naar een nachtre regime (tabel 12). Overdag zijn de verschillen tussen de verschillende kroonvochttoestanden gering. Enkel bij hoge meetconcentraties worden beduidende verschillen aangetroffen. 's Nachts zijn deze verschillen wel evident; de kroonweerstand bereikt haar hoogste waarden bij een droge kroon. Tijdens regenweert moet ozon de geringste kroonweerstand overbruggen. De nachtelijke kroonweerstand is tijdens de nacht ook afhankelijk van de relatieve vochtigheid en de wrijvingsnelheid. Hoge waarden van deze laatste variabelen leiden tot een verminderde kroonweerstand (Neiryck en Roskams, 2004).

Tabel 12: Afhankelijkheid van de mediane R_c ($s m^{-1}$) van concentratieniveaus van O_3 en de kroonnatheid.

<i>dag</i>	O_3	droog	halfbevochtigd	Waternverzadigd	Regen	Totaal
	$< 30 \mu g m^{-3}$	32	34	42	42	37
	$30-60 \mu g m^{-3}$	88	88	91	90	89
	$> 60 \mu g m^{-3}$	129	116	133	110	126
<i>nacht</i>		droog	halfbevochtigd	Waternverzadigd	Regen	Totaal
	$< 30 \mu g m^{-3}$	119	105	89	64	99
	$30-60 \mu g m^{-3}$	256	229	185	138	212
	$> 60 \mu g m^{-3}$	352	270	275	155	289

Verder blijkt dat bij de concentratieniveaus van 30 tot 60 $\mu\text{g m}^{-3}$ het hoogste percentage emissiefluksen optreedt.

Het dagverloop illustreert het belang van een correcte bepaling van de kroonweerstand (figuur 9). Zelfs rond de middag blijft de mediane kroonweerstand (uitgemiddeld over 6 jaar) ver boven de turbulente weerstanden wat impliceert dat de kroonweerstand de snelheid van ozonopname gaat determineren.



Figuur 9: Dagverloop van mediane aërodynamische weerstand (R_a), laminaire grenslaagweerstand (R_b) en kroonweerstand (R_c).

4.2.3. Tijdsreeksen fluksen 1996-2004

Figuur 10 illustreert de nauwe relatie tussen flux en gradiënt. Ozonconcentraties zijn veel minder gerelateerd met de ozonfluks. De ontkoppeling tussen ozonconcentratie en -fluks op maand- en dagbasis werd reeds besproken in vorige rapporten (Neiryneck en Roskams, 2004; Neiryneck et al., 2004). De toename in ozonconcentraties heeft niet geleid tot hogere fluksen. Er wordt daarentegen vastgesteld dat de kroonweerstand aan een stijgende trend onderhevig is (figuur 11).

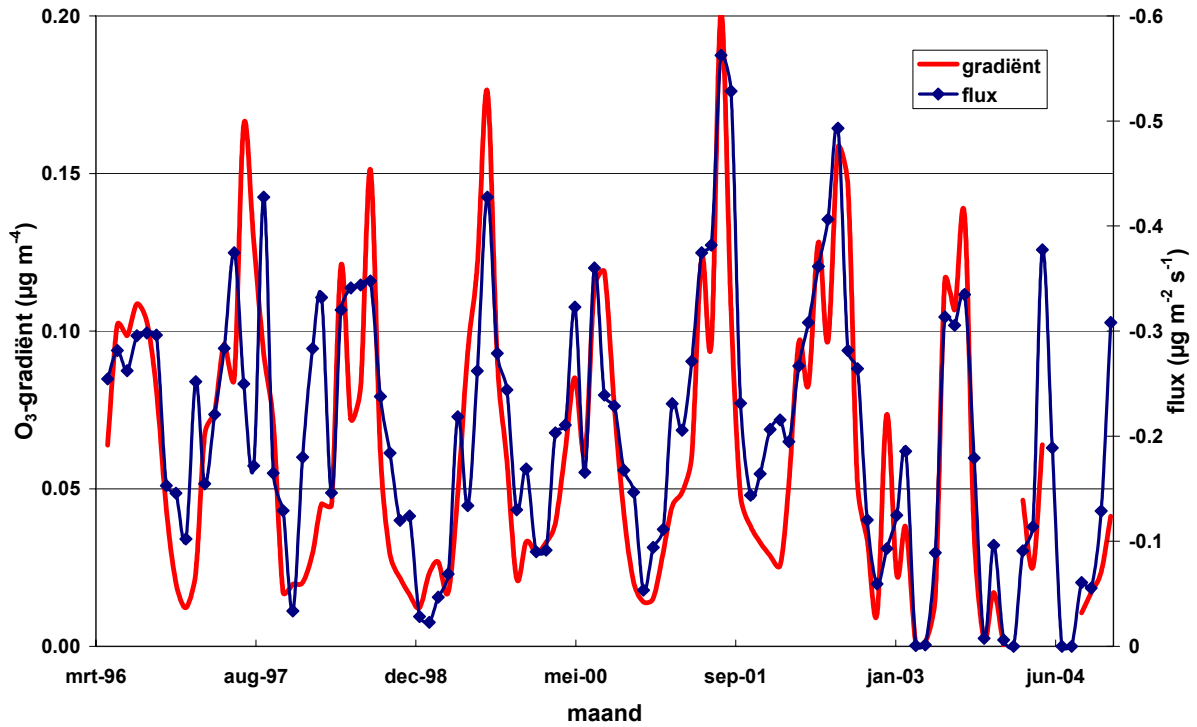


Fig. 10: Maandelijks verloop van meetfluxen en –gradiënten over de periode 1996-2004.

