

**Beperkte verspreiding**

**Modelbouw en scenario-analyse -  
Zwevend stof:  
Optimalisatie van modellering van fijn stof**

**F. Deutsch, J. Vankerkom, L. Janssen en C. Mensink**

**Studie uitgevoerd in opdracht van VMM (MIRA)**

**2006/IMS/R/xxx**



**VITO**

**Juli 2006**



## **VERSPREIDINGSLIJST**

VMM – MIRA	4
IRCEL	4
VMM Antwerpen	4
VITO	6
sec_ene	2
Reserve	2

## Inhoudstafel

0	Managementsamenvatting .....	3
1	Inleiding .....	5
1.1	Algemeen .....	5
1.2	Toestand van het BeEUROS fijn stof model bij het begin van dit project (modelversie van oktober 2005) .....	6
2	Optimalisatie van de emissiebestanden .....	9
2.1	Eerste versie van de emissiebestanden: problemen aan landsgrenzen binnen het verfijnde grid.....	9
2.2	Tweede versie van de emissiebestanden: hoge waarden in gridcellen in het Ruhrgebied.....	10
2.3	Actuele versie van de emissiebestanden .....	12
2.4	Update van de emissiebestanden naar de nieuwe EMEP-emissies.....	17
2.5	Tijdsprofielen van de sectoriele emissies .....	18
3	Randvoorwaarden voor het fijn stof model .....	18
3.1	Beschikbare meetwaarden .....	19
3.1.1	West .....	19
3.1.2	Noord .....	20
3.1.3	Oost.....	20
3.1.4	Zuid.....	21
3.2	Aanpassing van de randvoorwaarden voor de gasvormige pollutanten.....	22
3.3	Aanpassing van de randvoorwaarden voor de fijn stof componenten .....	22
3.4	Invloed van de randvoorwaarden op de fijn stof concentraties in Vlaanderen en Europa .....	22
4	Fotochemische vorming en evenwichten voor nitraat .....	25
4.1	Fotochemische vorming van salpeterzuur .....	26
4.2	Transportprocessen tussen de gasfase en de aërosolfase .....	26
4.3	Evenwicht tussen salpeterzuur en nitraat.....	28
5	Herziening van de droge depositie van gassen en stofdeeltjes .....	32
5.1	Herziening van de droge depositie van de gassen.....	32
5.1.1	Canopy resistance voor HNO <sub>3</sub> .....	32
5.1.2	Canopy resistance voor de andere gasvormige componenten.....	33
5.2	Herziening van de droge depositie van de stofdeeltjes .....	33
6	Implementatie van neerslag en natte depositie .....	33
6.1	Algemene beschrijving van de natte depositie.....	33
6.2	Implementatie van de natte depositie.....	34
6.3	Depositiekaarten .....	39
7	Randfenomenen gridverfijningsprocedure.....	40
8	Voorlopige validatie van het geoptimaliseerde BeEUROS model voor fijn stof...	42
8.1	PM <sub>10</sub> -concentraties.....	43
8.2	Natte depositie van verzurende componenten .....	47
9	Conclusies.....	49
10	Literatuur.....	51

## 0 MANAGEMENTSAMENVATTING

In het kader van deze studie werd het BeEUROS model voor fijn stof grondig onder de loep genomen en een groot aantal problemen die zich in de modelversie van oktober 2005 voordeden konden worden opgelost.

Tot de belangrijkste verbeteringen die uitgevoerd konden worden behoort vooral de implementatie van neerslag en natte depositie voor de gassen en fijn stof componenten in het model. Het uitwassen van pollutanten door regen bleek, zoals verwacht, een sterke invloed op de gemodelleerde fijn stof concentraties te hebben. De problemen omtrent de overschatting van de gemodelleerde fijn stof concentraties tijdens de zomermaanden van het jaar 2002 met de modelversie van oktober 2005 bleken vooral te wijten aan het ontbreken van neerslag en natte depositie in de oude modelversie. Tijdens de zomermaanden worden vele voorloperverbindingen van secundair fijn stof, met name salpeterzuur en zwavelzuur, veel meer gevormd dan tijdens de wintermaanden. De genoemde scheikundige verbindingen zijn echter ook sterk oplosbaar in water en worden dus zeer effectief door neerslag uit de atmosfeer gewassen. Het uitwassen van deze voorloperverbindingen blijkt tijdens de zomermaanden zelfs belangrijker voor de fijn stof concentraties te zijn dan het uitwassen van de fijne stofdeeltjes zelf.

Andere belangrijke verbeteringen aan het model hebben betrekking op de randvoorwaarden voor de gassen en stofdeeltjes die BeEUROS aan de rand van het berekende domein gebruikt. Deze werden aan de hand van beschikbare meetwaarden van EMEP-meetstations geoptimaliseerd. Ook de door BeEUROS gebruikte emissiebestanden werden grondig vernieuwd. De fotochemische vorming van salpeterzuur en het thermodynamisch evenwicht tussen salpeterzuur in de gasfase en nitraat in de aerosolfase werd onderzocht. Hierbij bleek dat realistischere resultaten verkregen worden indien er met “metastabiele” toestanden rekening gehouden wordt. Dit wil zeggen dat bij een (tijdelijke) oververzadiging van de “vloeibare fase” van een nat stofdeeltje niet rechtstreeks een kristallisatie van zouten plaatsvindt. In de vorige modelversie werd altijd de thermodynamisch stabiele toestand (gekristalliseerde zouten) verondersteld, wat echter bij hoge pollutentconcentraties in de atmosfeer tot een overschatting van de fijn stof concentraties leidde.

