

Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat

J. Neiryndck en P. Roskams

Jaarverslag 2005

INBO.R.2006.43

Auteur:
Johan Neiryndck, Peter Roskams

Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek
Wetenschappelijke instelling van de Vlaamse Overheid

Het Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek (INBO) is ontstaan door de fusie van het Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer (IBW) en het Instituut voor Natuurbehoud (IN).

Vestiging:
INBO Geraardsbergen
Gaverstraat 4,
9500 Geraardsbergen
www.inbo.be

e-mail:
e-mail: johan.neiryndck@inbo.be

Wijze van citeren:
Neiryndck, J., Roskams, P. (2006).
Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 2005. .
INBO.R.2006.43. Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek, Brussel

Depotnummer: D/2006/3241/325

Rapportnummer: INBO.R.2006.43.

ISSN: 1782-9054

Druk:
Managementondersteunende diensten van de Vlaamse overheid

Foto cover:
boven: meting windsnelheid en globale instraling boven kronendak Grove den
onder: metingen relatieve vochtigheid en temperatuur in de onderetage

(c) 2006, Instituut voor Natuur- en Bosonderzoek

Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat

J. Neiryneck en P. Roskams

Jaarverslag 2005

INBO.R.2006.43

Samenvatting

In 2005 werd de laagste SO₂ concentratie gemeten sedert de start van de metingen, waarbij de SO₂ concentratie sedert 1995 ongeveer gehalveerd is. De ozonconcentratie daarentegen vertoont een stijgende trend tot 2003, maar valt nadien op lagere concentraties terug. In 2005 was de over het groeiseizoen geaccumuleerde ozondosis over 40 ppb of AOT40 index lager dan de kritische AOT40-index voor langdurige blootstelling van 10.000 ppbuur. Stikstofoxiden zijn niet onderhevig aan een duidelijke trend wat in overeenstemming is met het uitblijven van een dalende trend bij de natte en doorvaldepositie van nitraat. De stikstofoxiden overschrijden nog steeds de kritische niveaus voor acute en chronische blootstelling voor planten.

De daling van de SO₂-concentraties gedurende de 10-jarige meetperiode heeft geleid tot een proportionele daling van de fluksen. Momenteel fluctueert de netto-fluks van SO₂-S rond de 5 kg S ha⁻¹ jaar⁻¹.

De depositiesnelheid u_d en kroonweerstand R_c voor ozondepositie vertonen een jaarpatroon dat afwijkt van de ozonconcentratie wat op een ontkoppeling van fluksen en concentraties wijst. Depositiesnelheden zijn maximaal vanaf augustus t.e.m. oktober waarin de kroonweerstand minimale waarden bereikt. Depositiesnelheden zijn op hun minimum in het voorjaar door de hoge kroonweerstand. De hoge kroonweerstand in het voorjaar vormen de oorzaak voor de lage voorjaarsfluksen ondanks de riante aanwezigheid van atmosferisch ozon. De lagere kroonweerstand in het najaar begunstigen op hun beurt de ozonfluks ondanks de dalende ozonwaarden.

De NO_x fluksen berekend volgens de gradiëntmethode zijn opwaarts gericht en bedragen gemiddeld 8.5 ng N m⁻² s⁻¹. De emissiefluksen van NO_x zijn ook onderhevig aan een uitgesproken dagcyclus. De emissiefluks van NO_x vertoont haar maximum tijdens de morgen (40 ng N m⁻² s⁻¹) wanneer de turbulentie op gang komt en het opgestapelde NO onder het kronendak aan de atmosfeer wordt vrijgesteld. Rond de middag neigt de NO_x uitwisseling naar depositie (-10 ng N m⁻² s⁻¹).

Unidirectionele modellen werden aangewend om ondermeer de depositie van gasvormige componenten HONO en HNO₃ of partikels (pNH₄, pNO₃) te modelleren. Daaruit bleek dat deze stikstofcomponenten een substantiële bijdrage tot de droge depositie van stikstof leveren.

Het bidirectionele karakter van de ammoniakfluksen werd bestudeerd aan de hand van compensatiemodellen. Deze houden rekening met het feit dat er een oppervlakte concentratie bestaat die aanleiding kan geven tot emissie episodes bij lagere omgevingsconcentraties. Als gevolg van deze oppervlakteconcentratie is de depositiesnelheid en kroonweerstand niet meer onafhankelijk van de omgevingsconcentratie.

De studie van de meetreeksen via bidirectionele modellen bracht enkele belangrijke zaken aan het licht. Eerst en vooral geschiedde de netto-emissie van ammoniak zowel door emissie van ammoniak doorheen de stomata als via desorptie van voorheen neergeslagen ammoniak op het kroonoppervlak. De stomataire emissie kon oplopen tot meer dan 50 ng m⁻² s⁻¹ en werd gemodelleerd als lang uitgesponnen emissie episodes via een apoplastische NH₄⁺/H⁺ ratio van 1375 tijdens de zomer en 3300 tijdens de lenteperiode. De cuticulaire desorptie werd typisch geïnitieerd in de morgen tijdens het opdrogen van de ochtenddauw op het bladoppervlakte. De desorptiepieken zijn doorgaans abrupter en korter in duur dan de stomatale emissiefluksen.

De stomatale emissies traden tijdens het groeiseizoen bijna ononderbroken door maar werden grotendeels opgevangen door de neerwaartse cuticulaire ammoniakfluksen die de belangrijkste depositiecomponent van de totale fluks uitmaken te Brasschaat.

Engelse abstract

In 2005 the lowest SO₂ concentrations since the beginning of the measurements, were recorded. Levels of SO₂ have been more than halved since then and continue to decline. The ozone levels featured an increasing trend up to 2003, but since then levels are dropping. No exceedance of the critical level of long term ozone exposure expressed by AOT40-index (accumulated ozone above a threshold of 40 ppb) for forest vegetation (10.000 ppbuur) was recorded. Nitrogen oxides were not subject to a distinct trend, which was in agreement with the lacking trend in wet and throughfall nitrate deposition. NO_x still exceeded levels of acute and chronic of exposure to semi-natural vegetation.

The drop in SO₂-levels during the 10-year monitoring period has lead to a concomitant decrease in fluxes. Actually, dry deposition of SO₂-S varies around 5 kg S ha⁻¹ year⁻¹.

Yearly course of deposition velocity u_d and canopy resistance R_c for ozone deposition differs from that of ozone levels indicating decoupling of fluxes from concentrations. Deposition velocities are the highest from Augustus till October when R_c attains minimal values. On the contrary, u_d is the lowest during spring (highest R_c). The high R_c in spring is the main cause for low fluxes despite the high levels of ozone. The low R_c in the fall favours the ozone flux despite the declining ozone levels.

The net NO_x flux, calculated according to the gradient method, is upward and averages 8.5 ng N m⁻² s⁻¹. The emission fluxes of NO_x display a distinct diurnal variability. Emission fluxes of NO_x feature a maximum in the morning (40 ng N m⁻² s⁻¹) when turbulence is initiated and the accumulated NO in the trunk space is released to the atmosphere. Around noon, exchange of NO_x tends to deposition (-10 ng N m⁻² s⁻¹).

Unidirectional deposition models were applied to estimate dry deposition of nitrogen containing gases HONO and HNO₃ or particles (pNH₄, pNO₃). They significantly contributed to the dry deposition of nitrogen.

The bidirectional nature of ammonia fluxes was studied using canopy compensation models. These take into account the existence of a surface concentration, which leads to emission episodes at low ambient levels. As a consequence, deposition velocity and canopy resistance are not longer independent from ambient concentrations.

The study revealed a.o. that net-emission of ammonia took place both from emission of ammonia through the stomata as desorption of previously deposited ammonia along the leaf surface. Stomatal emissions could amount to more than 50 ng m⁻² s⁻¹ and were modelled as long sustained emission events with an apoplastic NH₄⁺/H⁺ ratio of 1375 during the summer and 3300 during spring time. Cuticular desorption was typically triggered in the morning during desiccation of dew from the leaf surface. Desorption peaks appear as abrupt pulses and are shorter in duration than stomatal emissions.

Stomatal emissions took place almost continuously across the growing season but were largely offset by the downward cuticular fluxes, which comprised the main deposition component of the total flux at Brasschaat.

Inhoud

1. Inleiding	7
2. Methodiek	8
2.1. Meetlocatie, - methodiek en –cyclus	8
2.2. Bepalingen fluksen	11
2.2.1. Gradiëntmeting	11
2.2.1.1. theorie	11
2.2.1.2. datafiltering en rejectiecriteria	12
2.2.2. Depositie modellen	12
2.2.2.1. unidirectionele modellen	12
2.2.2.2. bidirectionele modellen	14
3. Concentratieniveaus	18
3.1. Concentratieniveaus 2005	18
3.2. Trends concentratie 1995-2005	21
3.3. Tijdreeksanalyse van gasvormige componenten met bijdrage van meteorologische variabelen 1995-2005	22
3.4. Kritische normen	26
4. Fluksen	27
4.1. Gradiëntmetingen	27
4.1.1. SO₂	27
4.1.1.1. karakteristieken	27
4.1.1.2. trends 1995-2005	28
4.1.2. O₃	28
4.1.2.1. karakteristieken	28
4.1.2.2. trends	39
4.1.3. NO_x	30
4.1.3.1. karakteristieken NO_x concentraties	30
4.1.3.2. gradiënten	31
4.1.3.3. fluksen	31
4.2. Depositie modellen	33
4.2.1. Unidirectionele modellen voor depositie stikstofcomponenten	33
4.2.2. Bidirectionele modellen voor ammoniakdepositie	34
4.2.2.1. Geselecteerde tijdsreeksen	34
4.2.2.2. Modelresultaten voor krooncompensatiepuntmodellen	35
5. Conclusies	41
5.1. concentraties	41
5.2. gradiëntmetingen	41
5.3. unidirectionele depositie modellen	42
5.4. bidirectionele depositie modellen	42
6. Dankwoord	44
7. Literatuur	45

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 fluksen (NH_3 , NO_x , SO_2 en O_3). Naast gradiëntmetingen, worden fluksen ook modelmatig verkregen (bv. Andere NO_y componenten). Op die manier wordt 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 UA (universiteit van Antwerpen) die de sonische anemometer sinds 1996 op de toren beheert en instaat voor de bepaling van CO_2 -fluksen op de site. Door de wederzijdse aanlevering van data staan de UA en IBW in een continue kruisbestuiving met mekaar. De VMM staat in voor een tweemaandelijks ijking van de monitoren.

De monitoring van concentraties en fluksen in bosomgeving is vereist om effect van brongerichte maatregelen op de concentratieniveaus en fluksen 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 waarvan de doelstellingen o.a. betrekking hebben tot verbetering van monitoring van de luchtkwaliteit door herziening van nationale emissieplafonds.

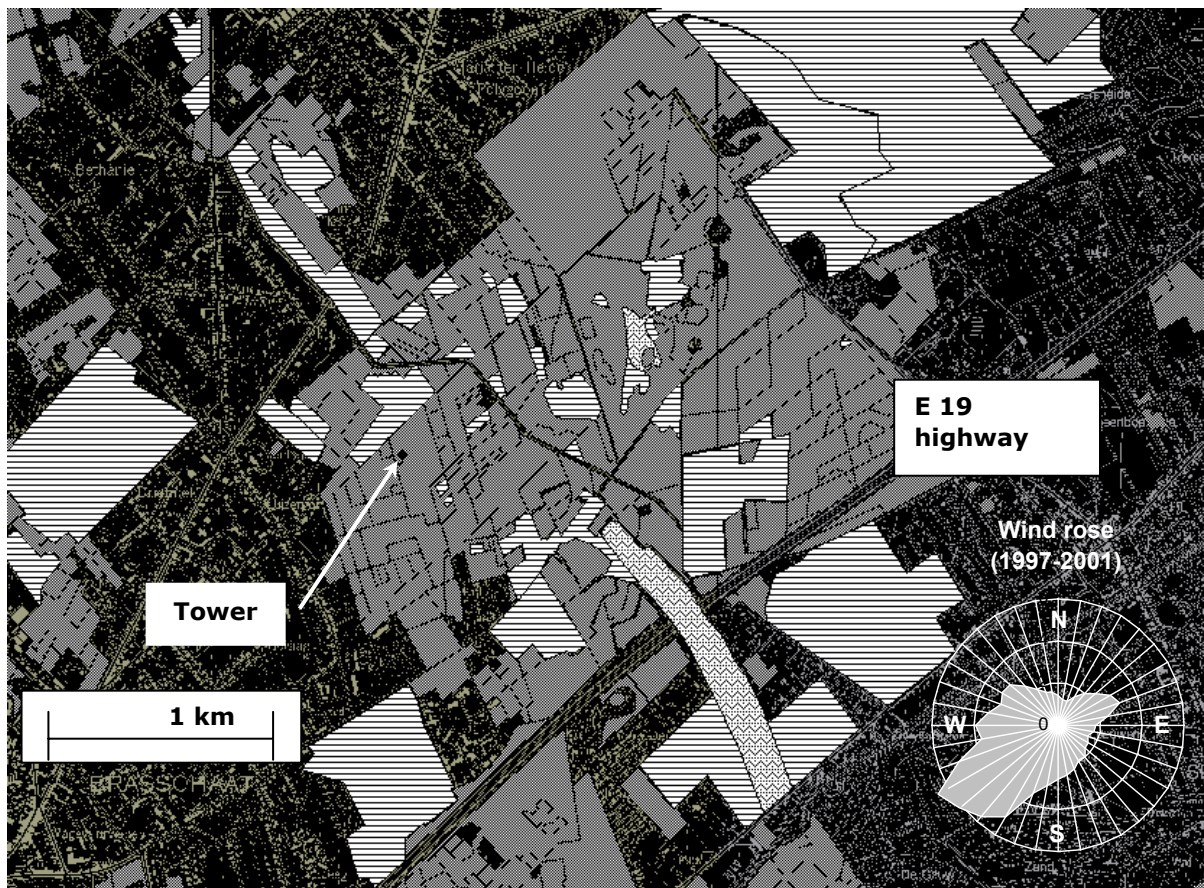
Onderhavig verslag biedt extra aandacht aan de geleverde inspanning rond de fluxmetingen die sinds 1996 beschikbaar zijn. Deze lenen zich perfect ter studie van tijdsreeksanalyse van fluksen, concentraties en kroonweerstanden. Naast bespreking van de fluxeigenschappen en de kroonweerstand die uitgeoefend wordt op een bepaald pollutant, wordt ook aandacht besteed aan de modellering van de fluksen via bidirectionele modellen. Metingen van ammoniakfluksen hebben aangetoond dat er een belangrijke kroonweerstand bestaat voor ammoniakopname. In bepaalde gevallen werd duidelijk emissie aangetoond waarvan de oorzaken tot nu toe onbekend waren. Er wordt een aanzet gegeven om de mechanismen achter deze uitwisseling te achterhalen.

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 bosccosystemen (bosbodemeetnet) te Brasschaat, provincie Antwerpen (51°18'33" N, 4°31'14" E). Het dennenbestand (*Pinus sylvestris* L) maakt deel uit van het 150 ha groot domeinbos 'De Inslag' en is aangeplant in 1929. Samen met parkgebieden en privé-bos beslaat het boscomplex ongeveer 300 ha.

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, gegolfd: waterpartij, zwart: bebouwing)

In 1995 bedroeg het stamtal van het dennenbestand 542 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 (UA, voorjaar 2001) blijkt dat het huidige stamtal gedaald is tot 376 ex ha⁻¹ (met overeenstemmend grondvlak = 27.1 m² 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 een gemiddelde hoogte van 21.5 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 verkeersemisatie 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 iijing van de ozonmonitor gebeurde met een interne ozongenerator.

Daarnaast werden de monitoren van SO₂ en NO_x zesmaal per jaar gecontroleerd door de VMM-ijkbank. De ozonmonitor werd jaarlijks in het BIM afgeleverd voor controle en iijing 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

De bepaling van NH₃ werd uitgevoerd met de AMANDA Gradient Module (Wyers et al., 1993), een annulaire denuder die ontworpen is voor continue metingen van ammoniak op 3 verschillende hoogtes (23, 31 en 39 m). In tegenstelling tot overige monitoren beschikt de AMANDA over korte "sample lines" waardoor verliezen in de aanvoerleidingen (ten gevolge van condensatie) beperkt worden. De detectielimiet van het apparaat bedraagt 0.1 µg NH₃ m⁻³ wat, rekening houdende met de bestaande gradiënten, het apparaat geschikt maakt voor gradiëntmetingen. Op elke hoogte is een denuder opgesteld die bestaat uit 2 concentrische glazen cilinders waartussen een zwak zurige oplossing (3.6 mM NaHSO₄) met een constant debiet stroomt. De omringende lucht wordt laagsgewijs door de annulaire ruimte aangezogen, waardoor ammoniak in de absorptieoplossing terechtkomt. Dit debiet (28 liter min⁻¹) wordt gecreëerd door een wateringpomp. Het watermonster wordt vervolgens naar een 3-wegklep gepompt waar het ofwel naar het detectiesysteem wordt gestuurd of naar het afvoervat wordt overgebracht. Om de 2 minuten wordt de sample stroom van een van de denuders via één van de 3-wegkleppen naar het detectiesysteem geleid waar het gedurende 90 seconden stabilisatie ondergaat en de overige 30 seconden aan een meetprocedure (conductiviteitsmeting) onderworpen wordt. Na verstrijken van deze 2 minuten is het watermonster van de volgende denuder aan de beurt.

In de detector wordt de sample stroom basisch gemaakt waardoor ammoniak gasvormig wordt. Het monster wordt binnen de ionenwisselaar langsheen een permeabel membraan geleid. Aan de andere zijde van het membraan die alleen voor gassen permeabel is, stroomt gedemineraliseerd water waarin ammoniak opgenomen wordt. De conductiviteit van dit monster is een maat voor de ammoniakconcentratie in de omgevende lucht. Voor onderhavig verslag werd gebruik gemaakt met de gradiëntmetingen van 1999 t.e.m. 2002.