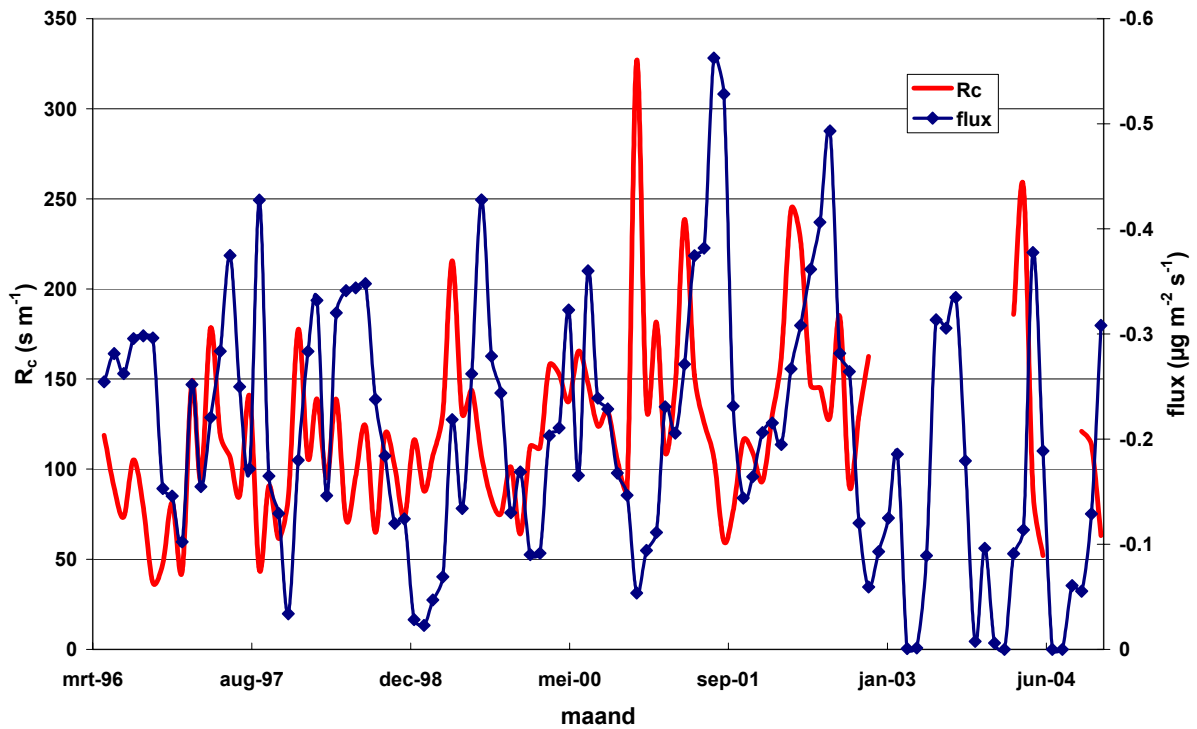
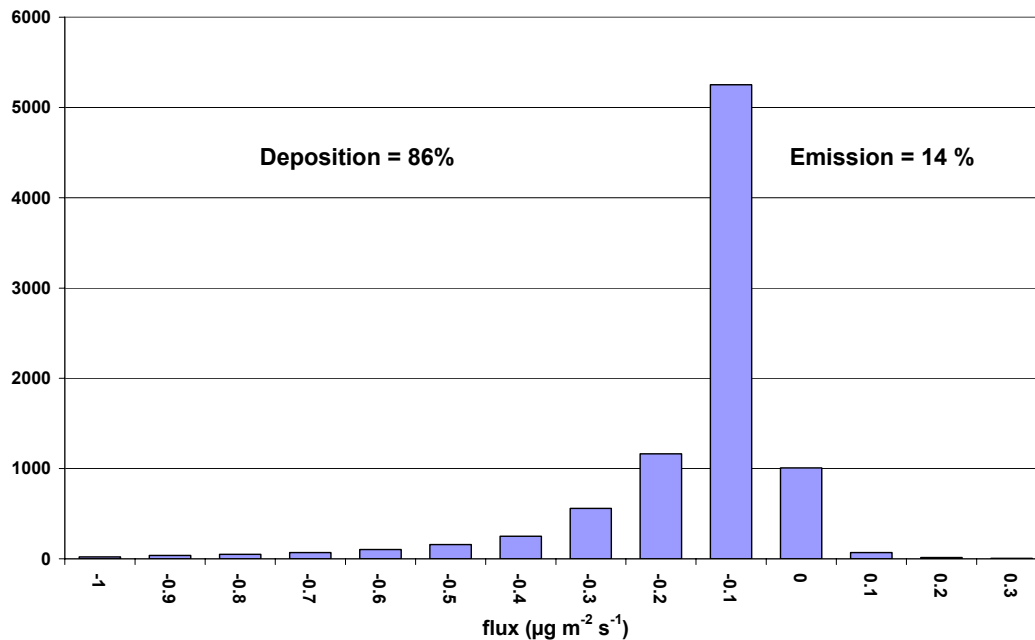