In verband met de implementatie van de natte depositie werd ook de droge depositie van de gassen en stofdeeltjes herzien en konden er sommige verbeteringen aangebracht worden.

Zonder op het vervolgproject (“Verdere validatie van het geoptimaliseerde BeEUROS model voor Vlaanderen en omliggende regio’s”) vooruit te willen lopen, werd binnen dit project alvast een eerste validatieoefening met de vernieuwde modelversie uitgevoerd. Deze oefening had betrekking tot de gemodelleerde PM<sub>10</sub>-concentraties voor de BeEUROS-gridcel waarin zich het VMM-meetstation “Houtem” bevindt. De resultaten voor de jaren 2002 en 2003 zijn zeer bemoedigend, vooral wat betreft de modelresultaten voor de zomermaanden. Met de vernieuwde modelversie kan nu het volledige jaar met een aanvaardbare modelonzekerheid doorgerekend worden. Als maat voor deze modelonzekerheid werden de modelwaarden met de meetwaarden vergeleken en als voorbeeld de “relative root mean square error” (RRMSE) van de maandgemiddelde concentraties berekend. Voor het volledige jaar 2002 ligt de RRMSE bij 26,1 % en voor het

jaar 2003 bij 34,9 %. Deze waarden liggen duidelijk onder de in de Europese richtlijnen vereiste maximale modelonzekerheid van 50 % voor  $PM_{10}$ .

Bijkomend werd de gemodelleerde natte depositie van verzurende componenten vergeleken met meetwaarden uit het VMM-depositiemetnet voor verzurende componenten. De resultaten van deze (voorlopige) validatieoefening voor de met BeIEUROS berekende depositie zijn evenwel zeer bemoedigend te noemen. De nu voor de eerste keer gemodelleerde natte depositie voor de verzurende componenten nitraat, sulfaat en ammonium komt goed met de meetwaarden overeen.

# 1 INLEIDING

## 1.1 Algemeen

Het BeEUROS-model is sinds enige tijd operationeel voor de berekening van ozon bij IRCEL in Brussel (Delobbe et al., 2002). Het model werd in 2004 in een studie in opdracht van de VMM met twee modules voor de berekening van fijn stof uitgebreid en getest voor een aantal kortere episodes getest (Deutsch et al., 2004a, 2004b). Ook de emissie-preprocessor van het BeEUROS-model werd t.o.v. de ozon-versie met de nieuwe componenten van de fijn stof versie uitgebreid (Colles et al., 2005).

Vervolgens werden een aantal aanpassingen en verbeteringen aan het model aangebracht. Ten eerste werd de waarde van de parameter “RLAYMAX”, die voor de hoogte van de bovengrens van de reservoirlaag in BeEUROS staat, verhoogd. Tests hadden aangetoond dat de reservoirlaag verdwijnt bij een hoge menglaaghoogte wanneer RLAYMAX te laag gekozen is. (In de ozonversie van BeEUROS doet dit fenomeen zich ook voor, maar is in dit geval van minder groot belang omdat in de bovenste modellaag, zoals in de realiteit, veel ozon aanwezig is. In tegenstelling hiermee bevindt zich in de bovenste laag van BeEUROS enkel maar een zeer lage concentratie van fijn stof.) Dit heeft tot gevolg dat het in de reservoirlaag aanwezige fijn stof evenwel verdwijnt, wat tot systematische onderschattingen van de fijn stof concentraties leidt. Om deze reden moet in de fijn stof versie voorkomen worden dat de menglaag tot boven de reservoirlaag groeit.

Een tweede belangrijke verbetering was de wijziging van de manier van de inschatting van de menglaaghoogte in BeEUROS. In de vorige versie werd de menglaaghoogte binnen BeEUROS berekend, gebruikmakend van een vereenvoudigde algoritme. In de verbeterde versie wordt de menglaaghoogte niet meer binnen BeEUROS zelf berekend, maar “off-line” vóór dat de eigenlijke modelberekeningen worden uitgevoerd. Deze berekening van de menglaaghoogte wordt momenteel door IRCEL uitgevoerd, gebruikmakend van de “modified bulk-Richardson-methode”, die tegenwoordig als de best mogelijke manier van de inschatting van de menglaaghoogte beschouwd wordt (Delobbe et al., 2001). Ten opzichte van de oude methode wordt met de nieuwe methode een grotere variabiliteit van de menglaaghoogte verkregen, wat ook realistisch lijkt. Zo worden rond de middag in de zomer hogere menglaaghoogten berekend, terwijl in de winter bij stabiele meteo-situaties, vooral bij inversie-situaties, beduidend lagere menglaaghoogten berekend worden. Deze aanpassing heeft een significante verbetering van de modelresultaten tot gevolg gehad, vooral tijdens winterepisodes, omdat vroeger vaak een veel te hoge menglaaghoogte berekend werd.

Ten derde werd een update van de emissiebestanden van de fijn stof versie van BeEUROS uitgevoerd. Deze update werd noodzakelijk omdat vastgesteld werd dat een aantal gridcellen van het verfijnde BeEUROS-grid langs de grenzen België/Nederland en Nederland/Duitsland onrealistisch hoge primaire fijn stof emissies hadden. De oorzaak van deze verhoogde emissies werd gevonden en in een verbeterde versie van de emissie-preprocessor PREMIS II weggenomen.