Dagbemonstering van NH_4 -aerosolen ($< 2.5 \mu\text{m}$) werd de voorbije jaren uitgevoerd door het CODA, de VITO en de UA (De Temmerman en Overloop, 1999). De laatste 2 instellingen voerden ook metingen van NO_3 -aerosol en gasvormig HNO_3 uit (Berghmans et al., 2001; Eyckmans et al., 2001). De bepaling van deze gas/aerosol fracties gebeurt discontinu (bemonstering met nadien analyse) door middel van een droge denuder in combinatie met een dubbele filter. Een specifiek absorbens aangebracht op de denuderbuis (citroenzuur of oxaalzuur voor basische gassen, Na_2CO_3 voor zure gassen) haalt vooraf het gasvormig ammoniak of HNO_3 uit de bemonsteringsstroom op basis van het verschil in diffusiviteit tussen gas en aerosolen. Door een kleine verblijftijd (ordegrootte van 0,1 seconde) van de aerosolen in de denuder gaan de aerosolen ongehinderd door en kunnen dan opgevangen worden op een nageschakeld filterpack op het einde van de denuderbuis. Als denuderbuis gebruikten het CODA en UA annulaire denuders terwijl de VITO compactere honingraatdenuders inzette (Koutrakis et al., 1990, 1993).

De meetcampagnes vonden meestal plaats op een hoogte van 24 m. Dagelijks werd op middernacht een nieuw denuder-filterpack beladen d.m.v. een stalenwisselaar die beurtelings met een vacuümeenheid verbonden was (aanzuigdebieten van ongeveer 10 L min^{-1}). De stalen werden om de 4 tot 7 dagen losgekoppeld van de stalenwisselaar en naar het laboratorium gebracht. Terzelfder tijd werd de wisselaar van nieuwe onbeladen denuder-filterpacks voorzien. Op basis van het debiet dat door de buis gezogen wordt, en de bepaling van de gecapteerde hoeveelheid op het denuder/filterpack kon de concentratie van resp. gas en aerosol op dagbasis bepaald worden.

Dagbemonstering van NH_3 and NH_4 partikels werden uitgevoerd door VITO tussen september 1999 en juli 2000. De bemonstering van pNO_3 , HONO and HNO_3 werd uitgevoerd in januari-maart 2001 (*winter campagne NO_y 2001*). De bijkomende metingen van geoxideerd stikstof door de Universiteit van Antwerpen werd verricht tijdens de maanden juli, september en oktober 2000 (*zomer/vroege herfst campagne NO_y 2000*).

De immissiegegevens worden gekoppeld aan het databestand van de meteorologische metingen die sinds 1995 op de toren verricht worden. Deze omvatten verticale profielen van luchttemperatuur en relatieve vochtigheid (40, 32, 24, 10 en 2 m), windsnelheid (24, 32 en 40 m). Op 40 m hoogte wordt de inkomende korte golfstraling, de korte- en lange golfstralingsbalans, windrichting, neerslag en fotosynthetisch actieve straling gemeten. Een sonische anemometer registreert op 41 m hoogte sinds 1997 gegevens van wrijvingsnelheid en atmosferische stabiliteit (Carrara et al., 2003). Een bladnatheid sensor is opgesteld op een hoogte van 18 m ter hoogte van de kronen.

2.2. Bepalingen fluksen

2.2.1. Gradiëntmeting

2.2.1.1. theorie

Uit voorgaande studies (Neiryndck en Roskams, 2001; Overloop en Roskams, 1999) bleken ammoniak en ozon over de grootste gradiënten te beschikken. Gradiënten van SO₂ en NO_x zijn kleiner en onderhevig aan een grotere meetfout. Om de depositiefluks van bovenvermelde gassen (ozon in voorbeeld) te bepalen wordt teruggegrepen naar de gradiëntmethode (Dyer en Hicks, 1970; Businger et al., 1971):

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

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 UA. De referentiehoogte z is de geometrische hoogte over het meetinterval 23-39m ($\sqrt{z_1 z_3}$); 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 gradiënt (in $\mu\text{g m}^{-4}$) wordt gemeten tussen niveau 24 (z_1) en 40 m (z_3) en wordt benaderd als (hier voor ozon):

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

met:

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

2.2.1.2. datafiltering en rejectiecriteria

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

- stationariteit: $(z/c) \cdot (dc/dt) < 0.01$ (c: concentratie pollutent);
- maximaal mogelijke turbulente depositiesnelheid: $< v_{d\max}$ ($= 1/R_a$; inverse aerodynamische weerstand) voor SO_2 en O_3 , voor NH_3 en $\text{NO}_x < 2 \cdot v_{d\max}$;
- uitsluiten advection: $u^* > 0.1 \text{ m s}^{-1}$;
- detectielimiet: 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.

2.2.2. Depositie modellen

2.2.2.1. unidirectionele modellen

De fluks van een gas wordt gedefinieerd als:

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

Deze fluks is unidirectioneel en houdt geen rekening met een mogelijke emissie van het desbetreffende gas vanuit stomata of cuticula. Dergelijke emissie treedt op als de omgevingsconcentratie c hoger ligt dan het compensatiepunt van de vegetatie: c_p . Neerwaartse fluks (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:

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

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 aerodynamische weerstand (R_a ; weerstand die ondervonden tijdens transport door de turbulente laag) werden berekend volgens Garland (1978):

$$R_d(z-d) = \frac{1}{ku_*} \left[\ln \left[\frac{z-d}{z_0} \right] - \Psi_h \left(\frac{z-d}{L} \right) + \Psi_h \left(\frac{z_0}{L} \right) \right]$$

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. (1987) gedefinieerd als:

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

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

De kroonweerstand (R_c) voor gasopname bestaat uit een stomatale weerstand (R_{stom}), een bodemweerstand (R_{soil}) samen met een binnenkroonse aerodynamische weerstand (R_{inc}) en een cuticulaire weerstand (R_w) die parallel geschakeld zijn:

$$R_c = \left[\frac{1}{R_{stom}} + \frac{1}{R_{inc} + R_{soil}} + \frac{1}{R_w} \right]^{-1}$$

De termen uit deze vergelijking worden geschat met parametrisaties vermeld in Wesely (1989) en Erisman et al. (1994). Voor NO_2 wordt aangenomen dat de opname enkel plaatsgrijpt doorheen de stomata terwijl HNO_3 enkel neerslaat langsheen het bladoppervlak. Voor NO en NO_2 worden de bodemweerstand voorgesteld door Ganzeveld en Lelieveld (1995) toegepast. Gezien data betreffende HONO depositie ontbreken, wordt de kroonweerstandsmoellering aangenomen gelijkend te verlopen aan dat van SO_2 , gezien hun gelijkaardige chemische eigenschappen (Erisman et al., 1994).

De depositiesnelheid u_d voor partikels (NH_4 , NO_3) wordt berekend met het model of Slinn (1982):

$$u_d = u_g + \left[R_a + u_{ds}^{-1} \right]^{-1}$$

waarbij u_g = gravitaire sedimentatiesnelheid van partikels, u_{ds} = oppervlakte depositiesnelheid. R_a is the aerodynamische weerstand op 50 m hoogte. Vermits in de meetcampagnes enkel kleine partikels (geen u_g) gemeten werden, kunnen we bovenstaande vergelijking reduceren tot een turbulente contributie (via R_a) en een oppervlakte depositiesnelheid met volgende vorm:

$$v_{ds} = E \frac{u_*^2}{u_h}$$

waarbij E = collectie-efficiëntie, u_* = de wrijvingsnelheid en u_h = de windsnelheid bovenaan de kronen (24 m).

De collectie-efficiëntie van het ontvangende oppervlak hangt af van verschillende depositieprocessen, de afmetingen van het betreffende aerosol, atmosferische condities en oppervlakte-eigenschappen. De efficiëntie E houdt rekening met de specifieke distributie van de afmetingen en eigenschappen van de aerosol in kwestie (NH_4 , SO_4 , NO_3 , BC), de wrijvingsnelheid en de relatieve vochtigheid (referentiehoogte). Het belang van de relatieve vochtigheid houdt verband met het fenomeen van groeitoename van hygroscopische partikels tijdens vochtige weersepisodes. Veranderingen in afmetingen kunnen een bijzonder substantiële bijdrage leveren: een hygroscopisch ammoniumsulfaatpartikel met een straal van $0.5 \mu\text{m}$ kan bij een relatieve vochtigheid van 100 % een straal van $3.5 \mu\text{m}$ bereiken. De aangroeiensnelheden van deze partikels zijn daarbij hoog genoeg in vergelijking met het tijdsverloop van droge depositieprocessen om in rekening gebracht te worden. Tevens wordt er rekening gehouden met de mogelijkheid van partikelweeromstuit in droge weersomstandigheden. Voor Brasschaat werd gebruik gemaakt van de parameterisaties, verricht door Ruigrok et al. (1997) voor het Douglasbestand te Speuldersbos (NL).

2.2.2.2. bidirectionele modellen

Voor ammoniak wordt vastgesteld dat de fluxs zowel neer- als opwaarts kan zijn. De meetcampagne 1999-2001 bracht aan het licht dat 14 % van de netto-fluxen uit emissie-episodes bestond. Deze emissiefluxen ontstaan zowel uit afgifte van ammoniak door de stomata als door vervluchtiging van ammoniak vanuit evaporerende waterfilms aanwezig op het bladoppervlak. Voor onze dataset werden twee bidirectionele modellen uitgetest. Het eerste is een statisch model (a) waarbij emissie via de stomata mogelijk is; de cuticulaire fluxs verloopt daarentegen slechts in 1 richting: naar het bladoppervlakte toe. Het tweede model (b) laat ook emissie van het bladoppervlak toe en is eveneens dynamisch daar het de depositiegegevens uit voorafgaande periode in rekening brengt.

a. Statisch Krooncompensatiepunt-cuticulair weerstands (χ_c - R_w) model

In dit model (Sutton et al., 1993), wordt de net flux boven het kronendak (F_t) opgedeeld in een bidirectionele flux via de stomataire weerstand (F_s) en de unidirectionele flux op het bladoppervlak (F_w):

$$F_t = F_s + F_w$$

$$F_s = \frac{(\chi_s - \chi_c)}{R_s}; \quad F_w = \frac{-\chi_c}{R_w}$$

De stomataire uitwisseling (F_s) wordt bepaald door het verschil tussen de kroonconcentratie (χ_c) en het stomataire compensatiepunt (χ_s), d.i. de gasconcentratie in de substomataire holten van de bladeren. Deze laatste is gerelateerd met het opgeloste $[\text{NH}_4^+]$ en de pH in de apoplast via de temperatuursrespons van de gecombineerde Henry en oplossingsequilibria (Nemitz et al. 2000):

$$\chi_s = \frac{161500}{T} \exp(-10380T^{-1}) \frac{NH_4^+}{H^+}$$

Waarbij T de bladtemperatuur is uitgedrukt in K, alle concentraties worden uitgedrukt in mol l⁻¹. Stomataire emissie treedt op wanneer $\chi_s > \chi_c$. De stomataire weerstand (R_s) wordt gemodelleerd via een multiplicatief model (Hicks et al., 1987). De apoplastische concentratie ratio $[NH_4^+]/[H^+]$ ook weergegeven als Γ is onafhankelijk van de meteorologische parameters. De flux op de cuticula (F_w) hangt af van de cuticulaire weerstand (R_w), dewelke is verondersteld af te nemen bij toenemende relatieve vochtigheid.

Het krooncompensatiepunt (χ_c) is het resultaat van twee met mekaar concurrerende depositiewegen en wordt berekend als volgt:

$$\chi_c = \frac{[\chi\{z-d\}/(R_a\{z-d\} + R_b) + \chi_s/R_s]}{[(R_a\{z-d\} + R_b)^{-1} + R_s^{-1} + R_w^{-1}]}$$

Met R_a en R_b als respectievelijk aerodynamische en laminaire grenslaagweerstand bepaald volgens Garland (1978) en Hicks et al. (1987).

De net flux F_t boven het kronendak kan berekend worden uit χ_c :

$$F_t = -\frac{\chi_{(z-d)} - \chi_c}{R_a\{z-d\} + R_b}$$

Emissie boven het kronendak treedt op wanneer de omgevingsconcentratie $\chi_{(z-d)} > \chi_c$.

b Dynamisch Krooncompensatiepunt-cuticulair condensator (χ_c - C_d) model

Dit model werd uitgebreid met een bidirectionele flux voor cuticula die de voorgeschiedenis van depositie voor de ammoniumpoel op de bladoppervlakte in rekening brengt. Ammoniak kan dus zowel ad- als desorberen van cuticula afhankelijk van de relatieve vochtigheid, natheid en zuurtegraad van de waterfilm (Sutton et al., 1998). De cuticulaire flux F_d wordt benaderd als een condensator met een capacitantie (C_d). De flux die de condensator binnengaat of verlaat is:

$$F_d = \frac{(\chi_d - \chi_c)}{R_d} \quad \text{met} \quad \chi_d = \frac{Q_d}{C_d}$$

waarbij Q_d en χ_d de adsorptielading ($\mu\text{g m}^{-2}$) en -concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) voorstellen geassocieerd met de condensator terwijl R_d de ladingsweerstand van de condensator voorstelt. Een schatting van C_d kan verkregen worden uit de oplosbaarheidsevenwichten voorgesteld door Sutton et al. (1993) en de bijhorende dikte van de water film aanwezig op het kronendak ($M_{H_2O}^c$):

$$C_d = M_{H_2O}^c \left[[H^+] 10^{1.6035 - 4207.6/T} + (10^{1477.7/T - 1.6937}) \right]$$

Waarbij C_d en $M_{H_2O}^c$ respectievelijk in meters en graden Kelvin uitgedrukt worden.

Het krooncompensatiepunt (χ_c) wordt als volgt berekend:

$$\chi_c = \frac{[\chi\{z-d\}/(R_a\{z-d\}+R_b)+\chi_s/R_s+\chi_d/R_d]}{[(Ra\{z-d\}+Rb)^{-1}+R_s^{-1}+R_d^{-1}]}$$

Om het model te laten lopen moet een initiële waarde voor $Q_{d\{i\}}$ gegeven worden. De nieuwe condensator lading na verloop van t seconden wordt dan:

$$Q_{d\{i+t\}} = Q_d - F_d \cdot t$$

Het dynamisch model houdt tevens rekening met netto-opname van NH_3 door het bladoppervlakte door de bladopname $Q_{d\{i\}}$. De K_r term kan bij de vergelijking gevoegd worden waarbij K_r een reactiesnelheidsconstante voorstelt (s^{-1}).

c Parameterizaties van de modellen

De stomataire weerstand (R_s) wordt verkregen via het modelleren van de weerstand voor waterdamp gebruik maken van een multiplicatief model (Hicks et al., 1987) als functie van de fotosynthetisch actieve straling ($PPFD$) waarbij rekening wordt gehouden voor de effecten van verzadigingsdeficit (vpd), water potentiaal (ψ) en temperatuur (T). De stomataire bladweerstand voor water damp (r_s) wordt uitgedrukt als:

$$r_s = a \left(\frac{1 + b / PPFD}{f_\psi f_T f_{vpd}} \right)$$

Waarbij a staat voor een plantspecifieke minimum stomataire weerstand voor waterdamp, terwijl b is een lichtresponsparameter voor *Pinus* soorten voorgesteld door Meyers et al. (1998). De dimensieloze functies $f(T)$, $f(vpd)$, en $f(\psi)$ stellen de geleidbaarheidreducerende effecten veroorzaakt door ψ , T en vpd (Jarvis, 1976). De waterstressfunctie was dezelfde als voorgesteld door Lagzi et al. (2004). Voor de zandige bodem te Brasschaat wordt de bodemvochtreserve op veldcapaciteit en bij verwelkingpunt bepaald op resp. 0.14 and 0.04 $m^3 m^{-3}$ (Van Orshoven, 1992). Bodemvochtgehalte werd bepaald via TDR sensoren (time domain reflectometry). Parameters voor correctiefuncties van T en vpd werden genomen van Meyers et al. (1998). Vermits de diffusie van ammoniak gelijk is aan deze van waterdamp, werd geen correctie toegepast voor verschillen in moleculaire diffusie om de bladweerstand voor ammoniak te bepalen. De stomataire weerstand op bladniveau (r_s) werd opgeschaald naar het ganse kronendak via de footprint gerelateerde LAI (leaf area index).

De Γ factor werd bepaald door ammoniakconcentraties te selecteren uit individuele dagreeksen waarbij de flux van zin veranderde en die uit te plotten tegenover temperatuur. Daarbij werden enkel data voor RH onder 55 % gebruikt daar onder deze waarden cuticulaire desorptie in principe uitgesloten is. Data vanaf juni 1999 tot november 2001 werden gegroepeerd volgens seizoenen om mogelijke seizoenale verschillen in stomataire emissie en ammoniakcompensatiepunt te achterhalen. De kroontemperatuur werd benaderd via de temperatuur op 24 m.

De weerstand voor opname op het bladoppervlakte (R_w) wordt geparameteriseerd door een selectie te maken van gemeten nachtelijke weerstanden R_c bij niet-regenweer waarbij verder een onderscheid gemaakt wordt voor een droge kroon (waarde bladnatheidsensor = 0), nat ($0 < \text{bladnatheid sensor} < 1$) en waterverzadigde bladoppervlakte (waarde

bladnatheidsensor = 1). Ze werden gerelateerd met relatieve vochtigheid via volgende regressievorm:

$$R_W = a \exp([1 - RH]/b)$$

De coëfficiënten a en b werden gefit voor elke categorie van kroonnatheid en werden verder opgedeeld in verschillende NH₃/SO₂ ratio en temperatuurklassen (Neiryck et al., 2005). Deze R_w functies werden gebruikt om de nachtelijke cuticulaire weerstanden te simuleren (stomata gesloten). Voor condities overdag werden dezelfde afleidingen gemaakt daarbij gebruik makende van halfuurlijkse gegevens waarbij de bladnatheid > 0.75 (open stomata bedekt door waterlaagje). Voor episodes met regen kon geen relatie met de relatieve vochtigheid gelegd worden en werd een constante waarde van 10 s m⁻¹ gebruikt.