Fig. 11: Maandelijks verloop van meetfluxen en kroonweerstand over de periode 1996-2004.

4.3. Gradiëntmetingen van NH₃

4.3.1. Fluxkarakteristieken 1999-2001

De gemiddelde NH₃ flux bedraagt 90 ng m⁻² s⁻¹ (± 23 kg N ha⁻¹ jaar⁻¹) met een gemiddelde depositiesnelheid van 3 cm s⁻¹. Ongeveer 60 % van de ammoniakfluxen bevindt zich in het bereik van 0 tot 100 ng m⁻² s⁻¹ (figuur 12). Slechts 14 % van de fluxen betreffen emissiefluxen. Twee derde van deze emissiefluxen grijpen overdag plaats. De meeste emissiefluxen treden op bij lage meetconcentraties (Neiryck et al., 2005).



Figuur 12: Dagverloop van de ammoniakfluxen uitgemiddeld voor de 4 seizoenen.

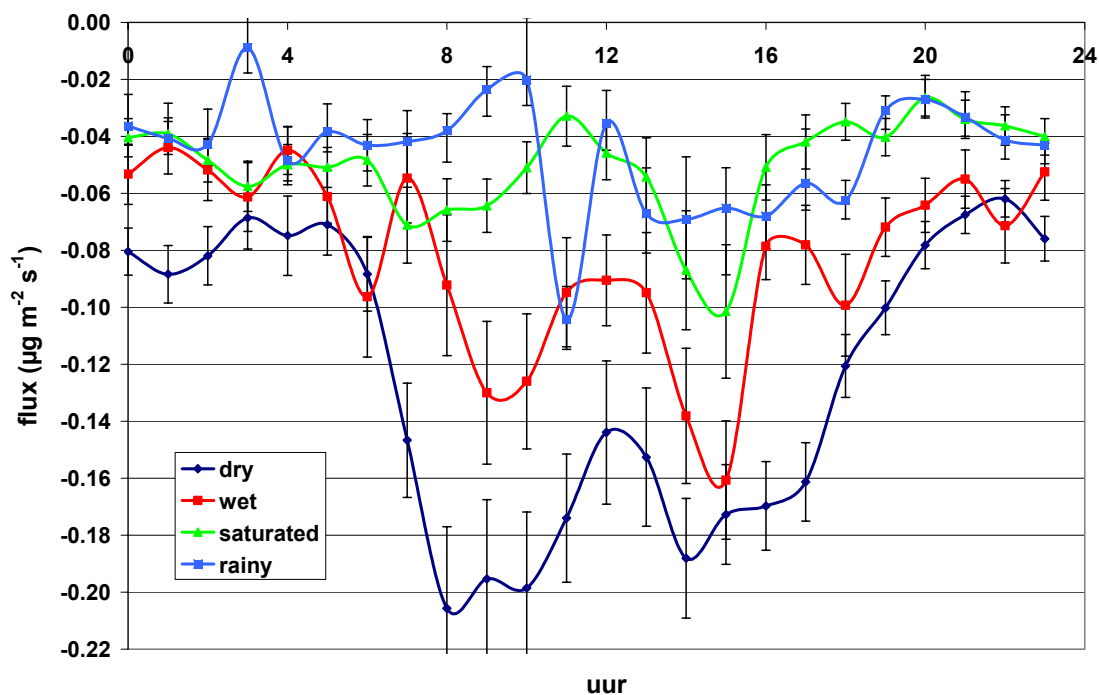
Net als bij ozon worden er grotere fluxen en depositiesnelheden gemeten overdag. De hogere meetconcentraties 's nachts wegen dus niet op tegen de hogere turbulentie overdag. De grootste ammoniakfluxen treden op wanneer de kroon droog is (tabel 13). De turbulente diffusie (K) en de meetconcentraties van ammoniak zijn tijdens deze omstandigheden maximaal. De netto depositie-efficiëntie (F/F_{\max}) die rekening houdt met de maximaal mogelijke flux aangeleverd door turbulentie is het hoogst tijdens regenweer en bij een halfbevochtigde kroon (overdag) en een waterverzadigde kroon ('s nachts). De lage waarde voor F/F_{\max} voor een waterverzadigde kroon overdag is te wijten aan het hoge aantal emissiefluxen (22 %) te wijten aan ammoniakvervluchtiging vanuit een ammoniakverzadigd oppervlak bij daling van de lage relatieve vochtigheid (Neiryck et al., 2005).