Met behulp van deze “eerste verbeterde versie” van het BeEUROS fijn stof model, na de uitvoering van de beschreven drie aanpassingen, werden berekeningen voor twee studies in opdracht van AMINAL uitgevoerd, nl. de studies “Optimale inschatting van de impact van

blootstelling aan PM<sub>2,5</sub> in Vlaanderen” (Torfs et al., 2005) en “Onderzoek naar de bronnen van PM<sub>10</sub> die bijdragen aan overschrijdingen en bijna-overschrijdingen in 2002 van de grenswaarden en overschrijdingsmarges zoals bepaald in de Europese richtlijn 1999/30/EG, voorstellen tot reductiemaatregelen, doorrekening en evaluatie” (Deutsch et al., 2006a). Van deze “eerste verbeterde versie” van het fijn stof model, die in het vervolg de “modelversie van oktober 2005” genoemd wordt (afgekort “versie 2005”), werd in het voorliggende project vertrokken met als doel het model verder te optimaliseren en de overgebleven problemen op te lossen.

## **1.2 Toestand van het BeLEUROS fijn stof model bij het begin van dit project (modelversie van oktober 2005)**

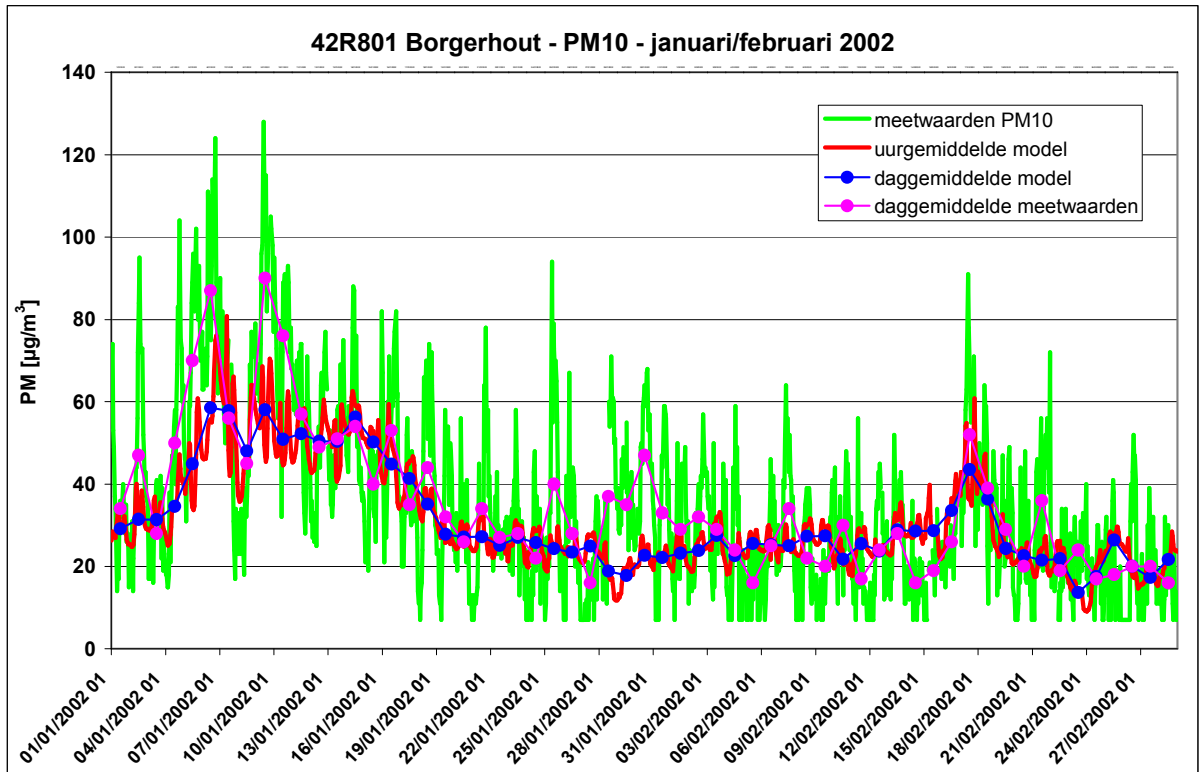
De belangrijkste bekende belemmeringen en knelpunten van de modelversie van oktober 2005 waren:

- De gemodelleerde PM<sub>10</sub>-concentraties lagen tijdens het zomerhalfjaar (april tem. september) significant hoger dan de gemeten PM<sub>10</sub>-concentraties. Vooral tijdens de maanden juli en augustus van het jaar 2002 deden zich grote overschattingen voor (Figuur 3). Omwille van deze belemmering werd in de twee hoger vermelde AMINAL-studies geopteerd om de berekeningen van de fijn stof (achtergrond)concentraties tot de periode oktober tem. maart te beperken.
- In het hele model werd met neerslag (regen) geen rekening gehouden, alhoewel regen wel stofdeeltjes en gasvormige pollutanten uit de lucht uitwast. De hoofdreden hiervan was de afwezigheid van de nodige inputbestanden (over 6 uur gecumuleerde neerslag voor heel Europa op een grid van 60 op 60 km). Deze konden pas in november 2005 (door IRCEL) aangemaakt worden. Zonder neerslag kon deze modelversie ook geen natte depositie van gassen en stofdeeltjes berekenen.
- De BeLEUROS-modelversie van oktober 2005 rekende met randvoorwaarden (boundary conditions) die, voor zover mogelijk, uit de ozon-versie van BeLEUROS overgenomen waren. Voor de nieuwe componenten werden uit de literatuur “default-concentraties” gehaald en geïmplementeerd, maar er werd geen grondige controle aan de hand van meetwaarden uitgevoerd.
- Bij het aanmaken van de emissiebestanden traden er in de modelversie van oktober 2005 nog problemen op met de emissies van de pollutanten PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>10-2,5</sub> en NH<sub>3</sub> in sommige BeLEUROS-gridcellen in het Ruhrgebied in de Duitse deelstaat Nordrhein-Westfalen. Mogelijk werden de emissies voor een aantal gridcellen overschat.