De waterfilm dikte van het kronendak $M_{H_2O}^c$ (dynamisch model) wordt verkregen door de leaf area index LAI te vermenigvuldigen met de waterfilm dikte voor elk individueel blad (persoonlijke mededeling J. Burkhardt):

$$M_{H_2O}^c = LAI \cdot 0.0031 \cdot \exp(3.5061 \cdot \text{bladnatheid})$$

Met een opgeschaalde footprint LAI variërend tussen 1.7 and 3, werden canopy area water film diktes $M_{H_2O}^c$ van 0.005 tot 0.30 mm verkregen.

De ladingsweerstand (R_d) werd berekend met $R_d = 5000/C_d$ voor een nat kronendak en $8000/C_d$ voor een droog kronendak vermits in deze condities een hogere R_d verwacht wordt door opdrogen van de waterlaagjes. Parameterisaties van de reactiesnelheidsconstante K_r en de zuurtegraad van de waterfilm werd verkregen door de bias tussen gemodelleerde en geobserveerde fluksen te verminderen.

3. Concentratieniveaus

3.1. Concentratieniveaus 2005

Het verloop van de concentraties is duidelijk seizoensgebonden. Voor SO₂ en NO_x worden de hoogste maandgemiddelden tijdens de winter- en herfstperiode (januari t.e.m. maart en sep/okt t.e.m. december) opgetekend (Tabel 2). Dit heeft te maken met de lagere oxidatiecapaciteit van de atmosfeer, de lagere atmosferische menging en de hogere emissies door o.a. gebouwverwarming, elektriciteitscentrales tijdens de winterperiode. In november wordt het hoogste maandgemiddelde voor SO₂ (12.1 µg m⁻³) en het hoogste daggemiddelde (41.6 µg m⁻³) gemeten.

Voor NO en NO₂ wordt het hoogste maandgemiddelde in november (resp. 25.2 en 38.8 µg m⁻³) opgetekend. De hoogste dagwaarden voor NO en NO₂ (resp. 122.8 en 69 µg m⁻³) vallen in resp. december en februari.

De hoogste maandgemiddelden van ozon worden genoteerd in de periode van april t.e.m. september. Ozon heeft haar hoogste maandgemiddelde concentraties in juni (68.5 µg m⁻³). In deze maand loopt de maximale daggemiddelde op tot resp. 134.6 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	10.5	7.6	9.1	8.2	7.2	8.4	6.5	7.4	9.7	6.3	12.1	10.0
Max	40.2	30.3	26.4	15.8	17.9	25.0	31.3	17.0	19.3	16.5	41.6	26.8
O ₃												
Gem	30.4	38.8	33.1	51.6	63.1	68.5	52.2	48.3	40.9	24.7	20.0	20.9
Max	61.4	71.9	79.8	80.1	96.5	134.6	103.3	84.0	73.3	45.3	46.9	63.2
NO												
Gem	12.0	8.5	7.0	5.3	2.4	2.4	1.6	5.4	7.9	8.7	25.2	20.3
Max	103.6	86.5	36.0	23.0	16.9	11.8	4.8	18.5	38.8	53.5	88.2	122.8
NO ₂												
Gem	34.6	27.9	34.6	32.6	23.6	24.1	20.9	22.7	31.5	31.9	38.8	32.4
Max	67.9	69.0	56.7	52.6	53.8	58.2	46.5	48.3	57.2	47.5	55.9	54.7

De hoge maandgemiddelden van SO₂ en NO_x in de maanden november, december en januari zijn voor een belangrijk stuk toe te schrijven aan de sterke vertegenwoordiging van W en WZW winden (± 40- 50 % in de windrichtingfrequentie) tijdens deze meetmaanden die deze polluenten vanuit de Antwerpse industriezone, petrochemische nijverheid en omringende verkeer aanvoeren (Tabel 3, Fig. 2). Februari, daarentegen wordt gekenmerkt door SO₂ en NO_x meetconcentraties die relatief laag zijn voor de winterperiode wat te maken heeft met een grotere dominantie van NW-NNW winden (tabel 3).

Tabel 3: Windrichtingfrequenties (in %) per maand. Overheersende winden (> 10 %) voor iedere maand gearceerd weergegeven.

	jan	feb	maa	apr	mei	jun	jul	aug	sep	okt	nov	dec	totaal
N	3%	8%	2%	5%	8%	8%	2%	3%	5%	5%	0%	1%	4%
NNO	4%	6%	2%	4%	4%	7%	3%	5%	6%	9%	2%	1%	4%
NO	4%	7%	6%	2%	4%	9%	4%	5%	6%	5%	4%	2%	5%
ONO	1%	5%	7%	6%	5%	10%	6%	3%	4%	7%	2%	5%	5%
O	1%	2%	6%	6%	3%	5%	11%	2%	4%	4%	3%	7%	4%
OZO	1%	4%	6%	8%	1%	3%	6%	5%	1%	3%	1%	4%	4%
ZO	1%	3%	5%	4%	2%	3%	6%	10%	2%	1%	1%	4%	3%
ZZO	5%	5%	2%	5%	5%	4%	7%	14%	2%	0%	3%	8%	5%
Z	3%	6%	3%	6%	4%	5%	10%	8%	3%	2%	2%	6%	5%
ZZW	5%	3%	5%	13%	7%	3%	10%	7%	5%	2%	5%	11%	6%
ZW	22%	3%	7%	7%	9%	6%	10%	8%	9%	5%	8%	10%	9%
WZW	14%	6%	10%	8%	9%	10%	9%	12%	12%	11%	19%	18%	11%
W	14%	2%	10%	7%	7%	9%	5%	7%	8%	8%	18%	7%	8%
WNW	10%	5%	6%	7%	9%	5%	6%	4%	6%	10%	4%	7%	7%
NW	7%	6%	7%	6%	15%	5%	4%	3%	6%	18%	2%	6%	7%
NNW	3%	11%	8%	5%	7%	4%	2%	3%	6%	10%	0%	3%	5%
calm	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
na	3%	18%	8%	0%	0%	3%	0%	0%	16%	0%	27%	1%	6%

Het jaar 2005 wordt verder gekenmerkt door een lager windrichtingfrequentie van O- en ONO winden die zorgen voor de aanvoer van o.a. ammoniak.

Uit verdeling van de daggemiddelde percentielen blijkt dat enkel voor ozon hogere waarden gemeten worden t.o.v. 2004 (Neiryck en Roskams, 2005). Voor SO₂ en NO_x liggen de percentielen lager dan in 2004 (Tabel 4).

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

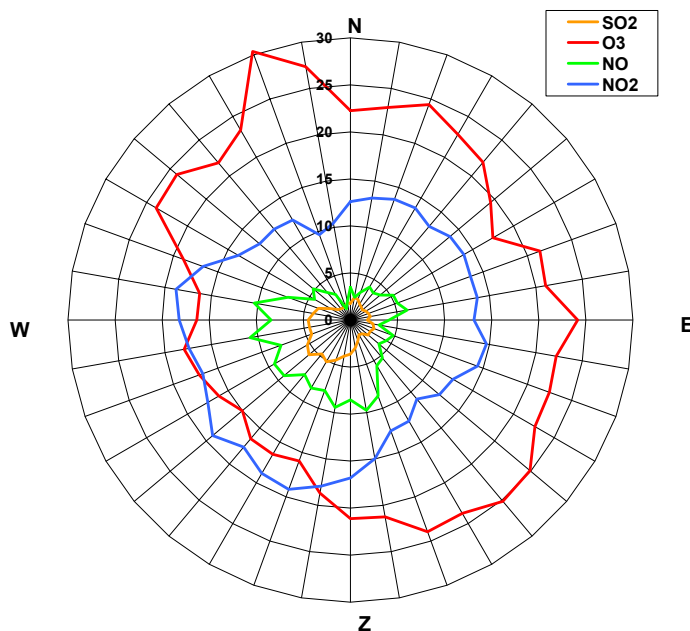
	P10	P30	P50	P60	P70	P80	P90	P95	P98	Max	Gem
SO ₂	2.3	4.6	7.0	8.3	9.9	12.6	16.9	22.2	26.8	41.6	8.6
O ₃	8.4	26.4	38.7	46.9	52.1	59.1	69.7	77.1	90.3	134.6	40.2
NO	0.3	1.0	2.4	3.9	6.3	11.9	21.4	35.8	63.6	122.8	8.4
NO ₂	13.1	21.4	28.8	31.7	35.7	40.9	45.6	52.9	56.1	69.0	29.3

Hetzelfde blijkt uit de percentielverdeling van de halfuurswaarden (Tabel 5). Het jaar 2005 verhoudt zich tot 2004 door hogere ozonwaarden. De halfuurlijkse percentielen van SO₂ en NO_x zijn beduidende lager.

Tabel 5: percentielverdeling van de halfuurswaarden in $\mu\text{g m}^{-3}$.

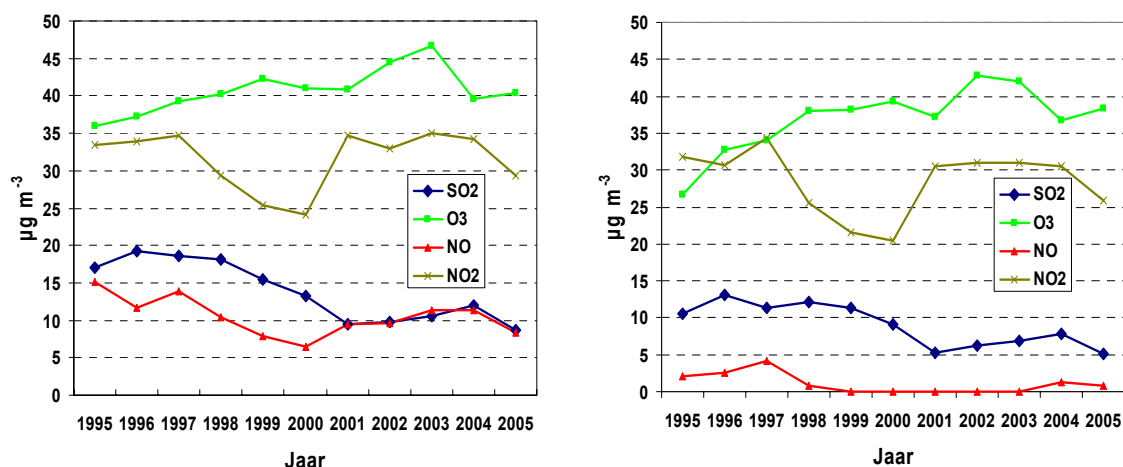
	P10	P30	P50	P60	P70	P80	P90	P95	P98	max	Gem
SO ₂	0.7	2.8	5.1	6.8	9.4	13.3	20.4	28.0	39.3	160.0	8.6
O ₃	1.7	18.9	38.3	46.8	54.8	64.0	78.1	94.5	116.9	272.6	40.3
NO	0.0	0.0	0.8	1.5	2.9	7.4	25.4	47.5	85.4	391.8	8.4
NO ₂	9.0	16.8	25.8	31.4	37.6	45.1	54.3	61.7	71.3	229.5	29.4

De gemeten gasvormige componenten zijn duidelijk onderhevig aan een windrichting (Fig. 2). Daarbij is SO₂ afhankelijk van de aanvoer van verontreinigde lucht uit WZW richting (petrochemische nijverheid). De aanvoer van NO_x gebeurt vnl. uit de ZW windsector (E19-autoweg, verkeer Brasschaat zelf, gebouwenverwarming). Ozon realiseert haar hoogste waarden bij NNW windrichting.



Figuur 2: Pollutierooster van gemeten gasvormige hoofdcomponenten in 2005 (in ppb).

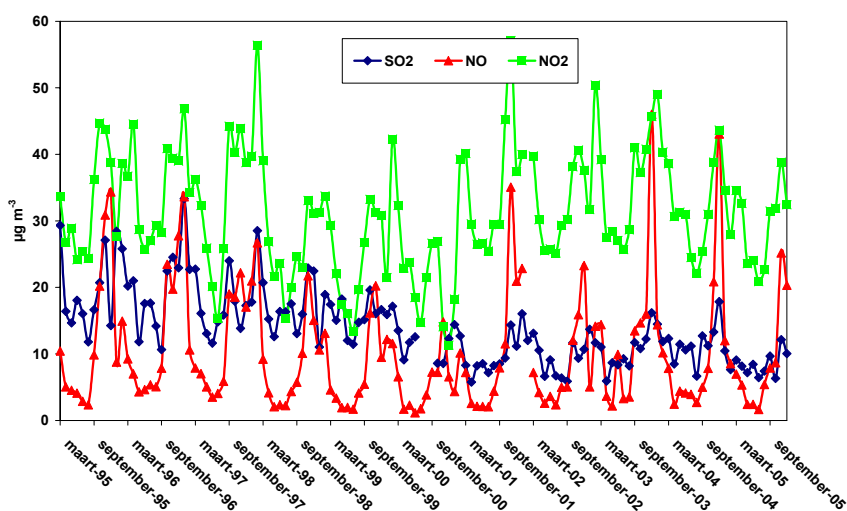
3.2. Trends concentratie 1995-2005



Figuur 3: Verloop van de jaargemiddelde (links) en -mediane concentraties (rechts) van SO₂, NO_x en O₃ tussen 1995 en 2005.

Voor SO₂ wordt zowel voor de jaargemiddelden als medianen een daling vastgesteld, alhoewel de meetconcentraties zich stabiliseerden in de periode 2001-2004. In 2005 wordt de daling verder gezet en bereikt het jaargemiddelde de laagste waarde sinds de aanvang van de metingen (figuur 3).

Voor ozon is de stijging van de gemiddelden en medianen uitgesproken tot 2003 maar nadien vertoont de curve een knik; de concentraties bereiken in 2004-2005 dezelfde concentraties als in 1998-2001. De jaren 2002 en 2003 gelden voorlopig als twee uitschieters in de meetreeks. Voor NO en NO₂ is de trend tot 2001 dalend. Later grijpt een herstel plaats die in 2005 omgebogen wordt. Het verloop van de maandgemiddelde concentraties brengt geen definitief uitsluitsel over een mogelijke trend in NO_x (figuur 4).



Figuur 4: Verloop van de maandgemiddelde SO₂ en NO_x concentraties over de periode 1995-2005.

3.3. Tijdreeksanalyse van gasvormige componenten met bijdrage van meteorologische variabelen 1995-2005

Gezien de impact van weersvariabelen op het verloop van gasvormige componenten worden de relevante meteovariabelen mee in de regressievergelijking opgenomen. Zo wordt de reële trend ("true slope") van het pollutant bepaald terwijl de invloed van weersvariabelen constant wordt gehouden. De halfuurswaarden van de pollutanten en de meteorologische variabelen worden daarvoor geaggregeerd tot een dagwaarde (voorwaarde: > 80 % van de halfuurswaarden zijn beschikbaar). Het tijdsverloop voor de meest bepalende weersvariabelen (P: luchtdruk, T: temperatuur, R: neerslag, R_{sun} : globale instraling, V: windsnelheid) is weergegeven in figuur 5. De windrichting (WD) wordt ontbonden in een cosinusoïdale en sinusoïdale component. Uit hun coëfficiënten kan de windrichting met de hoogste pollutant concentraties afgeleid worden (WD_{max}).

De verkregen regressievergelijkingen verklaren 38 tot 65 % van de variabiliteit in de concentratie van de gasvormige componenten:

SO₂

Tabel 6: Coëfficiënten van de multiple regressie voor SO₂.

	Value	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.0222	1.5127	0.6758	0.4993
$\cos((2 * 3.14 * WD)/360)$	-0.3034	0.0179	-16.9556	0.0000
$\sin((2 * 3.14 * WD)/360)$	-0.4725	0.0170	-27.8135	0.0000
T	-0.0235	0.0021	-11.0215	0.0000
V	-0.1900	0.0106	-17.9559	0.0000
RV	-0.0054	0.0012	-4.5436	0.0000
R	-0.0072	0.0022	-3.2950	0.0010
P	0.0119	0.0014	8.6516	0.0000
Dag	-0.0003	0.0000	-24.7069	0.0000

N = 2974 en $R^2 = 0.41$ (vierkantsworteltransformatie)

Uit tabel 6 blijkt dat de dalende trend van SO₂ significant is wanneer alle relevante weersfactoren constant gehouden worden. Maximale windsnelheden worden gemeten bij een windrichting van 237° (ZW). Hoge temperaturen, windsnelheden, vochtigheid en neerslag verwezenlijken een dispersie van het pollutant. Hoge luchtdruk leidt tot hogere concentraties van SO₂.

O₃

Tabel 7: Coëfficiënten van de multiple regressie voor O₃.

	Value	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	51.5966	18.5208	2.7859	0.0054
cos((2 * 3.14 * WD)/360)	3.1939	0.2264	14.1062	0.0000
sin((2 * 3.14 * WD)/360)	0.3139	0.2131	1.4736	0.1407
T	0.3646	0.0346	10.5442	0.0000
V	1.6876	0.1395	12.1013	0.0000
RV	-0.1559	0.0158	-9.8671	0.0000
R _{sun}	0.0667	0.0026	25.2604	0.0000
R	0.0970	0.0261	3.7151	0.0002
P	-0.0426	0.0170	-2.4969	0.0126
NO	-0.1803	0.0126	-14.2606	0.0000
dag	0.0003	0.0001	1.9436	0.0520

N = 2865 en R² = 0.65

Wanneer alle weersfactoren weggefilterd worden uit de trendstudie wordt net geen significante stijgende trend voor ozon weerhouden (Tabel 7). Voor ozon worden maximale concentraties gemeten bij een windrichting van 6° (N°). Bij deze omstandigheden treedt minimale titratie op door NO. Hoge temperatuur, windsnelheid, globale zonnestraling en neerslag leiden tot een versterkte aanwezigheid van ozon in de atmosfeer. Hoge luchtdruk, relatieve vochtigheid en hoge NO concentraties vallen samen met lagere ozongehalten.