Het dagverloop van de ammoniakfluxen is sterk afhankelijk van de kroonnatheid en wordt bepaald door het turbulente regime en de meetconcentraties van ammoniak (figuur 13). Bij een droge kroon wordt een brede curve gevormd. Het dagverloop bij regenweer of een waterverzadigde kroon is eerder vlak met een smalle piek. De inzinking van de fluxen over de middag zijn te wijten aan het optreden van emissies of sluiting van de stomata.

Tabel 13: Karakteristieken van de netto-fluks van NH₃ i.f.v. dag/nacht regime en kroonnatheid voor de periode 1999-2001.

<i>Dag</i>	droog	halfbevochtigd	Waterverzadigd	regen	Totaal
n	2329	874	964	363	4734
NH ₃ (µg m ⁻³)	5.6	3.5	2.6	1.7	4.2
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.172	-0.106	-0.058	-0.055	-0.125
F/F _{max}	0.63	0.67	0.50	0.75	0.61
v _d (cm s ⁻¹)	3.8	3.8	2.3	5.0	3.5
K (m ² s ⁻¹)	3.9	3.2	2.7	3.2	3.4
Rs (W m ⁻²)	287	201	195	85	234
% emissie	16%	16%	22%	16%	17%

<i>Nacht</i>	droog	halfbevochtigd	Waterverzadigd	regen	Totaal
n	3892	1418	2266	814	8824
NH ₃ (µg m ⁻³)	11	8	7	3	8
F (µg m ⁻² s ⁻¹)	-0.065	-0.054	-0.044	-0.038	-0.053
F/F _{max}	0.44	0.52	0.64	0.69	0.54
v _d (cm s ⁻¹)	2.2	1.9	2.2	4.5	2.4
K (m ² s ⁻¹)	2.1	1.7	1.4	2.7	1.8
% emissie	12%	12%	8%	11%	10%



Figuur 13: Dagverloop van de ammoniakfluxen uitgemiddeld voor de 4 seizoenen.

4.3.2. Kroonweerstand R_c

De kroonweerstand van ammoniak zijn laag in vergelijking tot O_3 en SO_2 wat de hoge depositiesnelheden verklaart (tabel 14). Hoogste kroonweerstand worden vooral gemeten 's nachts en voor een droog kronendak blootgesteld aan hoge ammoniakconcentraties. De kroonweerstand van ammoniak is sterk concentratieafhankelijk maar het verband is niet lineair omwille van interacties met SO_2 (Neiryck et al., 2005).

Tabel 14: Afhankelijkheid van de mediane R_c ($s\ m^{-1}$) van concentratieniveaus van NH_3 en de kroonnatheid.

<i>dag</i>	NH_3	Droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	Regen	Totaal
	< 1 $\mu g\ m^{-3}$	11	15	15	3	11
	1-5 $\mu g\ m^{-3}$	10	4	13	9	10
	> 5 $\mu g\ m^{-3}$	10	20	20	12	10
<i>nacht</i>		Droog	halfbevochtigd	waterverzadigd	Regen	Totaal
	< 1 $\mu g\ m^{-3}$	26	27	14	7	26
	1-5 $\mu g\ m^{-3}$	22	20	30	11	22
	> 5 $\mu g\ m^{-3}$	64	35	28	26	64

De kroonweerstand is overdag van dezelfde grootteorde als de turbulente weerstand (figuur 14). Wanneer de fysisch-chemische omstandigheden gunstig zijn (relatieve vochtigheid (RH), temperatuur (T), codepositie), kan de kroonweerstand volledig wegvallen en wordt het transport van ammoniak volledig door turbulentie gestuurd. Dit gebeurt onder andere tijdens warmere weersepisodes wanneer NH_3 en SO_2 in quasi gelijke equivalente concentraties in de atmosfeer aanwezig zijn (tabel 15). Tijdens koudere en droge weersomstandigheden worden voor een droog kronendak ook lagere R_c waarden genoteerd bij NH_3/SO_2 ratios < 1. Voor een waterverzadigde kroon is dit bij deze omstandigheden het geval bij een overmaat van ammoniak over zwaveldioxide.

Table 15: Afhankelijkheid van mediane R_c waarden (in $s\ m^{-1}$) van verschillende molaire (NH_3/SO_2) ratio bereiken voor de hoofdcategorieën van kroonnatheid en dagregime tijdens verschillende combinaties van relative vochtigheid en temperatuur.