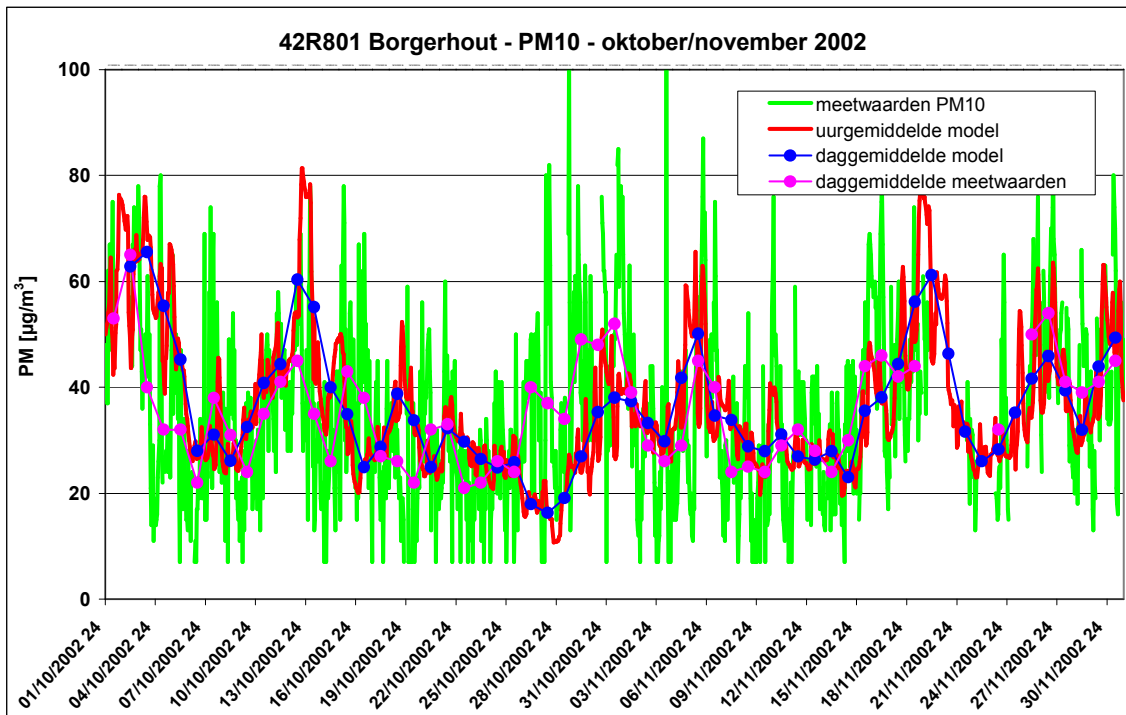
De volgende drie figuren tonen enkele voorbeelden van een vergelijking van gemeten en gemodelleerde uur- en daggemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor de VMM-meetstation 42 R 801 te Borgerhout; deze modelresultaten zijn verkregen met de “modelversie van oktober 2005”. Figuur 1 en Figuur 2 tonen PM<sub>10</sub>-concentraties respectievelijk voor de perioden 1 januari tem. 28 februari 2002 en 1 oktober tem. 30 november 2002. Voor beide perioden kwamen gemodelleerde en gemeten uur- en daggemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties goed overeen. Figuur 3 toont de gemodelleerde en gemeten PM<sub>10</sub>-concentraties voor de periode



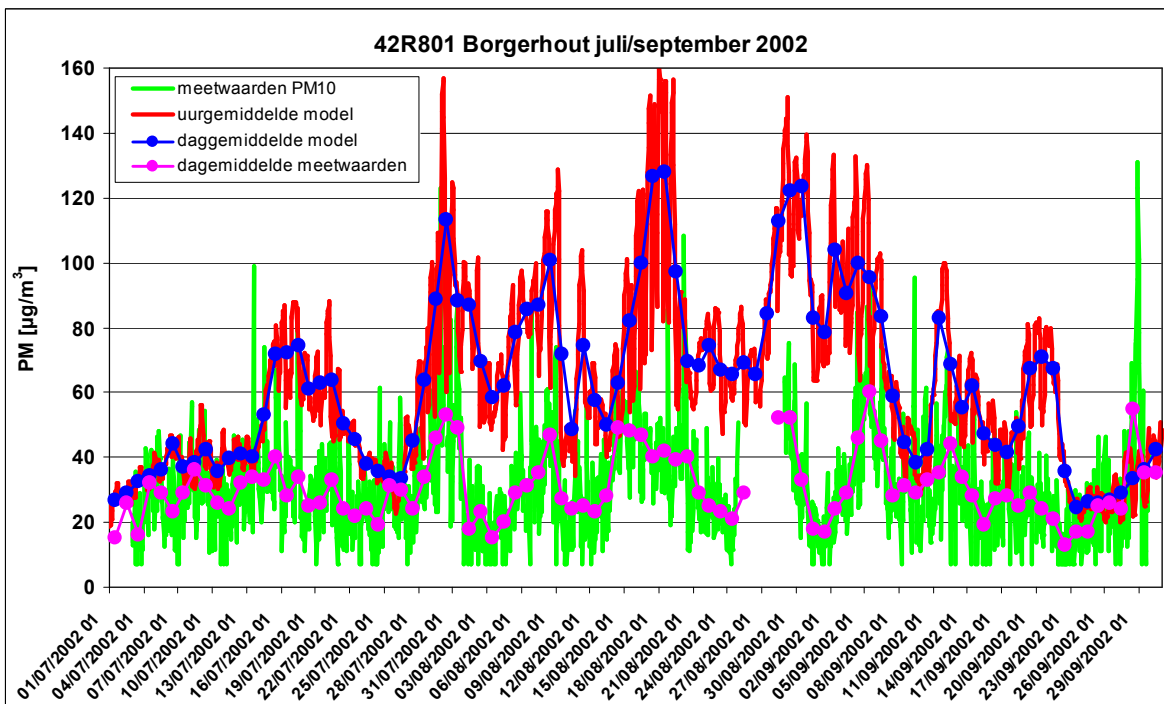
van 1 juli tem. 30 september 2002. Hier moet echter vastgesteld worden dat de gemodelleerde fijn stof concentraties systematisch hoger lagen dan de meetwaarden.