NO₂

Tabel 8: Coëfficiënten van de multiple regressie voor NO₂.

	Value	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	-72.6630	14.2504	-5.0990	0.0000
cos((2 * 3.14 * WD)/360)	-3.8115	0.1708	-22.3193	0.0000
sin((2 * 3.14 * WD)/360)	-0.9186	0.1657	-5.5430	0.0000
T	-0.1756	0.0263	-6.6798	0.0000
V	-2.7667	0.1007	-27.4627	0.0000
RV	-0.1013	0.0123	-8.2165	0.0000
R _{sun}	-0.0258	0.0020	-12.5975	0.0000
R	-0.0546	0.0204	-2.6798	0.0074
P	0.1142	0.0131	8.7391	0.0000
Dag	-0.0002	0.0001	-1.6309	0.1030

N = 3014 en R² = 0.38

Er wordt geen significante tijdstrend opgemerkt (Tabel 8). Concentraties zijn maximaal bij winden uit zuidelijke richting (193°). Hoge temperatuur, windsnelheid, relatieve vochtigheid, neerslag en globale zonne-instraling (veel ozon) leiden tot dispersie van het pollut. Hoge luchtdruk versterkt de aanwezigheid van NO₂ in de atmosfeer.

NO

Tabel 9: Coëfficiënten van de multiple regressie voor NO.

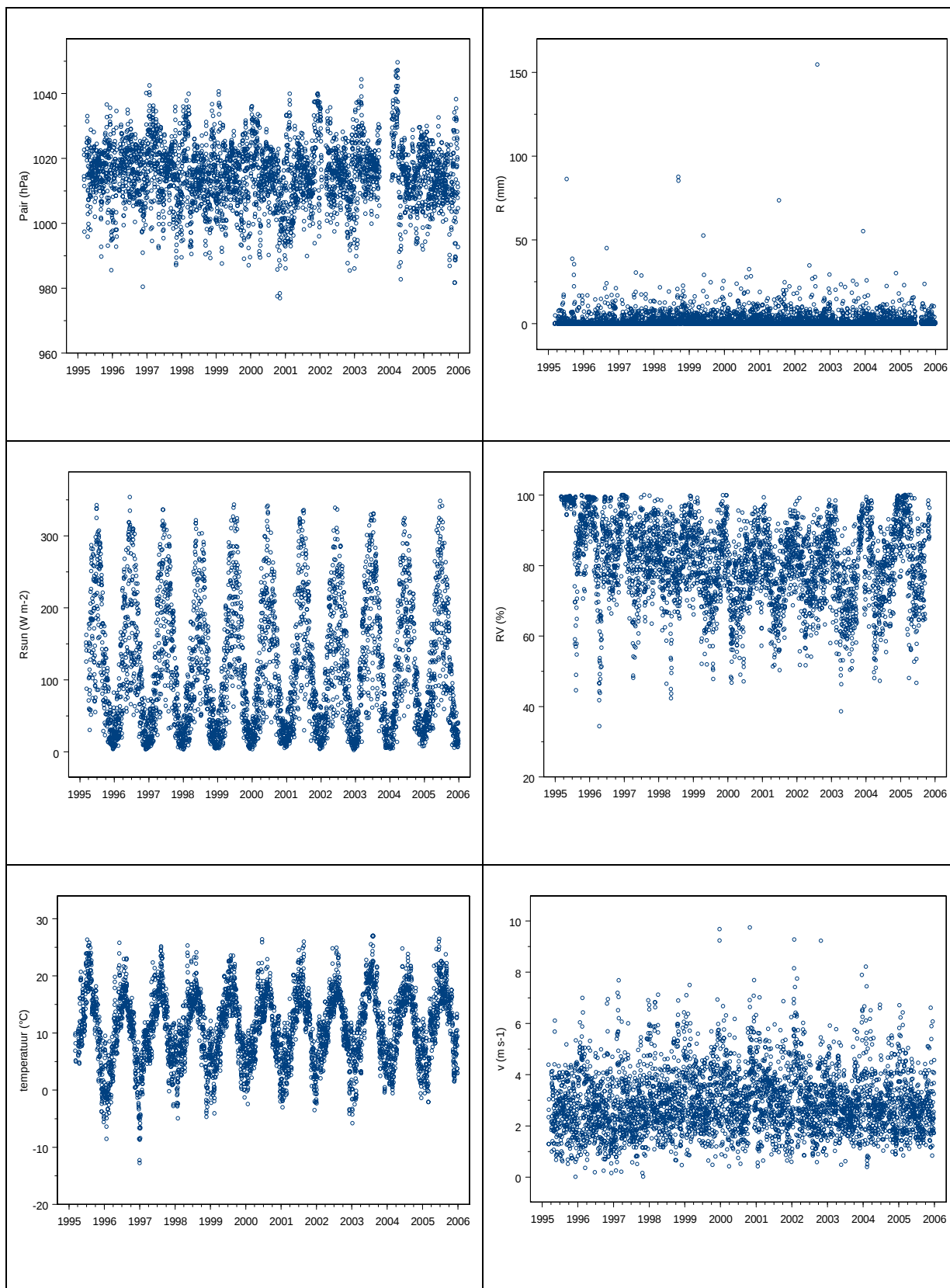
	Value	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	-3.9625	0.7576	-5.2300	0.0000
$\cos((2 * 3.14 * \text{vdir})/360)$	-0.1211	0.0095	-12.7319	0.0000
$\sin((2 * 3.14 * \text{vdir})/360)$	-0.0348	0.0088	-3.9746	0.0001
T	-0.0078	0.0014	-5.4591	0.0000
V	-0.1352	0.0056	-24.1402	0.0000
RV	-0.0016	0.0007	-2.4001	0.0165
R _{sun}	0.0007	0.0001	5.9460	0.0000
R	-0.0023	0.0011	-2.1040	0.0355
P	0.0067	0.0007	9.5954	0.0000
O3	-0.0216	0.0007	-29.1129	0.0000
Dag	0.0000	0.0000	-5.8910	0.0000

N = 2865 en $R^2 = 0.58$

Er wordt een significante tijdstrend opgemeten maar de afname is bijzonder gering (Tabel 9). Concentraties zijn maximaal bij winden uit zuidelijke richting (196°). Hoge temperatuur, windsnelheid, relatieve vochtigheid, neerslag en globale zonne-instraling en ozon leiden tot verdunning van het pollutant. Hoge luchtdruk versterkt de aanwezigheid van NO₂ in de atmosfeer.

De belangrijkste conclusies zijn de volgende:

- Tijdstrend (Dag) is enkele significant voor SO₂ en NO (dalend). Trends van O₃ en NO₂ zijn net niet significant;
- Factoren zoals windsnelheid (V) en neerslag leiden tot een dispersie van SO₂ en NO_x wat de aanwezigheid van het secundair pollutant ozon in de atmosfeer versterkt (minder fotochemische afbraak omwille van lage NO);
- Episodes met hoge druk (P) of temperatuursinversie leiden tot een verhoogde aanwezigheid van SO₂ en NO_x, en tot een daling van ozon in de atmosfeer;
- Hoge temperaturen (zomerperiode) gaan gepaard met lagere concentraties van SO₂ en NO_x omwille van de hogere oxiderende capaciteit en atmosferische menging van de atmosfeer en de verminderde gebouwenverwarming.
- Aanwezigheid van ozon wordt versterkt in de atmosfeer bij hoge globale instraling (R_{sun}) en hoge temperaturen (T). Aanwezigheid van NO versnelt de afbraak van ozonmoleculen;
- Windrichting met maximale concentraties zijn conform de waarnemingen verricht op het pollutiërooster (Fig. 2). Ozon piekt in de windsector diametraal tegenover de WD_{max} van NO.



Figuur 5: Verloop van daggemiddelde temperatuur, windsnelheid, Globale instraling, relatieve vochtigheid, luchtdruk en dagelijkse neerslag som vanaf 1995.

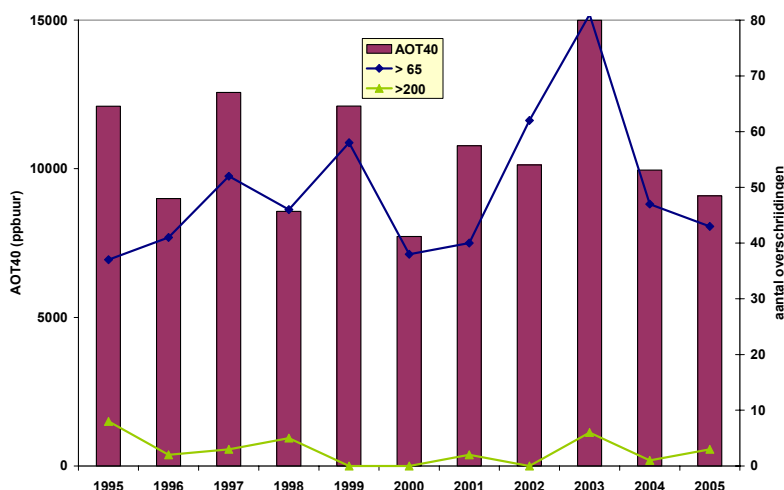
3.4. Kritische normen

Voor SO₂ blijven de daggemiddelde en jaargemiddelde concentraties net als in de 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 99 maal overschreden in 2005. Het kritische niveau voor langdurige blootstelling (30 µg m⁻³) wordt met een jaargemiddelde NO_x concentratie van 42 µg m⁻³ nog altijd ruim overschreden (zie tabel 10).

Tabel 10: Toetsing van kritische waarden voor kortstondige (aantal overschrijdingen) en langdurige blootstelling van NO_x (in NO₂ eq) 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
2005	99	42.2

Voor ozon blijft de AOT40-waarde van 9095 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 3 en 43 voor resp. de uurlijkse (200 µg m⁻³) en dagnorm (65 µg m⁻³). Ondanks de slechte zomer werd de dagnorm in 2005 meer overschreden dan in 1995, 1996, 2000 en 2001, wat te wijten kan zijn aan de gestage verhoging van de achtergrondconcentraties.



Figuur 6: Jaarlijks verloop van de AOT40-index, aantal dagen met overschrijdingen van de uurgemiddelde ozonconcentraties boven EU-drempelwaarde 200 µg m⁻³ en daggemiddelde ozonwaarden boven EU-drempelwaarde 65 µg m⁻³ ter bescherming van vegetatie.

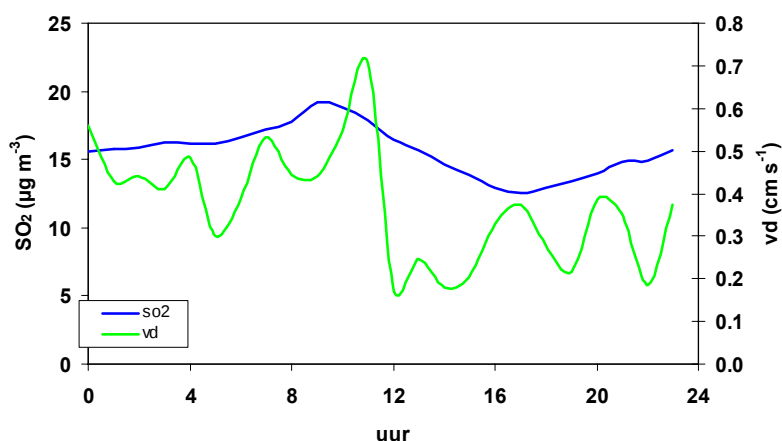
4. Fluksen

4.1. Gradiëntmetingen

4.1.1. SO₂

4.1.1.1. karakteristieken

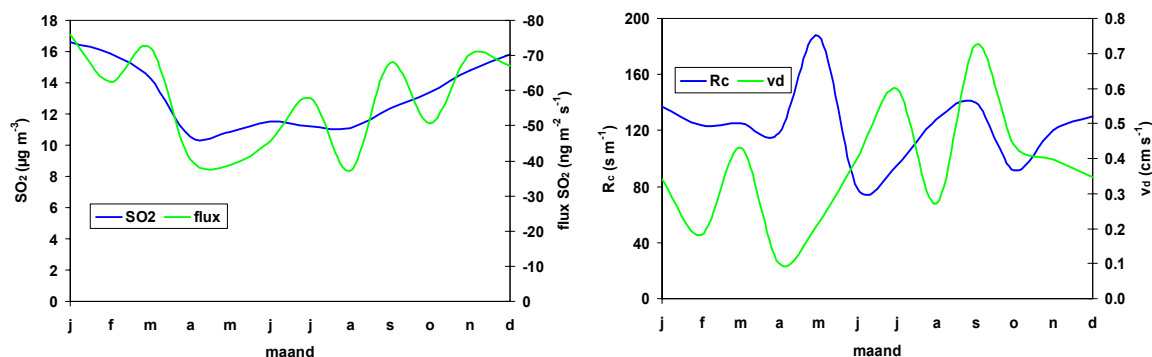
De SO₂-concentratie vertoont een zwak uitgesproken dagverloop met hoogste concentraties in de morgen en lagere waarden in de late middag wanneer er meer atmosferische menging optreedt (Fig. 7). De depositiesnelheid van de fluks vertoont een maximum (0.7 cm s⁻¹) omstreeks de late voormiddag.



Figuur 7: Dagverloop van de gemiddelde SO₂-concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) en depositiesnelheid u_d (cm s^{-1})

De SO₂-concentratie en -fluks zijn onderhevig aan een uitgesproken jaarverloop met laagste waarden tijdens het zomerhalfjaar (Figuur 8a). Dan vallen de concentraties en fluxen terug op 60-70 % van hun winterwaarden.

Het jaarverloop van de mediane kroonweerstand is onduidelijk (Figuur 8b). Uit metingen van Neiryck et al. (2005) bleek dat de kroonweerstand toenam bij lagere meetconcentraties. De depositiesnelheid u_d vertoont haar hoogste waarden tijdens de maanden juli en september.

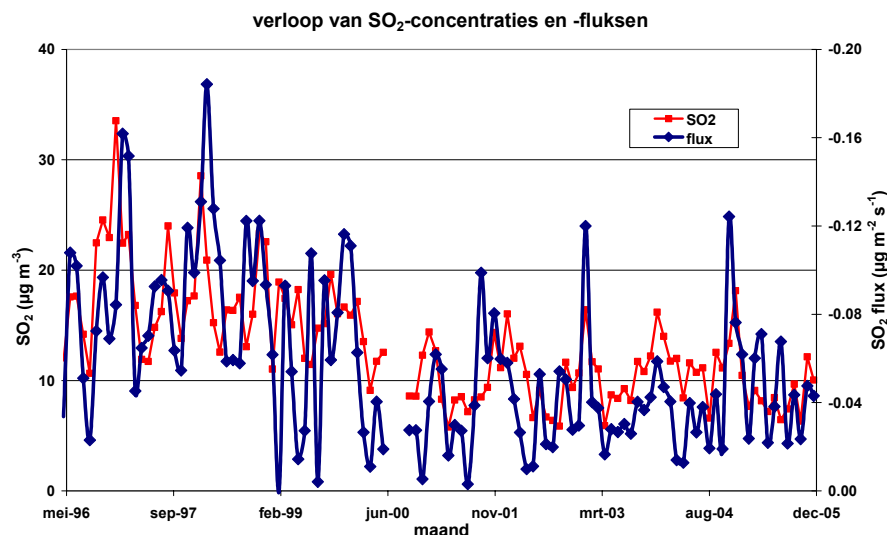


Figuur 8: Maandelijks jaarverloop van de SO₂-concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) en -fluks ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (links) en depositiesnelheid u_d (cm s^{-1}) en kroonweerstand R_c (s m^{-1}) (rechts).

4.1.1.2. trends 1995-2005

Uit de trendanalyse blijkt dat de halvering van de SO_2 -concentraties heeft geleid tot een evenredige reductie van de SO_2 -fluxen (figuur 9). Hoge fluxen werden tijdens de laatste meetjaren nog altijd gemeten wanneer er (door inversie) hoge SO_2 -concentraties en -gradiënten optraden.

Het pollutant is bij de depositie ook afhankelijk van ammoniak die door de ontzuring van de waterfilm instaat voor een continu depositieproces van SO_2 .

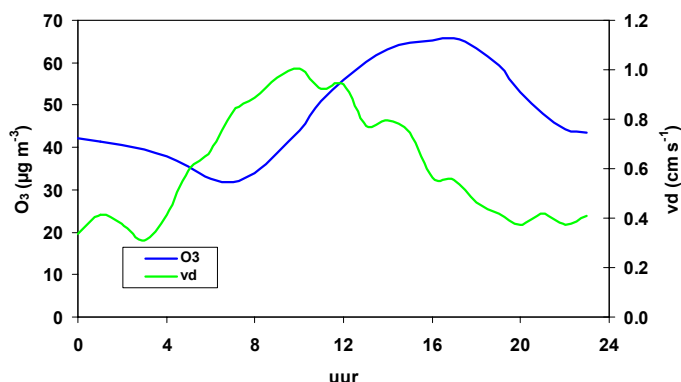


Figuur 9: Verloop van de SO_2 -concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) en -flux ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) tussen 1996 en 2005.