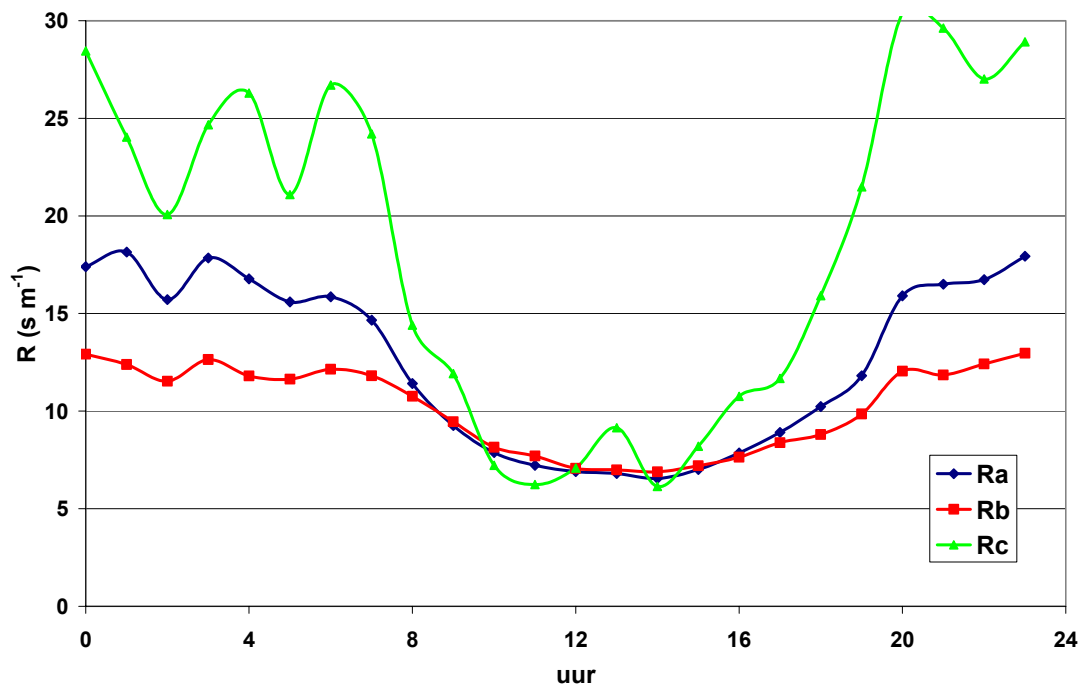
Dag	Droog kronendak				Halfbevochtigd kronendak				Waterverzadigd kronendak			
	<1	1-5	>5	<i>P</i>	<1	1-5	>5	<i>P</i>	<1	1-5	>5	<i>P</i>
Low RH, T > 15°C	5	2	16	0.000	11	5	28	0.000	25	10	34	0.040
High RH, T > 15°C	7	-1	18	0.000	9	0	-1	0.015	6	6	-7	0.779
Low RH, T < 15 °C	13	18	34	0.013	6	8	17	0.791	35	8	10	0.009
High RH, T < 15 °C	11	13	11	0.493	12	3	20	0.001	17	14	15	0.049
Nacht	Droog kronendak				Halfbevochtigd kronendak				Waterverzadigd kronendak			
	<1	1-5	>5	<i>P</i>	<1	1-5	>5	<i>P</i>	<1	1-5	>5	<i>P</i>
Low RH, T > 11°C	22	22	96	0.000	27	9	33	0.147	37	14	61	0.001
High RH, T > 11°C	20	2	41	0.000	28	2	33	0.001	24	14	13	0.153
Low RH, T < 11°C	26	92	95	0.000	38	52	44	0.445	34	26	8	0.001
High RH, T < 11°C	28	48	33	0.138	17	44	18	0.165	17	14	36	0.055

P levels < 0.05 are significant (Kruskal-Wallis test)

Grenzen voor RH zijn gebaseerd op mediane waarden van RH:

- daytime: 65%, 77%, 85%, 91% voor droog, halfbevochtigd, waterverzadigd kronendak, regen resp.
- nighttime: 78%, 85%, 90%, 94% for droog, halfbevochtigd, waterverzadigd, regen kronendak, resp.

Mediane T is 11° C and 15 °C voor nacht en dag, resp.



Figuur 14: Dagverloop van mediane aërodynamische weerstand (R_a), laminaire grenslaagweerstand (R_b) en kroonweerstand (R_c).

5. Conclusies

5.1. Concentraties

Het meetjaar 2004 vormt omwille van de uitzonderlijke weersomstandigheden een abrupt einde aan de daling van de SO₂-concentraties en de stijging van de ozonconcentraties. Zwaveldioxide lijkt zich de laatste jaren te stabiliseren rond een concentratie waarrond het afhankelijk van de jaarlijkse meteorologische factoren fluctueert. Uit metingen van het telemetrisch meetnet blijkt dat de stabilisering van de SO₂-concentraties ook voor andere voorstedelijke regio's geldt (VMM, 2004). Voor NO_x wordt de toename van de meetconcentraties vanaf 2002 na het dipje van 2001 en 2002 ook in de VMM meetstations vastgesteld.