*Figuur 1: Gemeten en gemodelleerde uur- en daggemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties te Borgerhout, 1 januari - 28 februari 2002, resolutie 15 x 15 km (modelversie 2005)*



Figuur 2: Gemeten en gemodelleerde uur- en daggemiddelde  $PM_{10}$ -concentraties te Borgerhout, 1 oktober - 30 november 2002, resolutie 15 x 15 km (modelversie 2005)



Figuur 3: Gemeten en gemodelleerde uur- en daggemiddelde  $PM_{10}$ -concentraties te Borgerhout, 1 juli - 30 september 2002, resolutie 15 x 15 km (modelversie 2005)

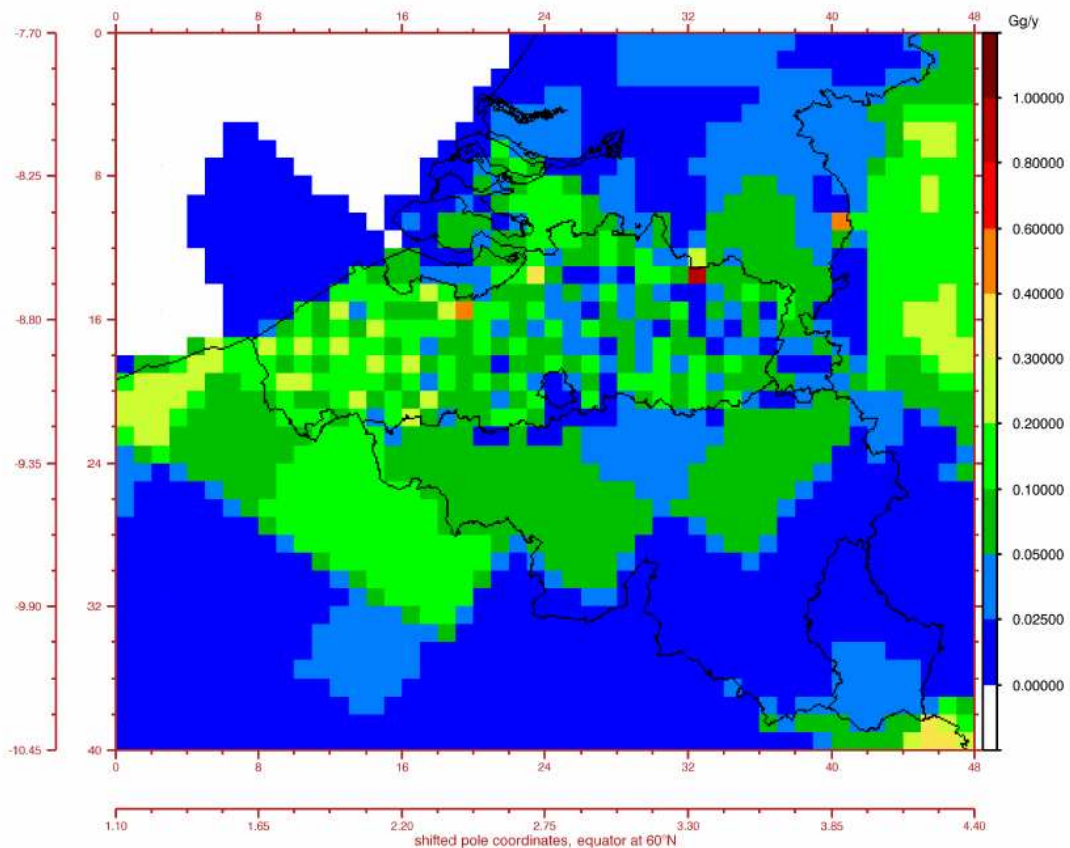
De in de laatste figuur getoonde vergelijking maakt duidelijk dat het, met de BEUROS-modelversie van oktober 2005, niet mogelijk was realistische  $PM$ -concentraties voor de

zomermaanden te modelleren. Om deze reden werd dan ook in twee vorige AMINAL-studies geopteerd om de modelberekeningen tot het winterhalfjaar te beperken. Het gebruik van de wintergemiddelde concentratie ipv. de jaargemiddelde concentratie was een aanvaardbare aanname.