4.1.2. O_3

4.1.2.1. karakteristieken

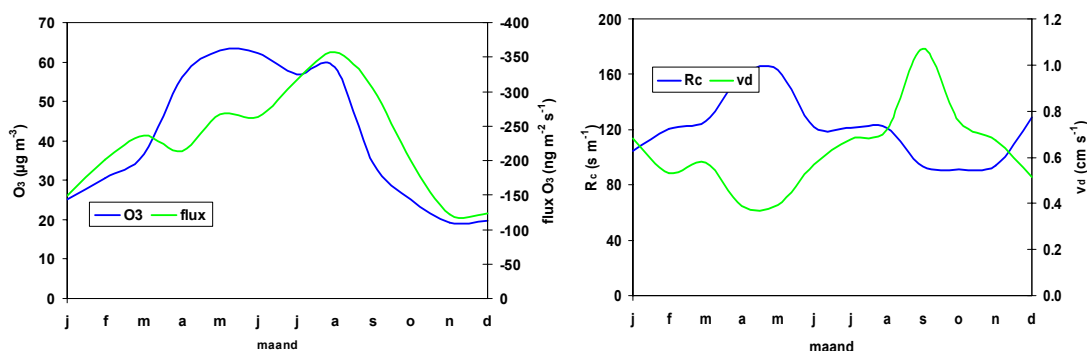
Uit Figuur 10 blijkt dat ozonconcentratie en depositiesnelheid op een verschillende tijdstip tijdens de dag pieken. De ozonconcentratie vertoont een maximum laat in de namiddag terwijl de depositiesnelheid in de voormiddag piekt. De ozonflux piekt rond de middag. Het verschillende dagverloop wijst er o.a. op dat depositie niet enkel afhankelijk is van de ozonwaarden in de omgevingslucht maar ook van standplaatsfactoren afhangt.



Figuur 10: Dagverloop van de gemiddelde O_3 -concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) en depositiesnelheid u_d (cm s^{-1})

De maandgemiddelde ozonconcentraties pieken vanaf april t.e.m. augustus (figuur 11a). De gemiddelde concentraties situeren zich in die periode dan rond de $60 \mu\text{g m}^{-3}$. Ozonfluxen daarentegen nemen gestaag doorheen het jaar toe om in augustus te pieken. Dan worden fluxen tot $360 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ gemeten. Maandgemiddelde minima liggen net boven $100 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (december) en zijn hoofdzakelijk aan niet-stomataire opname te wijten.

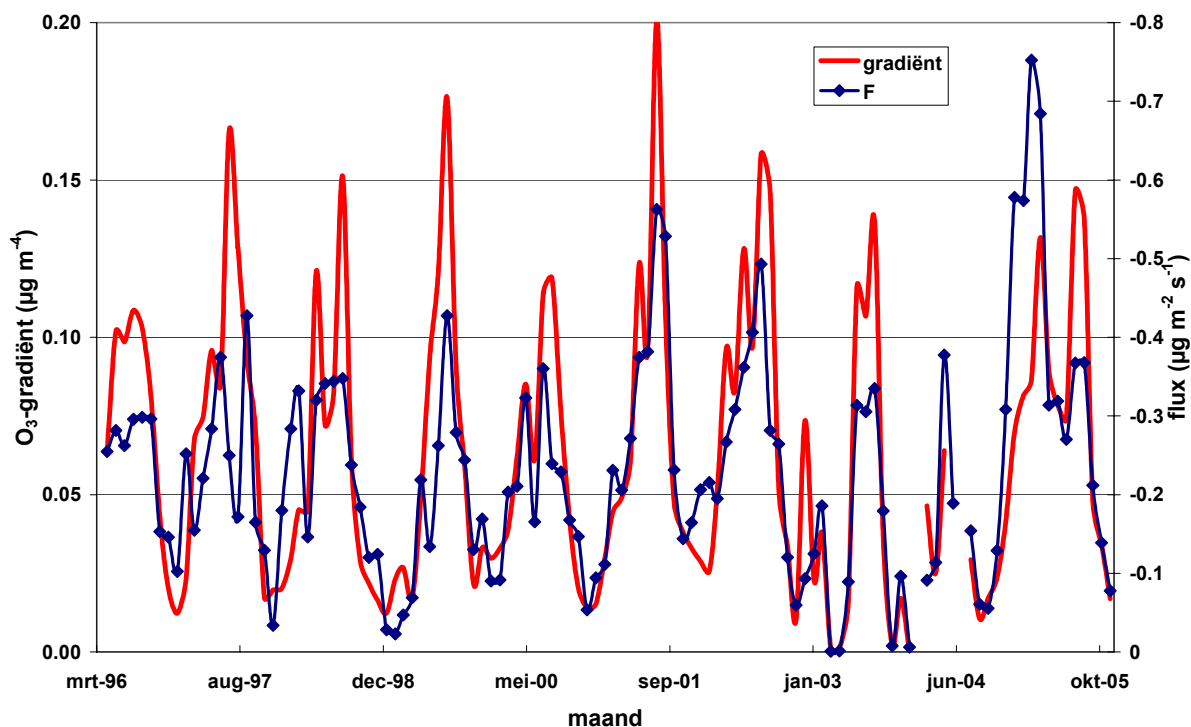
De depositiesnelheid u_d en kroonweerstand R_c vertonen een tegengesteld gedrag over het meetjaar. Depositiesnelheden zijn maximaal vanaf augustus t.e.m. oktober waarin de kroonweerstand minimale waarden bereikt (figuur 11b). Depositiesnelheden zijn op hun minimum in het voorjaar door de hoge kroonweerstand. De hoge kroonweerstand in het voorjaar (deels te wijten aan lage stomatale activiteit) is waarschijnlijk de oorzaak voor de lage voorjaarsfluxen ondanks de riante aanwezigheid van atmosferisch ozon. De lagere kroonweerstand in het najaar begunstigen op hun beurt de ozonfluxen ondanks de lagere ozonwaarden.



Figuur 11: Maandelijks jaarverloop van de O₃-concentratie ($\mu\text{g m}^{-3}$) en -flux ($\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$) (links) en depositiesnelheid u_d (cm s^{-1}) en kroonweerstand R_c (s m^{-1}) (rechts).

4.1.2.2. trends

Uit figuur 12 blijkt de sterke overeenkomst tussen gradiënt en flux. Het is niet mogelijk om van een duidelijke trend te spreken. Voorts is het aangewezen om de ozonflux in een stomataire en niet-stomataire component op te splitsen.

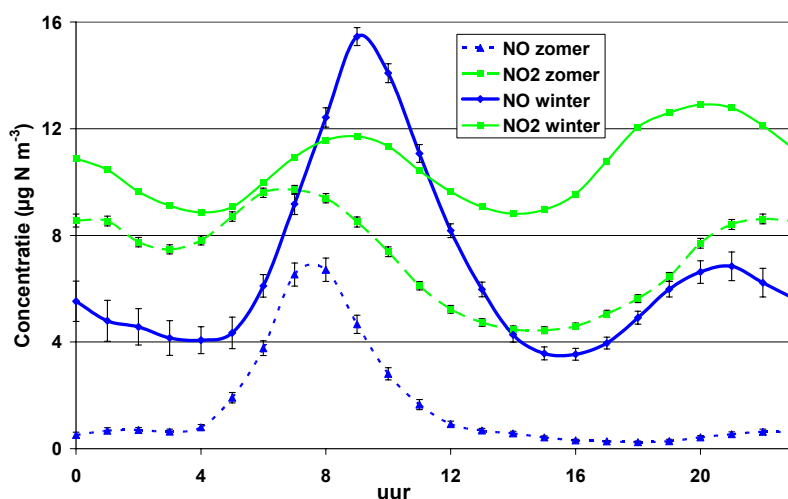


Figuur 12: Verloop van de O_3 -gradiënt ($\mu\text{g m}^{-3}$) en -fluks ($\mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) tussen 1996 en 2005.

4.1.3. NO_x

4.1.3.1. karakteristieke NO_x concentraties

Het sinusoidaal verloop van de NO_2 concentratie wordt sterk beïnvloed door de NO concentratie (Figuur 13). Deze laatste vertoont een grote morgenpiek die vooral in de winter uitgesproken is. In het zomerhalfjaar is het maximum kleiner en treedt 1 à 2 uur



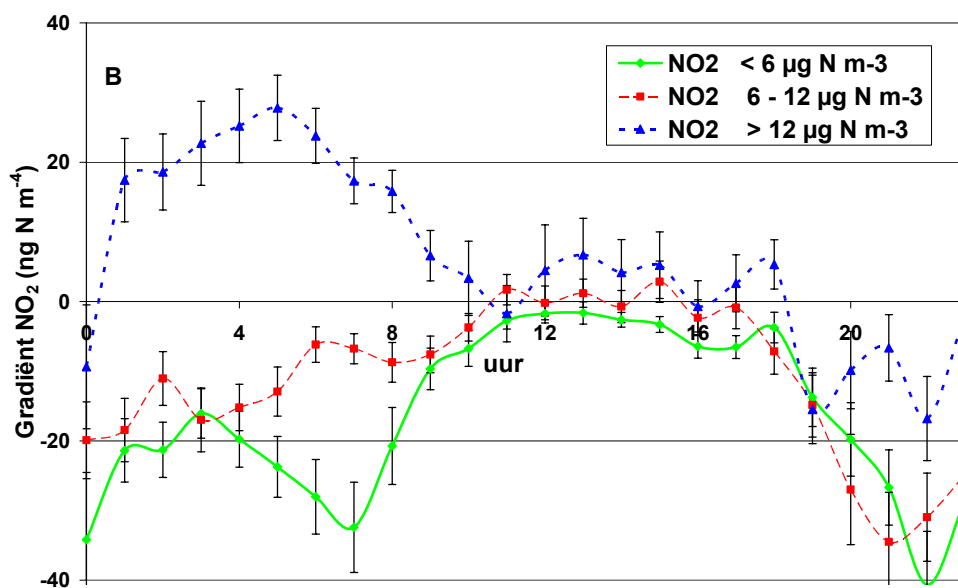
Figuur 13: Dagverloop van NO en NO_2 tijdens zomer- en winterhalfjaar (in $\mu\text{g N m}^{-3}$, standaard error in bars).

Vroeger op in de morgen (ongeveer 1 uur na zonsopgang). Dit laat vermoeden dat de NO-concentratie sterk bepaald wordt door bodememissie van NO. Deze blijft tijdens stabiele weersomstandigheden ('s nachts) gestockeerd onder het kronendak en vanaf er licht invalt en turbulentie (door convectie) ontstaat, komt het in contact met ozon die boven de kronen atmosferisch wordt aangevoerd. Door de ozontitratie ontstaat NO₂ die ofwel terug door de kronen wordt opgenomen of samen met het niet weggereageerde NO geëmitteerd wordt. NO_x heeft doorgaans de laagste meetwaarden tijdens het zomerhalfjaar.

4.1.3.2. gradiënten

Zowel de gradiënten van NO als NO₂ zijn opwaarts gericht (emissie van het bestand weg). Dit in tegenstelling tot voorgaande besproken pollutanten die neerslaan en positieve gradiënten hebben.

De gradiënten van NO zijn van een hogere grootteorde dan die van NO₂. De gradiëntgrootte van NO₂ hangt sterk af van de concentraties in de omgevingslucht (Figuur 14). Bij lage concentraties van NO₂ in de omgevingslucht is de gradiënt volledig negatief en worden belangrijke emissies verwacht. Bij gemiddelde concentraties is er toch een positieve gradiënt omstreeks de middag (opname stomata) en bij hoge NO₂-concentraties is de gradiënt meestal positief.

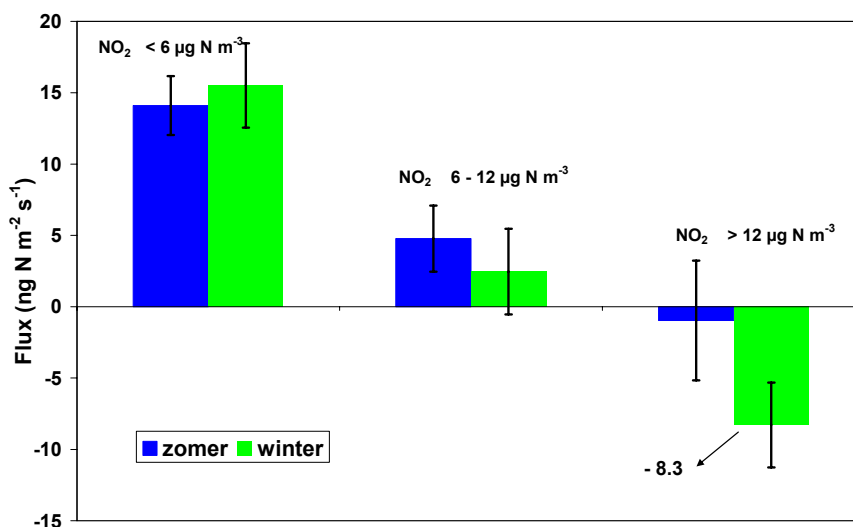


Figuur 14: Dagverloop van de gemiddelde NO₂-gradiënten afhankelijk van 3 concentratieniveaus (in µg N m⁻³).

4.1.3.3. fluksen

De invloed van de omgevingsconcentratie op de uiteindelijke gradiënt, blijkt ook uit de presentatie van de gemiddelde fluksen (Figuur 15). Grote emissiefluksen treden op bij lage omgevingsconcentraties van NO₂. In deze omstandigheden is de neerwaartse fluk niet

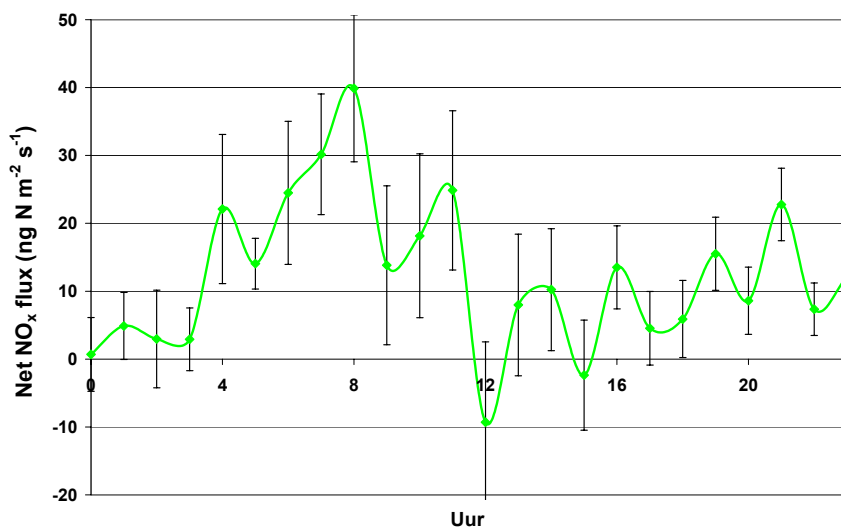
opgewassen tegen de uitgaande emissiefluks van NO_2 (als gevolg van de bodememissie van NO en reactie met ozon) en is de netto-fluks uiteindelijk opwaarts. Bij hoger omgevingsconcentraties is er een hogere neerwaartse flux die de NO_2 -emissie ombuigt. Dit



Figuur 15: Gemiddelde fluxen van NO_2 in zomer- en halfjaar i.f.v. verschillende concentratieniveaus van NO_2 (in $\text{ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

is vooral het geval tijdens de winterperiode wanneer er weinig ozon aanwezig is die kan reageren met het geëmitteerde NO . Dan bereikt de netto-fluks berekend via de gradiëntmethode $-8.3 \text{ ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$; een waarde die qua grootteorde goed aansluit bij depositiewaarden verkregen door unidirectionele modellen.

Gemiddeld bedraagt de NO_x flux berekend volgens de gradiëntmethode $8.5 \text{ ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$. De emissiefluks van NO_x zijn ook onderhevig aan een uitgesproken dagcyclus (figuur 16). De emissiefluks van NO_x vertoont haar maximum tijdens de morgen ($40 \text{ ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$) wanneer de turbulentie op gang komt en het opgestapelde NO onder het kronendak aan de atmosfeer wordt vrijgesteld. Rond de middag neigt de NO_x uitwisseling naar depositie ($10 \text{ ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Deze netto-depositie is het gevolg van een verhoogde opname van NO_x (NO_2) door de stomata die de opwaartse NO_x flux meer dan compenseert.



Figuur 16: Dagverloop van NO_x fluxen (uitgedrukt in $\text{ng N m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

4.2. Depositie modellen

4.2.1. Unidirectionele modellen voor depositie stikstofcomponenten

Wanneer de halfuurlijkse fluxen van NO_2 met een unidirectioneel model worden bepaald, verkrijgt men een jaarlijks gemiddelde fluks van $-8.2 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ met een gemiddelde depositiesnelheid van 1.2 mm s^{-1} (Tabel 11). De hogere NO_2 concentraties tijdens de winterperiode worden gecompenseerd door de lagere depositiesnelheid U_d waardoor de seizoenale verschillen in fluxgrootte beperkt blijven. Stikstofdioxide is het dominante stikstofcomponent in de atmosfeer maar door haar lage reactiviteit blijft de depositie beperkt. De ammoniakdepositie bedraagt er over dezelfde periode $-64 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tabel 11: Gemiddelden en standaard afwijking van gemodelleerde NO_2 -fluks op halfuurlijkse basis tijdens de periode Juli 1999–November 2001.

			Methode	n	F ($\text{ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	σF ($\text{ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	U_d (cm s^{-1})	σU_d (cm s^{-1})
NO_2	Total	Model		32912	-8.2	8.5	0.12	0.10
	Winter			13611	-7.3	6.1	0.07	0.04
	Zomer			19301	-8.8	10.0	0.15	0.13

Andere stikstofcomponenten, gemeten op dagelijkse basis, dragen beduidend bij tot de droge fluks van stikstof (Tabel 12). De fluks van ammonium partikels (pNH_4) bedraagt ongeveer $-20 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, wat ongeveer 30 % van de netto- NH_3 flux is.

De droge depositie fluks van de overige geoxideerde componenten varieert tussen de -20 and $-27 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ voor het zomer- en winterhalfjaar respectievelijk (Tabel 12). De fluks van HONO bedroeg $-9 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, onafhankelijk van het halfjaar. Bijdragen van partikel NO_3 and HNO_3 waren sterk seizoenafhankelijk. Gedurende de wintercampagne was de droge depositie van NO_3 aerosol driemaal hoger dan de zomerfluks door zowel de hogere U_d (door hogere relatieve vochtigheid en bladnathed in de winter wat de krooninterceptie efficiëntie verhoogde) en gemeten concentraties. Het tegenovergesteld was het geval voor HNO_3 , waarvan de fluks meer belangrijk was tijdens de zomerperiode omwille van hogere meetconcentraties.