In april en augustus worden de laagste maandgemiddelden voor zowel NO_x als SO₂ geregistreerd. Deze maanden worden gekarakteriseerd door een lagere frequentie van ZW luchtstromingen die verantwoordelijk zijn voor een sterke aanvoer van NO_x en SO₂. Het omgekeerde geldt voor de maanden december en januari waar de dominantie van deze winden, samen met het optreden van temperatuursinversie en de lagere oxiderende capaciteit van de atmosfeer leiden tot een versterkte aanwezigheid van deze pollutanten in de atmosfeer.

5.2. Fluxen

De lange meetserie van de gradiënten en weersvariabelen boven en in bos hebben geleid tot een reeks van de gemeten fluxen van 1996 t.e.m. 2004 voor SO₂ en O₃. De meetfluxen van ammoniak beperken zich tot de periode 1999-2001. Voor NO_x worden de fluxen modelmatig geschat (Neiryneck et al., 2004). De verkregen gradiënten moeten gecorrigeerd worden voor chemische reacties binnen het NO/NO₂/O₃ triad.

Uit de meetfluxen van SO₂ blijkt dat er weinig verschil is in fluxgrootte overdag en 's nachts wat duidt op het belang van cuticulaire depositie. Voor een waterverzadigd kroonoppervlak is de flux en de depositie-efficiëntie maximaal. Er is ook beduidend minder emissie dan bij andere kroonvochttoestanden (droog kronendak). Het hoog percentage emissie kan volgens Fowler et al. (2001) toegeschreven worden aan een vertraagde/verhinderde oxidatie van HSO₃ naar H₂SO₄ waarbij opgelost SO₂ weer als gas geëmitteerd wordt. Dit gebeurde op hun meetsite (heidevegetatie) te Schotland vooral bij lage meetconcentraties en een simultaan optredende verhoogde kroonweerstand. Dit fenomeen wordt ook waargenomen te Brasschaat waar een gelijkaardig percentage emissiefluxen bestaat (28% versus 30 % te Brasschaat).

De kroonweerstand van zwaveldioxide is veel hoger in vergelijking tot de turbulente weerstanden die bijgevolg slechts in beperkte mate de depositie sturen.

De SO₂-flux is aan een dalende tendens onderhevig en is het sterkst gerelateerd aan de meetconcentratie ($R^2 = 0.3$). De halvering van de SO₂-concentraties heeft tot een dito reductie geleid van de meetfluxen. De dalende SO₂-concentraties gaan tevens gepaard met verhoogde kroonweerstand. Deze daling heeft ongetwijfeld een impact op de codepositie met ammoniak (NH₃/SO₂ ratio).

Voor ozon wordt daarentegen een belangrijke invloed van stomatale opname vastgesteld. De flux is het grootst tijdens drogere weersomstandigheden. 's Nachts is deze stomatale diffusie echter uitgesloten en verloopt de depositie via andere opnamemechanismen. De ozondepositie is 's nachts nog altijd beduidend (slechts 30-40 % van dagfluxen) en kan 's nachts vooral tijdens regenweer hoog oplopen wat o.a. te wijten kan zijn aan de hogere turbulentie.

De gemiddelde depositiesnelheden per kroonvochttoestand/dagregime liggen tussen de 0.4 en 0.8 cm s⁻¹ en komen overeen met gerapporteerde waarden uit de literatuur (Padro et al., 1994; Fowler et al., 2001; Lamaud et al., 2002; Mikkelsen et al., 2004).

Uit de studie van de hoofdweerstanden blijkt dat de kroonweerstand altijd van een hogere grootte-orde is dan de turbulente weerstanden ($R_a + R_b$). Voor gemiddelde doeleinden is een correcte bepaling van deze kroonweerstand bijgevolg onontbeerlijk.

De hogere kroonweerstanden bij hogere concentraties kunnen de fysiologische effecten van hoge ozonniveaus op de vegetatie beperken (Fowler et al., 2001). In het bereik tussen 70 en 150 µg m⁻³ wordt geen toename in de fluks grootte (ozonopname) vastgesteld voor een droge tot halfbevochtigde kroon. De depositiesnelheden zijn er beduidend lager wat leidt tot een stabilisering van de fluks bij hogere concentraties. Bij deze kan men zich verder vragen stellen bij de toepassing van de AOT40 index (accumulated ozone dose over a threshold of 40 ppb) als externe index gezien bij hoge concentraties een duidelijke beschermingsmechanisme optreedt.

Er valt ook veel te leren uit het dagverloop van de ozonfluxen en -concentraties. De hoogste ozonwaarden worden bereikt in de namiddag; fluxen daarentegen bereiken hun maximum na de middag. Dit duidt op een ontkoppeling tussen concentraties en fluxen. Deze werd ook vastgesteld voor het maandelijks verloop (Neirynek en Roskams, 2003). Een mogelijke correlatie tussen ozonconcentratie en -fluks is eerder indirect vermits processen binnen en buiten de stomata ontkoppeld zijn. Ozonopname is hoger tijdens de dag en tijdens de zomer. Dit wordt veroorzaakt door de hogere stomataire opname en fysisch-chemische reacties; meteorologische variabelen die aan de basis liggen van deze reacties, leiden dan veelal ook tot verhoogde ozonconcentraties (Mikkelsen et al., 2004).