## 2 OPTIMALISATIE VAN DE EMISSIEBESTANDEN

### 2.1 Eerste versie van de emissiebestanden: problemen aan landsgrenzen binnen het verfijnde grid

Figuur 4 toont een voorbeeld van problemen die zich bij de eerste versie van de emissiebestanden voor de pollutanten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  en  $\text{PM}_{10-2,5}$  voordeden. Sommige gridcellen langs de grens tussen België en Nederland en tussen Nederland en Duitsland kregen in de eerste versie van de emissiebestanden duidelijk te hoge emissies toegeschreven, omwille van een niet helemaal correcte verdeling van de emissies van een bepaalde EMEP-gridcel op de verfijnde BeEUROS-gridcellen. Figuur 4 toont de emissies van  $\text{PM}_{10-2,5}$  voor 2002 voor alle punt- en diffuse bronnen. In de omgeving van Lommel en van Venlo zijn onrealistisch hoge stofemissies te zien.

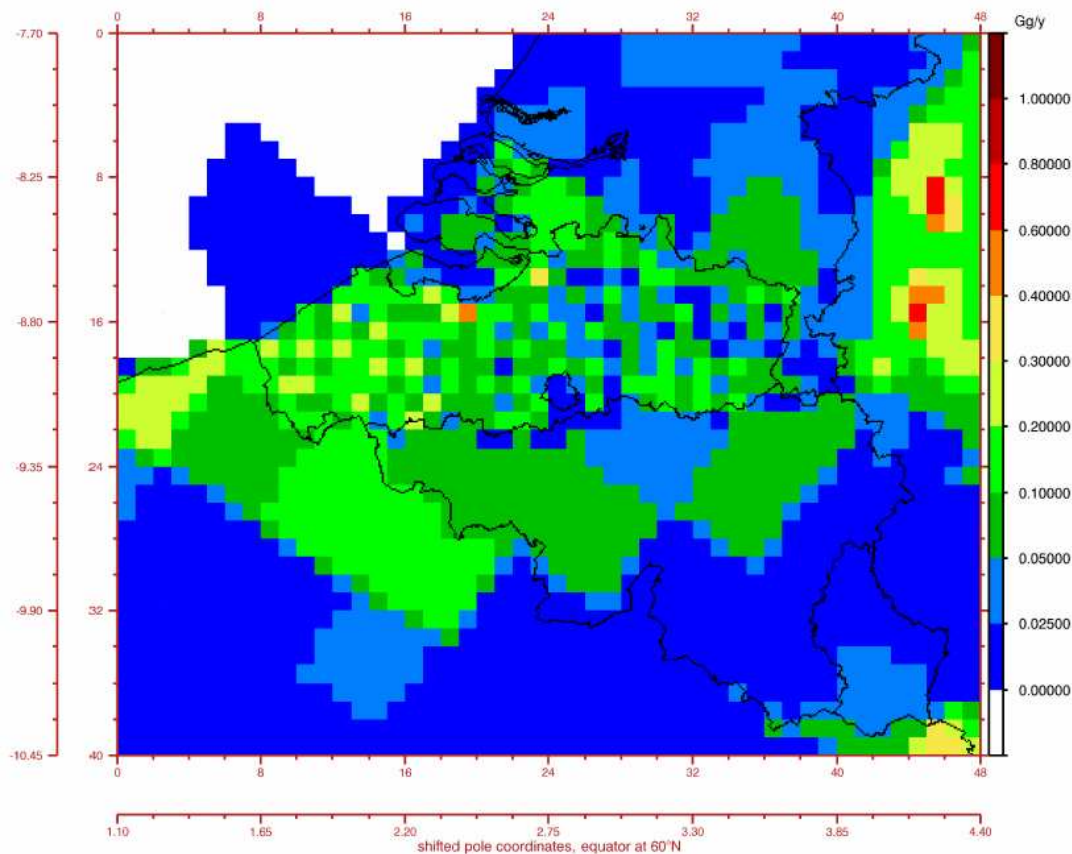


*Figuur 4: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen)  $\text{PM}_{10-2,5}$  voor het jaar 2002; eerste versie van de emissiebestanden*

Dit probleem betreffende sommige emissies in de gridcellen rond Lommel en Venlo werd, zoals in de inleiding vermeld, al vóór de uitvoering van de 2 laatste AMINAL-studies opgelost en wordt hier enkel maar volledigheidshalve vermeldt. In de modelversie van oktober 2005 werden deze emissies dus niet meer gebruikt.

## 2.2 Tweede versie van de emissiebestanden: hoge waarden in gridcellen in het Ruhrgebied

Na de eerste aanpassing van de emissiebestanden voor  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  en  $\text{PM}_{10-2,5}$  waren de onrealistisch hoge emissies in een aantal gridcellen aan de Belgische en Nederlandse grenzen verdwenen. Maar bij een vergelijking met de eerste versie van de emissiebestanden viel echter op dat er hogere emissiewaarden voor verschillende gridcellen in het Ruhrgebied in de Duitse deelstaat Nordrhein-Westfalen verschenen. Figuur 5 toont als voorbeeld de tweede versie van het emissiebestand voor  $\text{PM}_{10-2,5}$  voor het jaar 2002 voor alle bronnen en sectoren.