Tabel 12: Gemiddelde fluks karakteristieken voor N componenten gemeten op dagbasis

		Period	n	F ($\text{ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	U_d (cm s^{-1})
pNH_4	Sep99 till jun00		9309	-20	1.2
	Jun/sep/okt00		2360	-5.0	1.2
pNO_3	Jan/Feb/mar01		2356	-16	1.5
	Jun/sep/okt00		3317	-6.4	4.2
HNO_3	Jan/Feb/mar01		3040	-2.0	4.5
	Jun/sep/okt00		3317	-8.6	2.4
HONO	Jan/Feb/mar01		3040	-9.2	2.0

^aFluksen werden verkregen door halfuurlijkse gemodelleerde U_d met dagelijkse gemeten concentraties te vermenigvuldigen

4.2.2. Bidirectionele modellen voor ammoniakdepositie

4.2.2.1. Geselecteerde tijdsreeksen

Tussen juni 1999 en november 2001, werden 8800 halfuurlijkse fluxen verkregen na verwijdering van inaccurate metingen en toepassing van rejectiecriteria om te voldoen aan de voorwaarden van de constante fluxbenadering (Neirynck et al., 2005). Een gemiddelde net ammonia fluks van $-90 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ werd gemeten met een corresponderende concentratie $X_{(z-d)}$ en depositiesnelheid U_d van $4.1 \pm 6.5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ and $3.0 \pm 4.6 \text{ cm s}^{-1}$, respectievelijk. Van de net fluxen, betroffen 14 % emissiefluxen die voornamelijk optraden tijdens de dag.

Van deze data werd een selectie gemaakt van 16 complete tijdsreeksen, over verschillende jaren, seizoenen en weerscondities. Ze weerspiegelen ongeveer 40 % van de complete dataset. Tijdsreeksen met abundante regenval werden bij de selectie vermeden, gegeven de hogere meetfouten, missende parametrisaties en onderbrekingen van de modelruns tijdens hevige regenbuien. Gemiddelde fluxen van de meetreeksen varieerden tussen 1 and $-270 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Tabel 13). In een gedeelte van de reeksen (1999: juni and juli, 2000: feb, maart, juli, august; 2001: mei, oktober) verschijnt het typische dagpatroon van hoge dagfluxen gevolgd door lagere nachtfluxen. Deze hoge dagfluxen zijn te wijten aan de aanwezigheid van hoge turbulentie gecombineerd met hoge ammoniakconcentraties en snelle depositie op natte bladoppervlakte of natte verdampende stomatale regio's. Een tegengesteld dagpatroon wordt aangetroffen voor november (1999, 2000 and 2001), april (2001), august (2001) and september (2001B) met lage dagfluxen te wijten aan emissies tijdens de dag.

Tabel 13: Gemeten fluxen versus gemodelleerde fluxen voor 16 meetreeksen opgesplitst volgens dag en nacht (in $\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Afwijkingen van meer dan 25 % van de gemeten fluxen wordt in vet afgedrukt.

	Gemeten fluks			Statisch model				Dynamisch model			
	dag	nacht	totaal	dag	nacht	totaal	R^2_{all}	dag	nacht	totaal	R^2_{all}
Jun99	-232	-96	-186	-77	-42	-65	0.80	-204	-118	-175	0.89
Jul99	-344	-142	-270	-256	-66	-186	0.69	-287	-230	-266	0.52
Nov99	-26	-58	-47	-91	-55	-68	0.03	-12	-72	-52	0.23
Feb00	-41	-28	-33	-15	-9	-11	0.24	-46	-35	-39	0.27
Mei00	-211	-152	-187	-193	-73	-144	0.37	-245	-152	-208	0.12
Jul00	-69	-26	-58	-24	-16	-22	0.60	-71	-32	-61	0.69
Aug00	-73	-9	-54	-10	-11	-10	0.84	-73	-18	-57	0.95
Nov00	0	-6	-4	-10	-7	-8	0.01	0	-6	-4	0.19
Apr01	-37	-91	-57	-135	-49	-103	0.11	-38	-93	-58	0.25
Mei01	-108	-60	-90	-89	-35	-69	0.43	-37	-218	-103	0.28
Aug01	2	-3	1	25	-5	17	0.15	6	-14	1	0.27
Sep01A	-42	-40	-41	-47	-49	-48	0.32	-47	-91	-70	0.12
Sep01B	7	-13	-3	-12	-12	-12	0.06	13	-18	-3	0.46
Okt01	-153	-90	-117	-26	-24	-25	0.49	-132	-85	-106	0.89
Nov01A	-2	-127	-70	-71	-58	-64	0.11	-7	-115	-66	0.51
nov01B	-15	-16	-15	-13	-8	-10	0.36	-19	-14	-16	0.49

4.2.2.2. Modelresultaten voor krooncompensatiepuntmodellen

Statische R_w - R_s model

Bepaling van de apoplastische NH_4^+/H^+ ratio (Γ) via de metingen gaf een verschillende waarde voor lente en zomerperiode. Tijdens de lente werd een Γ factor van 3300 afgeleid terwijl Γ afnam tot 1375 tijdens de zomer. De corresponderende stomataire compensatiepunten variëren tussen 3.0 and 25.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (T : 8.3 - 25.9 °C) tijdens de lente en tussen 1.5 and 18.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ (T : 9.5 - 31.2 °C) tijdens de zomer. Wanneer deze waarden boven de krooncompensatiepuntwaarden liggen, wordt ammoniak vanuit de stomata geëmitteerd.

Mediane dag R_{ws} (12 s m^{-1}) waren lager dan de nachtelijke R_{ws} met waarden van 59 s m^{-1} (droog kronendak) en 28 s m^{-1} (halfbevochtigd en waterverzadigd kronendak). Van de meeste gecreëerde molaire ratio/temperatuur groepen werd een duidelijk verband gelegd tussen de cuticulaire weerstand R_w en RH voor zowel de nachtelijke R_w als de dagweerstand R_w . Indien geen verband aangetroffen werd, werd met een constante waarde gewerkt. De laagste nachtelijke R_w werden gevonden tijdens episodes met bijna equivalente molaire ratio's tussen NH_3 en SO_2 en tijdens warme weerscondities ($T > \text{mediaan}$). Voor dagcondities, bleek een overschot van NH_3 over SO_2 ook gunstig om de cuticulaire opname te versnellen.

Gemodelleerde fluxen van NH_3 met het statische model wijken meestal sterk af van de gemeten ammoniak net-fluxen (Tabel 13). Enkel één tijdsreeks (september 2001A) werd gemodelleerd binnen een afwijking van 25 % van de gemeten waarden. Wat betreft de tijdsreeksen van mei 2000 en 2001, kwam de totale gemiddelde fluks voldoende overeen met de gemiddelde gemodelleerde fluks maar nachtelijke deposities werden onderschat. Het model slaagt er doorgaans in om het dagpatroon van de tijdsreeksen met hoge dag- en lage nachtfufluxen weer te geven maar de fluxen worden telkens onderschat. Nog grotere discrepanties worden opgemerkt voor simulaties van tijdsreeksen die lage dagfluxen hebben te wijten aan emissie. Enkel voor augustus 2001 wordt dit typisch dagpatroon gegenereerd maar de dagfluks wordt te hoog gemodelleerd. Alhoewel stomataire emissies ($\chi_s > \chi_c$) over het algemeen de regel zijn, zijn de krooncompensatiepunten te laag ($\chi_c < \chi_{(z-d)}$) om stomatale emissie vanuit het kronendak toe laten daar de tegengestelde cuticulaire depositiefluxen (lage R_{ws}) te hoog zijn. Zelden bereikt het geëmitteerde ammoniak vanuit de stomata de atmosfeer daar het wordt teruggevangen om op de cuticula neer te slaan.

Dynamisch C_d - R_s model

Het dynamisch model levert doorgaans betere resultaten op dan het statische model gezien de geringere bias en het hogere percentage verklaarde variabiliteit (Tabel 13). Een te grote afwijking wordt aangetroffen voor mei en september 2001 veroorzaakt door overschatting van de nachtelijke fluxen. Deze series gaven betere resultaten met het eerste model.

Stomataire fluxen F_s zijn meestal opwaarts ($\chi_s > \chi_c$) met daggemiddelden die 50 $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ en meer bereiken. Deze laatste fluxen zijn onbelangrijk in grootte van november t.e.m. april en gedurende regenbuien (hoge R_s door lagere fotosynthetisch actieve straling). Gemiddelde cuticulaire fluxen F_d zijn meestal neerwaarts gericht maar kunnen zowel neerwaarts ($\chi_d > \chi_c$) als opwaarts ($\chi_d < \chi_c$) gemodelleerd worden. Doorgaans ligt χ_d dicht bij χ_c . De adsorptie lading Q_d ligt gemiddeld rond de 4000-5000 $\mu\text{g m}^{-2}$ alhoewel ook hogere waarden tot 11000 $\mu\text{g m}^{-2}$ werden verkregen. Gekozen pH-waarden om bias te verminderen en het percentage verklaarde variabiliteit te verhogen schommelde tussen 3.7 and 5.6. Binnen het beschouwde NH_3/SO_2 bereik, is de zuurheid van de waterfilmpjes op de bladoppervlakte gemiddeld zowat 10 maal meer zuur vergeleken met de zuurheid van het doorvalwater binnen dezelfde periode bemonsterd werd.

Naargelang de grootte en de zin van de cuticulaire en stomataire fluks werden volgende situaties onderscheiden:

Geen kroonemissie: stomataire emissie wordt ruim gebalanceerd door cuticulaire depositie

Stomataire emissie-episodes worden doorgaans volledig teruggedroefd door de grotere cuticulaire depositiefluxen (juni 99, juli 1999 & 2000, mei 2000, oktober 2000; februari 2000). De adsorptieconcentratie (χ_d) is lager vergeleken met χ_c en fluxen geëmitteerd vanuit de condensator kunnen dus uitgesloten worden. Krooncompensatiepunten χ_c overschrijden zelden de omgevingsconcentratie $\chi_{(z-d)}$.

Figuur 17 illustreert dit voor een 3-dagelijkse meetreeks in juli 1999. Pieken in fluxen tot over $0.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ worden genoteerd in de morgen. Over het algemeen zijn de stomatale fluxen opwaarts behalve op de morgen van 10 juli wanneer χ_s overschreden wordt door χ_c hetgeen de F_s verandert van emissie naar opname. De adsorptieconcentratie (χ_d) is continu lager dan χ_c . Deze laatste varieert tussen 0 and $8 \mu\text{g m}^{-3}$ hetgeen ruim lager is dan de omgevingsconcentratie $\chi_{(z-d)}$ dat maximale waarden over de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ bereikt. Dit veruitwendigt zich in een grote diffusiegradiënt $\chi_{(z-d)} \gg \chi_c$ en een sterke cuticulaire afzetting (lage R_d , hoge Q_d), die de stomataire emissie volledig tenietdoet.

Kroonemissie: Stomataire emissie gedeeltelijk gebalanceerd door cuticulaire depositie.

In sommige gevallen treden er langdurige stomataire emissies op door hoge stomataire compensatiepunten (veroorzaakt door hoge temperaturen) en lage stomatale weerstanden R_s (augustus 2000 and 2001). De stomataire dagemissie kan niet volledig tenietgedaan worden door cuticulaire depositie zoals in voorgaande gevallen. Een voorbeeld wordt gegeven voor augustus 2001 tijdens dewelke de gemiddelde dagtemperatuur gestaag toeneemt tot 27°C (figuur 18) waardoor het temperatuurafhankelijke χ_s toeneemt tot $12 \mu\text{g m}^{-3}$. Dit leidt tot ammoniakverliezen doorheen de stomata die gestaag toenemen ($> 50 \text{ ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$) gezien χ_s ruimschoots χ_c overschrijdt hetgeen de F_s vergroot. Cuticulaire depositie blijkt hier niet groot genoeg te zijn (lage NH_3 concentraties $< 1 \mu\text{g m}^{-3}$; droog kroonoppervlak) om de stomataire emissie te balanceren hetgeen leidt tot een net kroonverlies van ammoniak ($\chi_c > \chi_{(z-d)}$) op tenminste 6 opeenvolgende dagen.

Kroonemissie: desorptie vanuit de cuticula laag

Wanneer het kroonendak opdroogt na regen of ochtenddauw en de omgevingsconcentratie daalt, kan χ_d het krooncompensatiepunt χ_c overschrijden hetgeen leidt tot cuticulaire desorptie. Dit is vaak het geval wanneer ammoniak, opgelost in water films, vervluchtigt vanuit verdampende water films. Tijdens de observaties gemaakt op april 2001, november 1999, 2000 en 2001, treedt vervluchtiging van voorheen geaccumuleerd ammoniak tijdens dauwvorming op wanneer de omgevingsconcentratie zakt (als gevolg van toegenomen atmosferische turbulentie) en de water film evaporeert wat leidt tot hogere χ_d vergeleken met χ_c . Observaties gemaakt in november 2001 (figuur 19) illustreert hoe de gemodelleerde fluks F_t (overeenkomende met de cuticulaire fluks F_d daar F_s verwaarloosbaar is) aan de oorsprong lag van 3 korte desorptie-episodes. Een toename van χ_d (die op zijn beurt leidt tot hogere χ_c) op 17, 18 and 19/11 volgend op het begin van de uitdroging van het bladoppervlak (rond 9h30, 11h and 11h30 resp.) gaat voort tot de dalende omgevingsconcentratie $\chi_{(z-d)}$ (rond resp. 10 h, 13 h and 12 h30 resp.) overschreden wordt. Van dan af aan kan de cuticulaire desorptie aanvangen ($\chi_d > \chi_c > \chi_{(z-d)}$). De vervluchtiging van voorheen opgelost $[\text{NH}_4^+]$ leidt tot een afname van de adsorptieconcentratie χ_d (te wijten aan vervluchtiging) en de adsorptielading Q_d tot χ_d is teruggevallen tot het niveau van $\chi_{(z-d)}$ (18h, 17h and 16 h resp.). Vanaf dit punt kan de cuticulaire adsorptie terug hervat worden en kan de condensator terug ammoniak accumuleren ($\chi_d < \chi_c < \chi_{(z-d)}$, Q_d terug toenemen). Dit patroon wordt ook waargenomen voor andere tijdsreeksen. In enkele gevallen werd ook 's nachts desorptie vastgesteld (bv. bij verandering van windrichting).

Tijdens droge weersepisodes kunnen cuticulaire desorptieprocessen ook stomatale emissies gaan versterken, zoals het geval is voor september 2001 and mei 2001. In figuur 20 worden

cuticulaire desorpties gesimuleerd die bijdragen tot 2 emissiepieken op 28-29 september. Cuticulaire desorpties ($\chi_d > \chi_c$) volgend op evaporatie van water/dauw films, treedt op van 10h30 tot de vroege namiddag (dan $\chi_d < \chi_c$) en superponeert op de stomataire emissie (actief van 6h30 tot 18 h30) waardoor de netto kroonemissie nog versterkt wordt ($\chi_c > \chi_{(z-d)}$). Door de aanwezigheid van stomataire emissie, duurt de kroonemissie langer dan in het geval enkel cuticulaire desorptie zou betrokken zijn.

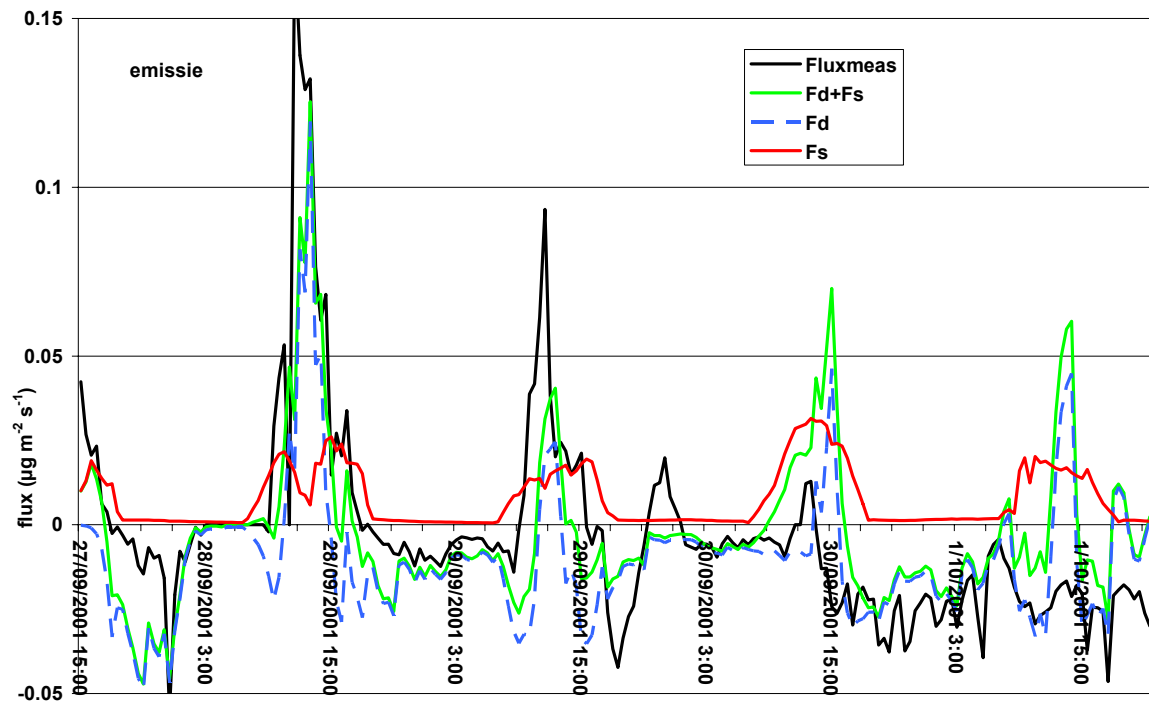


Fig. 20: Verloop van gemodelleerde en gemeten fluxen over de periode 27/09/2001-01/10/2001.