Wat betreft de depositiesnelheden treedt de piek in depositiesnelheden in de zomer en lente vroeger op dan tijdens de winter en herfst. Volgens Hole et al. (2004) is dit het gevolg van de hogere T en lagere RH in zomernamiddagen (verminderde turgordruk). De hogere depositiesnelheden opgetekend voor herfstmaanden hebben te maken met het lager bereik van ozonconcentraties die bepalend is voor de grootte-orde van de depositiesnelheid. In de herfstperiode zijn de concentraties bijna gehalveerd t.o.v. de zomerperiode wat zich uit in hogere depositiesnelheden (figuur 7).

Het verloop van de O₃-fluxen is niet onderhevig aan een bepaalde trend ondanks de stijgende ozonconcentraties. Uit de reeks blijkt een toename in kroonweerstand te bestaan die eventueel gerelateerd zou kunnen worden aan verminderde ozonsinks (stomata, NO-emissie, terpenen).

De studie van de ammoniakfluxen geeft aan dat dit pollutant zeer snel neerslaat met een gemiddelde depositiesnelheid van 3.0 cm s⁻¹ (Neirynek et al., 2005). In tegenstelling tot ozon en zwaveldioxide is een minutieuze bepaling van de turbulente weerstanden noodzakelijk om het depositieproces van ammoniak te kunnen simuleren. In gunstige omstandigheden van RH, T en NH₃/SO₂ kan de kroonweerstand volledig wegvallen (zie annex).

De dagfluxen zijn afhankelijk van de kroonnatheid en ruim dubbel zo groot als de nachtelijke fluxen. De stomatale diffusie ageert overdag echter ook in parallel met de cuticulaire ad- en desorptie. De belangrijke invloed van cuticulaire desorptie blijkt uit de impact van de NH₃/SO₂ ratio op de weerstanden, de efficiënte depositie bij een waterverzadigd kroonoppervlak en de lage R_c weerstanden overdag voor een droog kronendak. Deze geregistreerde kroonweerstanden (medianen 30 s m⁻¹) zijn te laag voor stomatale weerstand. Dit kan verklaard worden door het feit dat onder invloed van transpiratie, een vervloeiing van hygroscopische partikels optreedt in de nabijheid van stomata (Wyers en Erisman, 1998). Zelfs onder heersende lage waarden voor RH van 60 % kan er in de omgeving hogere RH ontstaan die aanleiding geven tot condensatiekernen waarrond verdere vorming tot een

waterfilm gestimuleerd wordt (Burkhart en Eiden, 1994; Fitzgerald, 1975). Deze ageren dan als depositiekernen voor ammoniak en kortsluiten op die manier het stomatale diffusieproces. De emissiefluxen blijven beperkt tot minder dan 14% van de totale halfuurlijkse gemeten fluxen. Deze treden zowel op bij hoge als lage concentratieniveaus. De hoge ammoniakconcentraties leiden tot sterke opwaartse fluxen bij een droog kronendak tijdens droge, warme weersomstandigheden. In deze omstandigheden is het kronendak met ammoniak verzadigd (Andersen et al., 1999). Daling in RH en stijging van de temperatuur kan de ammoniakconcentratie in de grenslaag dermate verhogen (behoud evenwicht daar ammoniak in waterfilm minder oplosbaar wordt) zodat ammoniakvervluchtiging gaat optreden (NH_3 grenslaag $>$ NH_3 omgevingslucht). De emissie van ammoniak bij lage concentraties kan duiden op het bestaan van een stomataal compensatiepunt (stomatal emissie-) alhoewel verlaagde concentraties altijd onder het krooncompensatiepunt van ammoniak kunnen zakken na tijdelijk verhoogde ammoniakniveaus waardoor het opgeslagen ammoniak in de kroon (zowel substomatale ruimten als bladoppervlakte) weer afgegeven wordt. Het simuleren van emissiefluxen vanuit stomata of bladoppervlak is momenteel lopende.

6. Dankwoord

Wij danken Yves Buidin en Luc de Geest werkzaam aan het Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer (IBW) voor hun assistentie bij het verzamelen van gegevens en het onderhoud van het meetstation. Data van de sonische anemometer worden aangeleverd door het UIA die sinds 1996 instaan voor het beheer, waarvoor dank.

Wij zijn Filip Coopman erkentelijk voor het verzorgen van de lay-out en het afhandelen van de druk van dit rapport.

De VMM stond in voor de tweemaandelijks ijking van de SO_2 , NO_x en O_3 monitor, waarvoor we hen oprecht willen bedanken.

7. Literatuur

Andersen, H.V., Hovmand, M., Hummelshøj, P., Jensen, N.O., 1999. Measurements of ammonia concentrations, fluxes and dry deposition velocities to a spruce forest 1991-1995. *Atmospheric Environment* 33, 1367-1383.