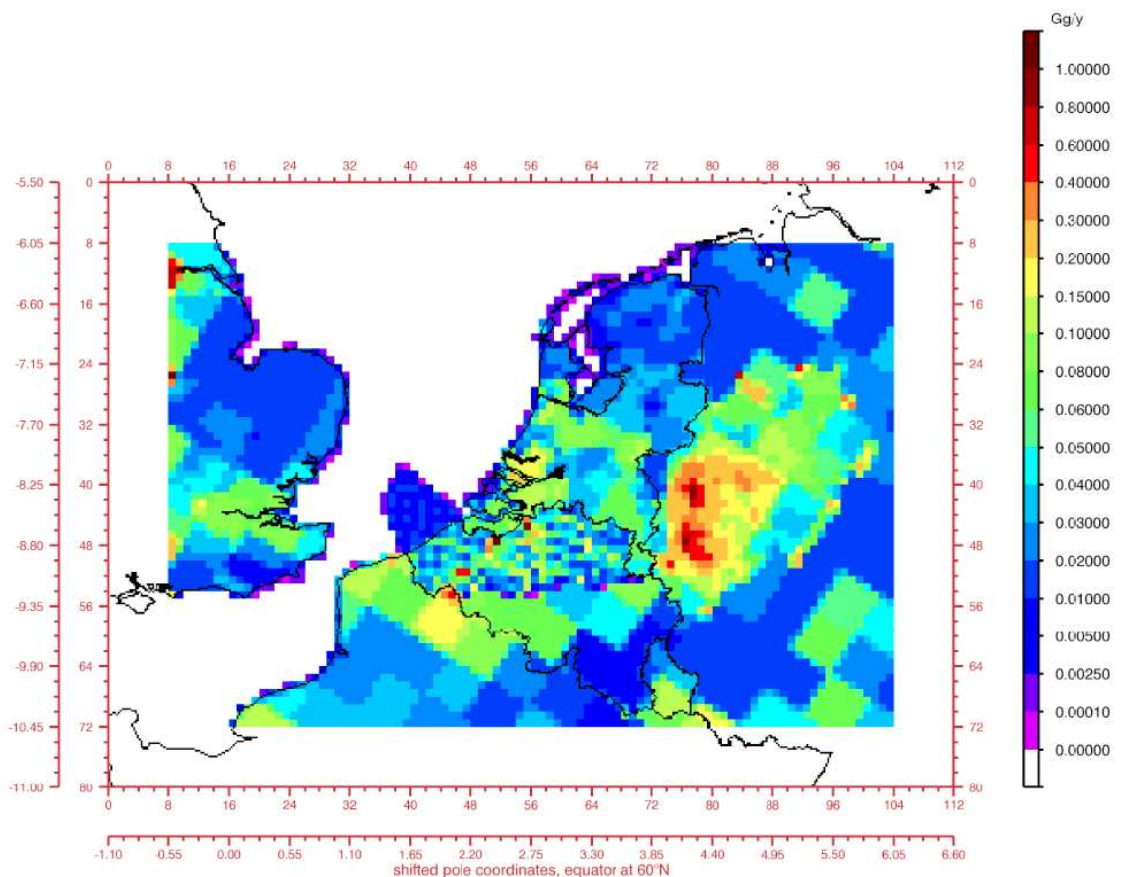


*Figuur 5: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen)  $\text{PM}_{10-2,5}$  voor het jaar 2002; tweede versie van de emissiebestanden*

In Figuur 6 zijn, aan de hand van de totale  $\text{PM}_{2,5}$ -emissies voor 2002, de hoge emissies in het Ruhrgebied beter te zien. (De gridcellen in het Ruhrgebied hebben volgens EMEP weliswaar zeer hoge emissies, met name de gridcellen rond Duisburg, die de hoogste stofemissies van heel Duitsland bevatten.) Voor Nordrhein-Westfalen wordt in BeLEUROS een gedetailleerde emissieinventaris van het Landesumweltamt NRW met emissies op het

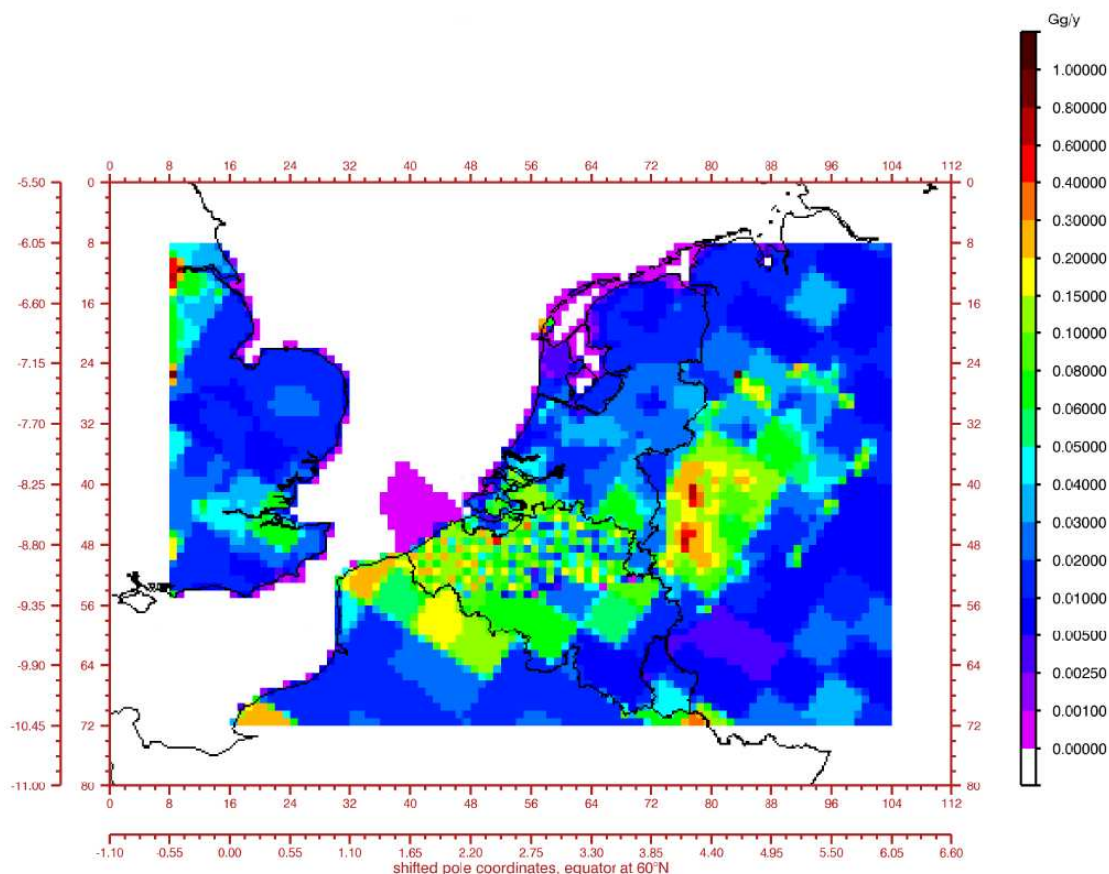
NUTS3-niveau gebruikt. Een vergelijking van de in de verschillende BelEUROS-gridcellen terechtgekomen stofemissies toonde echter aan, dat in vergelijking met EMEP, de emissies overschat werden.