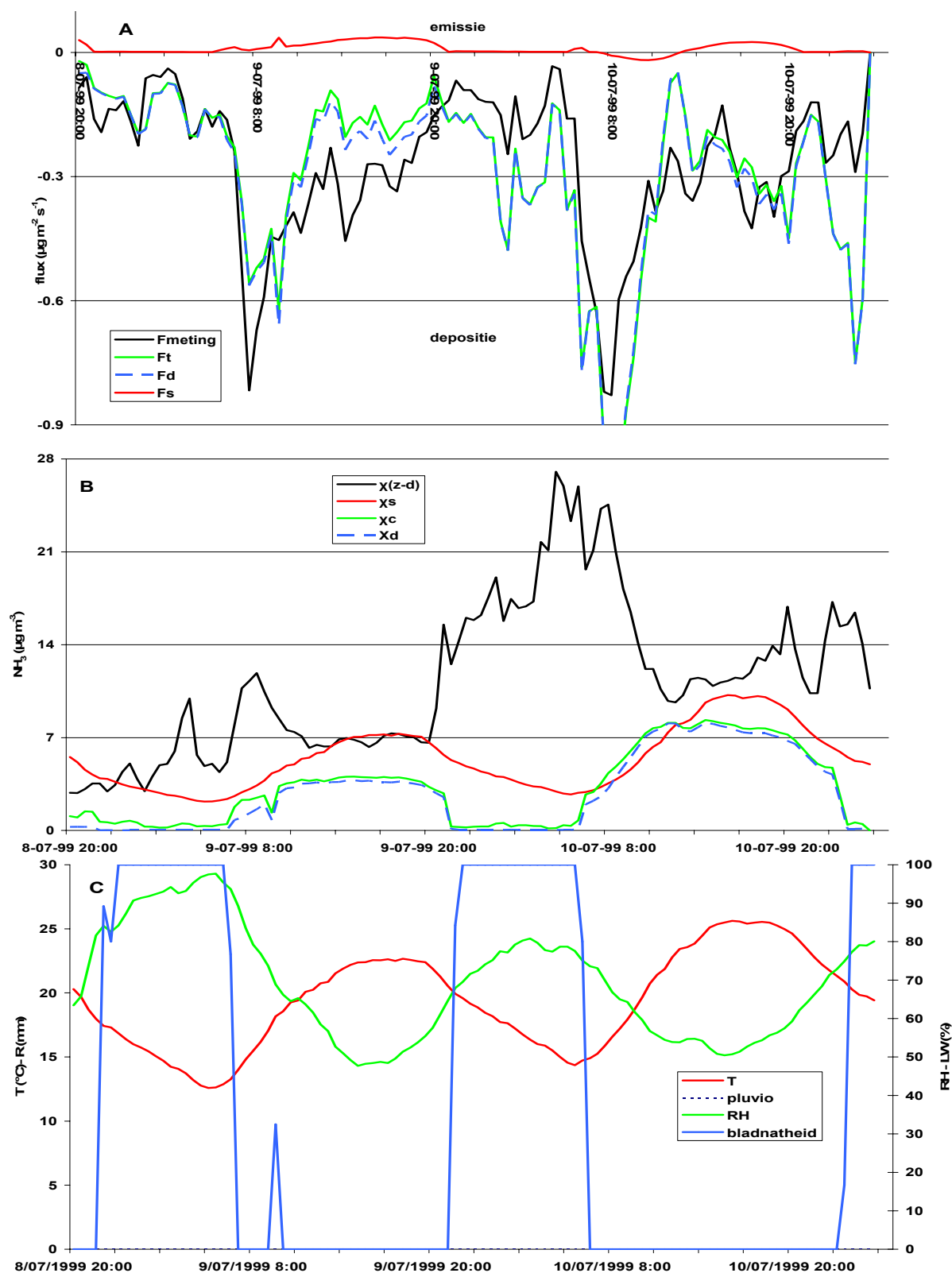


Fig. 17: Verloop van de gemodelleerde en gemeten fluxen (A) omgevingsconcentratie en compensatiepunten (B) en meteorologische variabelen (C) tijdens de periode 8-10 juli 1999.

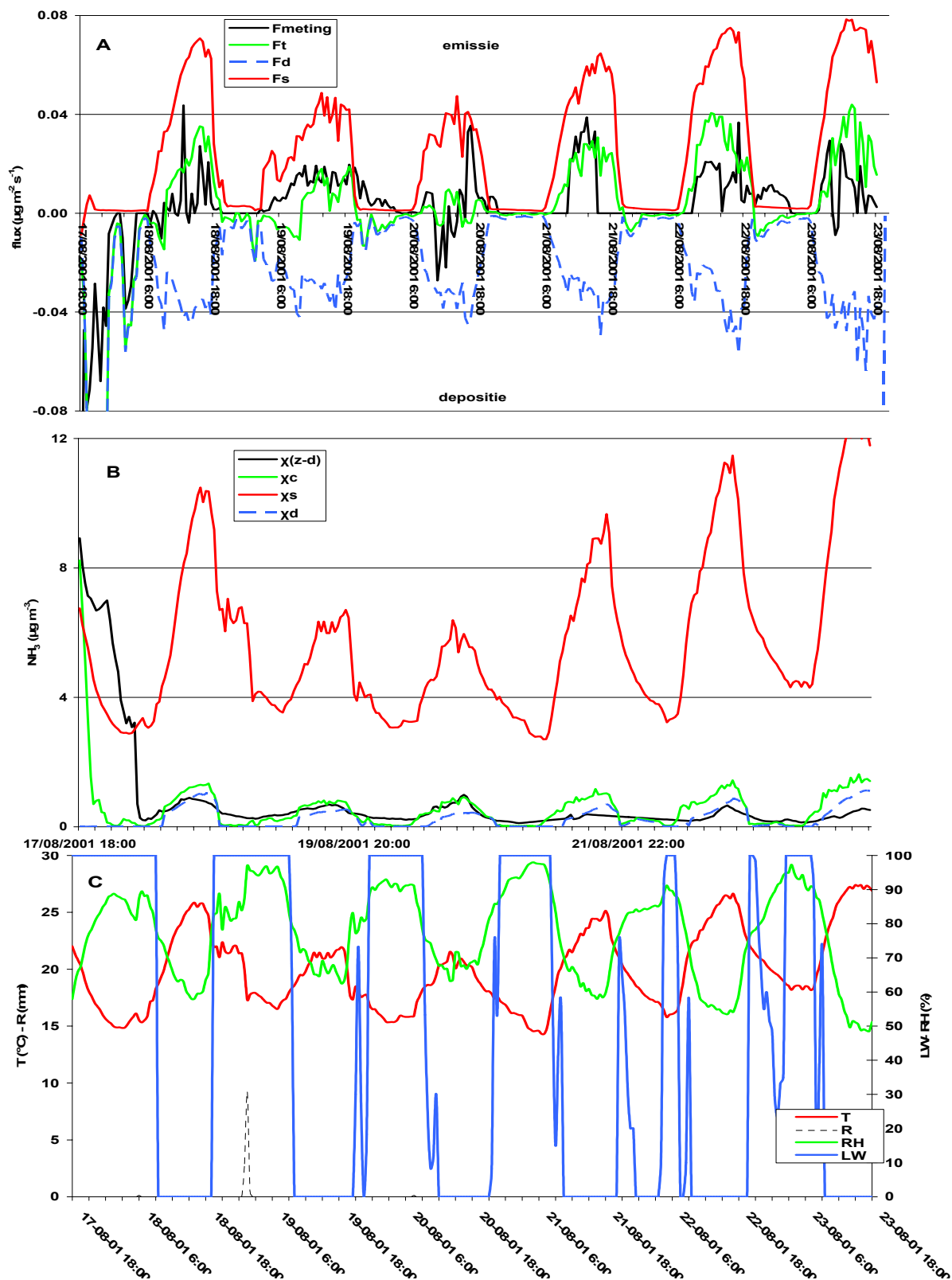


Fig. 18: Verloop van de gemodelleerde en gemeten fluxen (A) omgevingsconcentratie en compensatiepunten (B) en meteorvariabelen (C) tijdens de periode 17-23 augustus 2001.

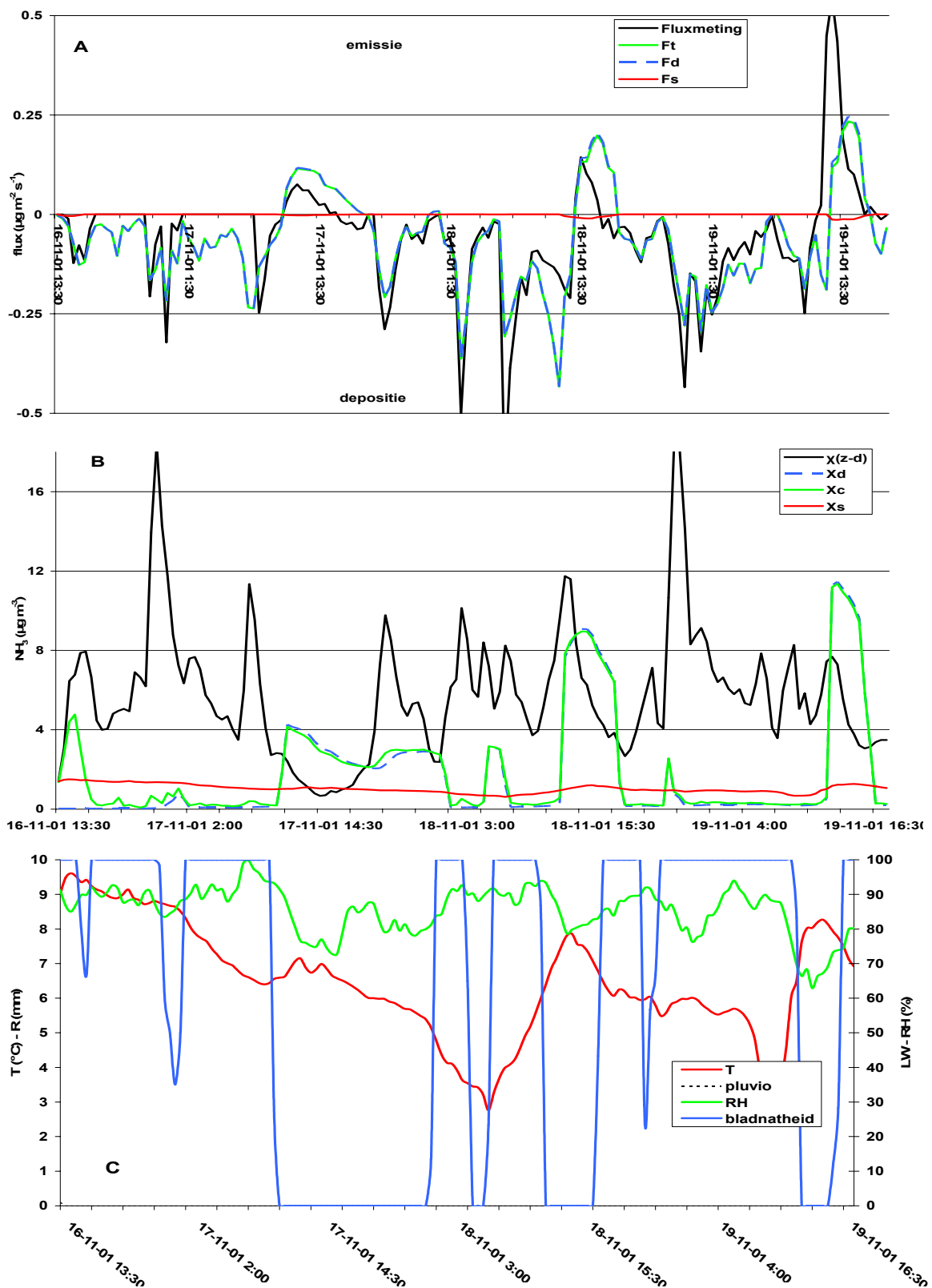


Fig. 19: Verloop van de gemodelleerde en gemeten fluxen (A) omgevingsconcentratie en compensatiepunten (B) en meteorologische variabelen (C) tijdens de periode 16-19 november 2001.

5. Conclusies

5.1. concentraties

In 2005 werd de laagste SO₂ concentratie gemeten sedert de start van de metingen, waarbij de SO₂ concentratie sedert 1995 ongeveer gehalveerd is. De ozonconcentratie daarentegen vertoont een stijgende trend tot 2003, maar valt nadien op lagere concentraties terug. In 2005 was de geaccumuleerde AOT40 index lager dan de kritische AOT40-index voor langdurige blootstelling van 10.000 ppbuur. Ondanks de slechte zomer van 2005 werden nog altijd veel overschrijdingen genoteerd, met resp. 3 overschrijdingen van de uurnorm en 43 van de dagnorm. Het jaar 2003 blijft nog altijd koploper in het aantal overschrijdingen, met meer dan 80 overschrijdingen van de dagnorm. Stikstofoxiden zijn niet onderhevig aan een duidelijke trend wat in overeenstemming is met het uitblijven van een dalende trend bij de natte depositie van nitraat. De stikstofoxiden overschrijden nog steeds de kritische niveaus voor acute en chronische blootstelling. De concentratie van de gemeten gasvormige pollutanten is sterk beïnvloedbaar door weersfactoren (regen, wind, temperatuur, windrichting...) die naargelang de variabele tot resp. dispersie of indikking leidt. Vermits deze weersvariabelen sterk variëren tussen de verschillende meetjaren, werd in de trendanalyse van de pollutanten, de relevante weersfactoren opgenomen om hun effect constant te houden. Uit deze uitgebreide oefening kon afgeleid worden dat enkel voor SO₂ een duidelijke trend op te maken valt.

5.2. gradiëntmetingen

De daling van de SO₂-concentraties gedurende de 10-jarige meetperiode heeft geleid tot een proportionele daling van de fluksen. Momenteel fluctueert de netto-fluks van SO₂-S rond de 5 kg S ha⁻¹ jaar⁻¹. Daarbij komt nog een onbekende hoeveelheid droge depositie van sulfaatpartikels.

De ozonconcentratie en ozondepositie is sterk variabel gedurende de dag, waarbij de ozonconcentratie een maximum vertoont in de namiddag en de depositie in de voormiddag. Het verschil wijst erop dat niet enkel de ozonconcentratie in de atmosfeer belangrijk is, maar ook de standplaatsfactoren.

De depositiesnelheid u_d en kroonweerstand R_c voor ozondepositie vertonen doorheen het meetjaar een jaarpatroon, die afwijkt van het jaarverloop van de ozonconcentraties. Depositiesnelheden zijn maximaal vanaf augustus t.e.m. oktober waarin de kroonweerstand minimale waarden bereikt. Depositiesnelheden zijn op hun minimum in het voorjaar door de hoge kroonweerstand. De hoge kroonweerstand in het voorjaar (deels te wijten aan lage stomatale activiteit) is waarschijnlijk de oorzaak voor de lage voorjaarsfluksen ondanks de riante aanwezigheid van atmosferisch ozon. De lagere kroonweerstand in het najaar begunstigen op hun beurt de ozonfluksen ondanks de tanende ozonwaarden. Dit afwijkend gedrag op jaarbasis tussen de kroonweerstand en depositiesnelheid van de ozonfluksen enerzijds en de ozonconcentraties anderzijds duidt op een ontkoppeling tussen fluksen en concentraties. Deze ontkoppeling werd ook reeds vastgesteld op dagbasis (Neiryck en Roskams, 2005).

Gemiddeld bedraagt de NO_x fluks berekend volgens de gradiëntmethode 8.5 ng N m⁻² s⁻¹. De emissiefluksen van NO_x zijn ook onderhevig aan een uitgesproken dagcyclus. De emissiefluks van NO_x vertoont haar maximum tijdens de morgen (40 ng N m⁻² s⁻¹) wanneer de turbulentie op gang komt en het opgestapelde NO onder het kronendak aan de atmosfeer wordt vrijgesteld.

Rond de middag neigt de NO_x uitwisseling naar depositie (10 ng N m⁻² s⁻¹). Deze netto-depositie is het gevolg van een verhoogde opname van NO_x (NO₂) door de stomata die de opwaartse NO_x fluks meer dan compenseert (Vilà-Guerau de Arellano en Duynkerke, 1992).

5.3. unidirectionele depositiemodellen

Ondanks de dominante aanwezigheid van NO_2 in de atmosfeer, blijven de depositiefluxen van NO_2 beperkt tot minder dan $-10 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ wanneer een inferentieel model wordt gebruikt. Wanneer de fluxen werden berekend met de gradiënt methode, blijkt de netto NO_2 flux echter opwaarts te zijn met de hoogste emissie gemeten tijdens de zomerperiode. Fluxen bepaald met de gradiënt analyse, sluiten ook de nieuwgevormde NO_2 in afkomstig van bodemgeëmitteerde NO, wat typisch optreedt in stikstofverzadigde naaldboscosystemen (<http://195.127.136.75/nofretete/>). De NO emissie was hoger berekend dan $7 \text{ ng N m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en was waarschijnlijk afkomstig van onvolledige nitrificatie in de organische bodempool. Geëmitteerd NO vanuit de bodem werd waarschijnlijk opgeslagen in de stam- of kroonruimte tijdens stabiele omstandigheden, wat kan afgeleid worden uit de duidelijke ochtendpiek. Wanneer turbulentie aanving, reageerde het opgeslagen NO onder het kronendak met ozon die van boven de kronen werd aangevoerd (Dorsay et al., 2004; Duyzer et al., 2004). Het surplus van NO_2 gevormd boven het kronendak leidde tot negatieve gradiënten en opwaartse fluxen die enkel omgebogen werden tot depositiefluxen wanneer de omgevingsconcentratie van NO_2 hoog genoeg en ozon fluxen laag genoeg waren. Zulk duaal patroon van tegengesteld fluxen werd ook geobserveerd in een Douglasdennenbestand in Nederland (Duyzer et al., 2004).