Beljaars, A.C.L., Holtslag, A.A.M., 1990. Description of a software library for the calculation of surface fluxes. *Environmental Software* 5, 60-68.

Bosveld, F.C., 1991. Turbulent Exchange Coefficients over a Douglas Fir Forest. Final report Dutch Priority Programme on Acidification, project 190.1 Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI), De Bilt.

Burkhardt, J., Eiden, R., 1994. Thin water films on coniferous needles. *Atmospheric Environment* 28, 2001-2017.

Cermak, J., Riguzzi, F., Ceulemans, R., 1998. Scaling up from the individual tree to the stand level in Scots pine. I. Needle distribution, overall crown and root geometry. *Annales des Sciences Forestières* 55 (1-2): 63-88.

Dyer, A.J., Hicks, B.B., 1970. Flux-gradient relationships in the constant flux layer. *Quart.J.R. Met. Soc.* 96, 715-721.

Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M., Westrate, J.H., Bosveld, F.C., 1992. Measurement of the dry deposition flux of NH₃ onto coniferous forest. *Environmental Pollution* 75, 3-13.

Erismann, J.W., 1994. Evaluation of a surface resistance parametrization of sulphur dioxide. *Atmospheric Environment* 28, 2583-2594.

Fitzgerald, J.W., 1975. Approximation Formulas for the Equilibrium Size of an Aerosol Particle as a Function of Its Dry Size and Composition and the Ambient Relative Humidity. *Journal of Applied Meteorology*, 1044-1049.

Fowler, D., Flechard, C., Cape, J.N., Storeton-West, R.L., Coyle, M., 2001. Measurements of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. *Water, Air and Soil Pollution* 130, 63-74.

Fowler, D.; Sutton, M. A.; Flechard, C.; Cape, J. N.; Storeton-West, R.; Coyle, M., and Smith, R. I., 2001. Control of SO₂ dry deposition on to natural surfaces by NH₃ and its effects on regional deposition. *Water, Air and Soil Pollution* 130, 39-48.

Garland, J.A., 1978. Dry and wetted removal of sulfur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349.

Hicks, B.B., Meyers, T.P. Baldocchi, D.D., 1988. Aerometric Measurement Requirements for Quantifying Dry Deposition. In *Principles of Environmental Sampling*. 297-315.

Hole, L. R.; Semb, A., and Tørseth, K, 2004. Ozone deposition to a temperate coniferous forest in Norway ; gradient method measurements and comparison with the EMEP deposition module. *Atmospheric Environment*. 2004; 38(15):2217-2223.

Lamaud, E., Carrara, A., Brunet, Y., Lopez, A., Druilhet, A., 2002. Ozone fluxes above and within a pine forest canopy in dry and wetted conditions. *Atmospheric Environment* 36, 77-88.

Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Pilegaard, K., Hovmand, M.F., Jensen, N.O., Christensen, C.S., Hummelshøj, P., 2000. Ozone uptake by an evergreen forest canopy: temporal variation and possible mechanisms. *Environmental Pollution* 109, 423-429.

Mikkelsen, T.N., Ro-Poulsen, H., Hovmand, M.F., Jensen, N.O., Pilegaard, K., Egeløv, A.H., 2004. Five-year measurements of ozone fluxes to a Danish Norway spruce canopy. *Atmospheric Environment* 38, 2361-2371.

Neiryck, J., Roskams, P., 2001. Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 2000. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap. AMINAL. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

Neiryneck, J., Roskams, P., 2003. Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 2002. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap. AMINAL. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

Neiryneck, J., Roskams, P., 2004. Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 2003. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap. AMINAL. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

Neiryneck, J., Genouw, G., Coenen, S., Roskams, P., 2004. Depositie en luchtkwaliteit in Vlaamse bosgebieden. Mededelingen IBW 2004/1.

Neiryneck, J., Kowalski, A., Carrara, A., Ceulemans, R., 2005. DRIVING FORCES FOR AMMONIA FLUXES OVER MIXED FOREST SUBJECTED TO HIGH DEPOSITION LOADS. Atmospheric environment 39, 5013-5024.

Overloop, S., Roskams, P., 1999. Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 1998. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap. AMINAL. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

Padro, J., 1994. Observed characteristics of the dry deposition velocity of O₃ and SO₂ above a wetted deciduous forest. The Science of the Total Environment 146/147, 395-400.

VMM, 2004. Luchtkwaliteit Vlaamse Gewest 2003. Rapport Vlaamse Milieumaatschappij. Tekstgedeelte

Wyers, G.P., Otjes, R.P., Slanina, J., 1993. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia. Atmospheric Environment 27A, 2085-2090.

Wyers, G.P., Erisman, J.W., 1998. Ammonia exchange over coniferous forest. Atmospheric Environment 32, 441-451.

Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2002. On ozone dry deposition-with emphasis on non-stomatal uptake and wetted canopies. Atmospheric Environment 36, 4787-4799.

8. Annex