Aerosolfluxen van NH_4 en NO_3 werden berekend via parameterisaties voor een Douglasbestand in Nederland. De toepassing van deze modellen was gerechtvaardigd gezien depositiesnelheden van kleine aerosolen onderschat worden voor ruwe oppervlakten (Gallagher et al., 1997; Ruijgrok et al., 1997). Gemodelleerde depositiesnelheden van NH_4 werden echter hoger dan experimentele waarden van u_d van pNH_4 voor ammoniumsulfaatpartikels in Hongarije (0.8 cm s^{-1}) (Horváth, 2003) of deze verkregen door wash-off methodes (Marques et al., 2001 en literatuur hierin vermeld).

Gemodelleerde depositiesnelheden van HNO_3 komen overeen met deze gemeten voor loofbos (Meyers et al., 1989; Pryor et al., 2002) maar lager dan die voor naaldbossen (Pryor and Klemm, 2004; Sievering et al., 2001). Fluxen en concentraties verschilden sterk tussen de twee meetperiodes, hetgeen te wijten kan zijn aan een shift in het thermodynamisch evenwicht tussen gasvormig HNO_3 en partikel NO_3 . Volgens Zimmerling en Dämmgen (2002), begunstigen hogere temperaturen (wat we tegenkwamen tijdens onze zomer/herfst campagne), verschuivingen in concentraties van HNO_3 met respect tot partikel NO_3 . Dit leidde tot tegengesteld depositiepatronen van beide componenten boven een dennenbos in Duitsland (Dämmgen and Zimmerling, 2002).

Depositiesnelheden van HONO waren lager dan die van HNO_3 , maar hogere concentraties compenseerden voor dit, wat resulteerde in fluxen van gelijke grootte. Een deel van HONO gemeten boven kronendak zou kunnen afkomstig zijn van emissie uit de strooisellagen na reductie van NO_2 (Kleffmann et al., 2003).

5.4. bidirectionele depositiemodellen

Bij het toepassen van unidirectionele modellen wordt uitgegaan van de veronderstelling dat de oppervlakteconcentratie te verwaarlozen is. In dit geval is de depositiesnelheid en oppervlakteweerstand onafhankelijk van de meetconcentratie en wordt er geredeneerd dat alle fluxen naar het depositieoppervlakte gericht zijn. Voor NH_3 en NO_x zijn er duidelijke aanwijzingen van emissiefluxen waardoor het modelleren via het klassieke concept van kroonresistentie komt te vervallen. Er is een duidelijk krooncompensatie- of zelfs

ecosysteemcompensatiepunt. Indien de omgevingsconcentratie onder dit compensatiepunt valt, treedt er emissie op (Sutton et al., 1993).

Voor wat betreft het onderzoek te Brasschaat werd voor NH_3 onderzoek gedaan met 2 bidirectionele modellen die uit een stomataire en cuticulaire component bestaan. Het statische model (Sutton and Fowler, 1993) bestaat uit een bidirectionele flux doorheen de stomata en een irreversibele depositiefluks naar het kroonoppervlak. Het dynamische model (Sutton et al., 1998) werd uitgebreid met een bidirectionele fluks voor uitwisseling het kroonoppervlak en houdt rekening met depositiefluksen afgezet tijdens voorafgaande episodes.

De bidirectionele modellen werden vergeleken met 16 meetreeksen waarvan de fluksen kunnen opgedeeld worden in 2 verschillende dagpatronen:

1. klassiek concept met hogere depositiefluksen overdag en lage fluksen 's nachts;
2. hoogste fluksen 's nachts daar er dagemissie optreedt.

Het eerste dagpatroon is het gevolg van hogere turbulentie overdag in combinatie met een hoge affiniteit van het ammoniakmolecule voor kroonopname (kroonweerstand laag). Dagemissie (type 2) treedt voornamelijk op bij lagere ammoniakconcentraties. De nachtelijke depositiefluks slaat om in emissie in de morgen wanneer door toegenomen turbulentie, de ammoniakconcentraties dalen en onder het stomataal compensatiepunt zakken.

Uit de vergelijkende studie tussen modellen en metingen blijkt dat het statisch model (ook al werd de cuticulaire fluks ruim geparametriseerd) in de meeste gevallen sterk afwijkt van de meetresultaten. Het volgde doorgaans goed het dagpatroon volgens type 1 maar de fluksen werden meestal onderschat. Het model slaagde er slechts in 1 geval in om dagemissie weer te geven maar de bias was te groot. Het dynamische model gaf betere resultaten en was meer geschikt om dagemissie weer te geven.

De studie van de meetreeksen via bidirectionele modellen bracht enkele belangrijke zaken aan het licht. Eerst en vooral geschiedde de netto-emissie van ammoniak zowel door emissie van ammoniak doorheen de stomata als via desorptie van voorheen neergeslagen ammoniak op het kroonoppervlak. De stomataire emissie kon oplopen tot meer dan $50 \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en werd gemodelleerd via een apoplastische NH_4^+/H^+ ratio van 1375 tijdens de zomer en 3300 tijdens de lenteperiode. Deze werden afgeleid uit de metingen en zijn hoger dan deze die voor halfnatuurlijke vegetaties aangetroffen worden (Flechard et al., 1999; Milford et al., 2001) alhoewel Wyers en Erisman (1999) een ratio van 8000 (apoplastische pH van 7 en apoplastische $[\text{NH}_4^+]$ of $850 \text{ } \mu\text{M}$) gebruikten voor modelsimulaties voor Speuldersbos te Nederland. In gezonde assimilatieorganen bestaat er een balans tussen ammoniumproductie en -assimilatie, die de ammoniumconcentratie in de apoplast bepaalt. Wanneer stikstofdepositie in overmaat wordt afgezet, en ammonium niet verder wordt opgenomen, gaat het stomataal compensatiepunt toenemen met verhoogde potentie tot emissie (Schjoering et al. 1998). Dit is ook het geval voor ons dennenbestand waar nitraatuitspoeling en NO emissie symptomatisch zijn voor de stikstofverzadiging van het ecosysteem. Stomataire emissie blijkt continu plaats te grijpen maar het wordt meestal ruim gebalanceerd door cuticulaire depositie waarbij vooral voor een nat kroonoppervlak de depositie versterkt wordt (Wyers en Erisman, 1998; Nemitz et al., 2004; Neirynck et al., 2005). Enkel in droge periodes gecombineerd met lage ammoniakniveaus, blijkt de cuticulaire depositie niet sterk genoeg om de stomataire emissie te compenseren waardoor netto-emissie ontstaat.

Emissie werd ook waargenomen buiten het groeiseizoen wanneer stomatale activiteit laag is. De vorm van deze korte, abrupte emissiepieken (Sutton et al., 2005) verschillen van lang uitgesponnen stomataire emissies (Sutton et al., 1998; Nemitz et al., 2004) en resulteren uit de vervluchtiging van ammoniak die in voorgaande episodes werd afgezet in waterfilmpjes boven het kroonoppervlak. Deze vervluchtiging treedt op in de morgen bij verdamping van het ochtenddauw op bladoppervlakten (afname bladnatheid) waardoor de adsorptieconcentratie, die in evenwicht is met het ammonium opgelost in de waterfilm, toeneemt (en samen met het krooncompensatiepunt) de omgevingsconcentratie van ammoniak (die afneemt als gevolg van de startende turbulentie) overschrijdt. Vanaf dat moment vervluchtigt het ammoniak waardoor

de adsorptieconcentratie terug gaat afnemen. Wanneer het terug in evenwicht is met de omgevingsconcentratie, kan er terug ammoniak op het bladoppervlak neerslaan.

De cuticulaire fluks was zoals eerder gerapporteerd (Neiryck en Roskams, 2005; Neiryck et al., 2005) de belangrijkste component van de netto-fluks. De adsorptielading liep op tot 4400-4700 $\mu\text{g m}^{-2}$ alhoewel hogere waarden tot 11000 $\mu\text{g m}^{-2}$ werden gemodelleerd. Wyers en Erisman (1998) berekenden een jaarlijks gemiddeld geaccumuleerde ammoniakfluks van 14 en 5 mg m^{-2} in twee opeenvolgende meetjaren te Speuldersbos. De efficiënte depositie op het kroonoppervlak is de drijvende kracht achter de hoge ammoniakfluksen tot $-0.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ in Speuldersbos (Wyers et al., 1995) of Brasschaat (Neiryck et al., 2005). Het dynamisch model houdt effectief rekening met fluksen van ammoniak die in voorgaande episodes werd afgezet. Door de ophoping van ammoniak op het kroonoppervlak, neemt de adsorptiegasconcentratie in de interface tussen blad en atmosfeer toe waardoor het concentratieverschil met de omgevingsconcentratie gaat afnemen en de kroonweerstand gaat toenemen (Wyers en Erisman et al., 1998). Dit proces wordt niet in rekening gebracht in het steady-state model waarvan de cuticulaire component enkel rekening houdt met de actuele meteorologische condities.

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 de UA die sinds 1996 instaan voor het beheer van het instrument, waarvoor dank. De VMM (afdeling Lucht) assisteerde ons tijdens de ijking van de monitoren, waarvoor we hen hartelijk willen danken.

Wij zijn Filip Coopman, Bart De Pauw en Nicole De Groof erkentelijk voor het verzorgen van de lay-out en het afhandelen van de druk van dit rapport.

7. Literatuur

- Berghmans, P., Daems, J., Bleux, N., Swaans, W., 2001. Measurements of ammonium aerosol. Measurements of oxidised nitrogen, 2001/MIM/R90, VITO, Juni 2001 (in Dutch).
- 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.
- Businger, J.A., Wyngaard, J.C., Izumi, Y., Bradley, E.F., 1971. Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *Journal of Atmospheric Science* 28, 181-189.
- Carrara, A., Kowalski, A.S., Neiryneck, J., Janssens, I.A., Curiel Yuste, J., Ceulemans, R., 2003. Net ecosystem CO₂ exchange of mixed forest in Belgium over 5 years. *Agricultural and Forest Meteorology* 119, 209-227.
- 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.
- Dämmgen, U. Zimmerling, R., 2002. Vertical Fluxes of Air-Borne Acidifying and Eutrophying Species in the Schorfheide Nature Reserve in Brandenburg, Germany. *Journal of Applied Botany* 76, 190-202.
- De Temmerman, L., Overloop, S., 1999. Vergelijkende metingen van concentraties en deposities van ammoniakale stikstof op de meettoren van Brasschaat. In: Mededelingen Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer 1999/1: 89-101.
- Dorsey, J.R., Duyzer, J.H., Gallagher, M.W., Coe, H., Pilegaard, K., Weststrate, J.G., Jensen, N.O., Walton, S., 2004. Oxidized nitrogen and ozone interaction with forests. I : experimental observations and analysis of exchange with Douglas fir. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 130, 1941-1955.
- Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M., Weststrate, J.H., Bosveld, F.C., 1992. Measurement of the dry deposition flux of NH₃ onto coniferous forest. *Environmental Pollution* 75, 3-13.
- Duyzer, J.H., Dorsey, J.R., Gallagher, M.W., Pilegaard, K., Walton, S., 2004. Oxidized nitrogen and ozone interaction with forests. II : multi-layer process-oriented modelling results and a sensitive study for Douglas fir. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 130, 1957-1971.
- Dyer, A.J., Hicks, B.B., 1970. Flux-gradient relationships in the constant flux layer. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 96, 715-721.
- Erismann, J.W., Van Pul, A., Wyers, P., 1994. Parameterization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. *Atmospheric Environment* 28, 2595-2607.
- Eyckmans, K., Deutsch, F., Van Grieken, R., 2001. Measurements of ammonia, nitric acid, nitrous acid and small aerosols at the measuring tower in Brasschaat 7,9,10/2000. UA (in Dutch).

Flechard, C.R., Fowler, D., Sutton, M.A., Cape, J.N., 1999. A dynamic chemical model of bi-directional ammonia exchange between semi-natural vegetation and the atmosphere. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 125; 2611-2641.

Gallagher, M.W., Beswick, K.M., Duyzer, J., Westrate, H., Choularton, T.W., Hummelshøj, P., 1997. Measurements of aerosol fluxes to Speulder forest using a micrometeorological technique. *Atmospheric Environment* 31, 359-373.

Ganzeveld, L., Lelieveld, J., 1995. Dry deposition parameterization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases. *Journal of Geophysical Research* 100, 20999-21012.

Garland, J.A., 1978. Dry and wet removal of sulfur from the atmosphere. *Atmospheric Environment* 12, 349-362.

Hicks, B.B., Baldocchi, D.D., Meyers, T.P., Hosker, R.P., Matt, D.R., 1987. A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air, and Soil Pollution* 36, 311-330.

Horváth, L., 2003. Dry deposition velocity of PM_{2.5} ammonium sulfate particles to a Norway spruce forest on the basis of S- and N-balance estimations. *Atmospheric Environment* 37, 4419-4424.

Jarvis, P.G., 1976. The interpretation of the variations in leaf water potential and stomatal conductance found in canopies in the field. *Phil; Trans; R. Soc. London B* 273, 593-610.

Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Lorzer, J., Wiesen, P., Kalthoff, N., Vogel, B., Vogel, H., 2003. Measured and simulated vertical profiles of nitrous acid - Part I: Field measurements. *Atmospheric Environment* 37, 2949-2955.

Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Brauer, M., Spengler, J.D., 1990. *Aerosol science and technology* 12 (3), 607-612.

Koutrakis, P., Sioutas, C., Feruson, S.T., Wolfson, J.M., 1993. Development and Evaluation of a Glass Honeycomb Denuder/Filter Pack System To Collect Atmospheric Gases and Particles. *Environmental Science and Technology* 27, 2497-2501.

Lagzi, I., Mészáros, R., Horváth, L., Tomlin, A., Weidinger, T., Turanyi, T., Acs, F., Haszpra, L., 2004. Modelling ozone fluxes over Hungary. *Atmospheric Environment* 38, 6211-6222.

Marques, M.C., Gravenhorst, G., Ibrom, A., 2001. Input of atmospheric particles into forest stands by dry deposition. *Water, Air and Soil Pollution* 130, 571-576.

Meyers, T.P., Huebert, B.J., Hicks, B.B., 1989. HNO₃ deposition to a deciduous forest. *Boundary-Layer Meteorology* 49: 395-410.

Meyers, T.P., Finkelstein, P., Clarke, J., Ellestad, T.G., Sims, P.F., 1998. A multilayer model for inferring dry deposition using standard meteorological measurements. *Journal of geophysical research* 103, 22645-22661.

Milford, C., Hargreaves, K.J., Sutton, M.A., Loubet, B., Cellier, P., 2001. Fluxes of NH₃ and CO₂ over upland moorland in the vicinity of agricultural land. *Journal of Geophysical Research* 106, 24169-24181.

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

Neiryck, J., Roskams, P., 2005. Meetstation voor luchtverontreiniging Brasschaat. Jaarverslag 2004. Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap. AMINAL. Instituut voor Bosbouw en Wildbeheer.

Neiryck, 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.

Nemitz, E., Sutton, M.A., Schjoerring, J.K., Husted, S., Wyers, G.P., 2000. Resistance modelling of ammonia exchange over oilseed rape. *Agricultural and Forest Meteorology* 105, 405-25.

Nemitz, E., Sutton, M.A., Wyers, G.P., Jongejan, P.A.C., 2004. Gas-particle interactions above a Dutch heathland: I. surface exchange fluxes of NH₃, SO₂, HNO₃ and HCl. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 989-1005.

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

Pryor, S.C., Barthelmie, R.J., Jensen, B., Jensen, N.O., Sorensen, L.L., 2002. HNO₃ fluxes to a deciduous forest derived using gradient and REA methods. *Atmospheric Environment* 36, 5993-5999.

Pryor, S. C., Klemm, O., 2004. Experimental derived estimates of nitric acid dry deposition velocity and viscous sub-layer resistance at a conifer forest. *Atmospheric Environment* 38, 2769-2777.

Ruijgrok, W., Tieben, H., Eisinga, P., 1997. The dry deposition of particles to a forest canopy: a comparison of model and experimental results. *Atmospheric Environment* 31, 399-415.

Schjoerring, J.K., Husted, S., Mattsson, M., 1998. Physiological parameters controlling plant-atmosphere ammonia exchange. *Atmospheric Environment* 32, 491-198.

Sievering, H., Kelly, T., McConville, G., Seibold, C., Turnipseed, A., 2001. Nitric acid dry deposition to conifer forests: Niwot Ridge spruce-fir-pine study. *Atmospheric Environment* 35, 3851-3859.

Slinn, W.G.N., 1982. Predictions for particle deposition to vegetative surfaces. *Atmospheric Environment* 16, 1784-1794.

Sutton, M. A., Fowler, D., 1993. A model for inferring bi-directional fluxes of ammonia over plant canopies. PP. 179-182. in Proceedings of the WMO conference on the measurement and modelling of atmospheric composition changes including pollution transport. Sofia, Bulgaria, 4-8 October 1993. WMO/GAW (Global Atmosphere Watch) 91. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

Sutton, M. A., Fowler, D., Burkhardt, J.K., Milford, C., 1995. Vegetation atmosphere exchange of ammonia : canopy cycling and the impacts of elevated nitrogen inputs. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 2057-2063.

Sutton, M.A., Burkhardt, J.K., Guerin, D., Nemitz, E., Fowler, D., 1998. Development of resistance models to describe measurements of bi-directional ammonia surface-atmosphere exchange. *Atmospheric Environment* 32, 473-480.

Vilà-Guerau de Arellano, J., Duynkerke, P.G., 1992. Influence of chemistry on the flux-gradient relationships for the NO-O₃-NO₂ system. *Boundary-Layer Meteorology* 61, 375-387.

Wesely, M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* 23, 1293-1304.

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., Veltkamp, A.C., Geusebroek, M., Wayers, A., Möls, J.J., 1995. Deposition of aerosol to coniferous forest. In: Heij, G.J. Erisman, J.W. (Eds.), *Studies in Environmental Science*, 64, Acid rain research: Do we have enough answers? Elsevier, Amsterdam, pp; 127-138.

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

Zimmerling, R., Dämmgen, U., 2002. Concentrations of air-borne acidifying and eutrophying species in the Schorfheide nature reserve in Brandenburg, Germany. *Journal of Applied Botany* 76, 52-61.