Ook is duidelijk zichtbaar dat de emissies aan de taalgrens in België niet correct verdeeld worden. Daar moet men van de gedetailleerde VMM-emissies naar de weinig gedetailleerde EMEP-emissies voor Brussel en Wallonië overgaan, wat op de figuur aan het “dampatroon” in Wallonië goed zichtbaar is. Aan de taalgrens bevindt zich een lijn van gridcellen met duidelijk te lage emissies. De implementatie van verfijnde emissies voor de twee andere Belgische Gewesten is, indien mogelijk, zeker een belangrijk aandachtspunt voor de toekomst.



*Figuur 6: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen) PM<sub>2,5</sub> voor het jaar 2002 voor het gebied van de gridverfijning; tweede versie van de emissiebestanden*

Figuur 7 toont een vergelijkbaar beeld voor de totale PM<sub>10-2,5</sub>-emissies voor het jaar 2002.



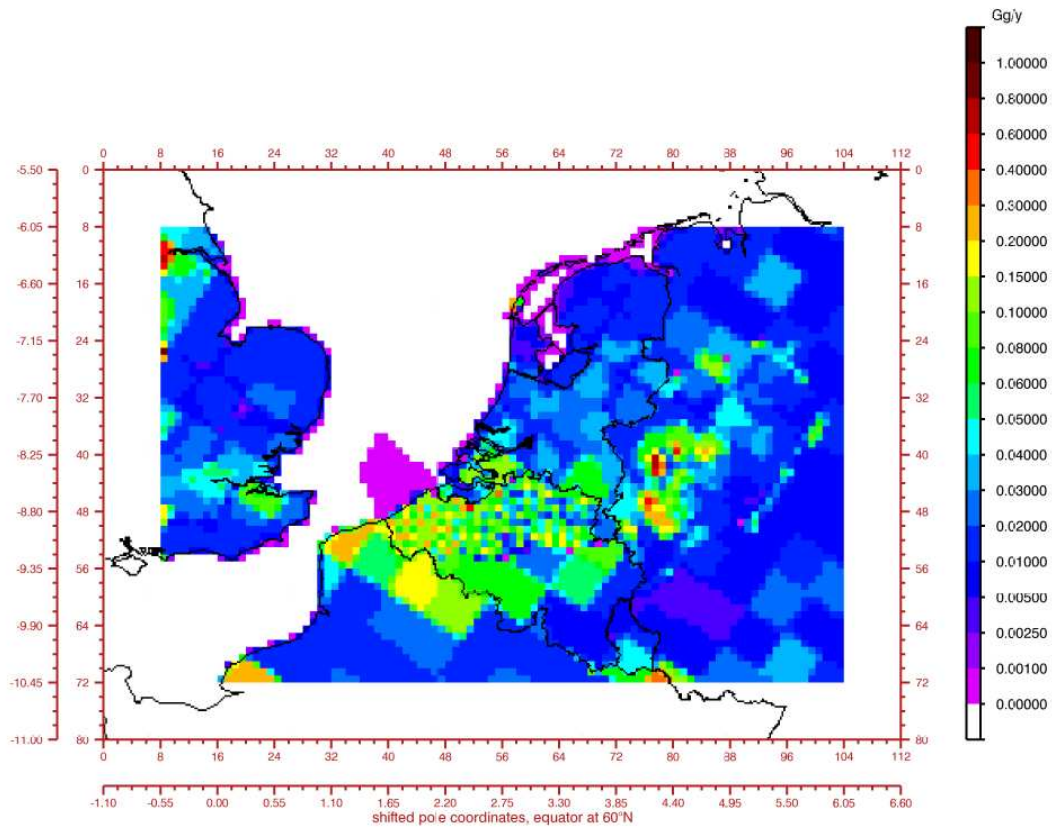
*Figuur 7: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen)  $PM_{10-2,5}$  voor het jaar 2002 voor het gebied van de gridverfijning; tweede versie van de emissiebestanden*

### 2.3 Actuele versie van de emissiebestanden

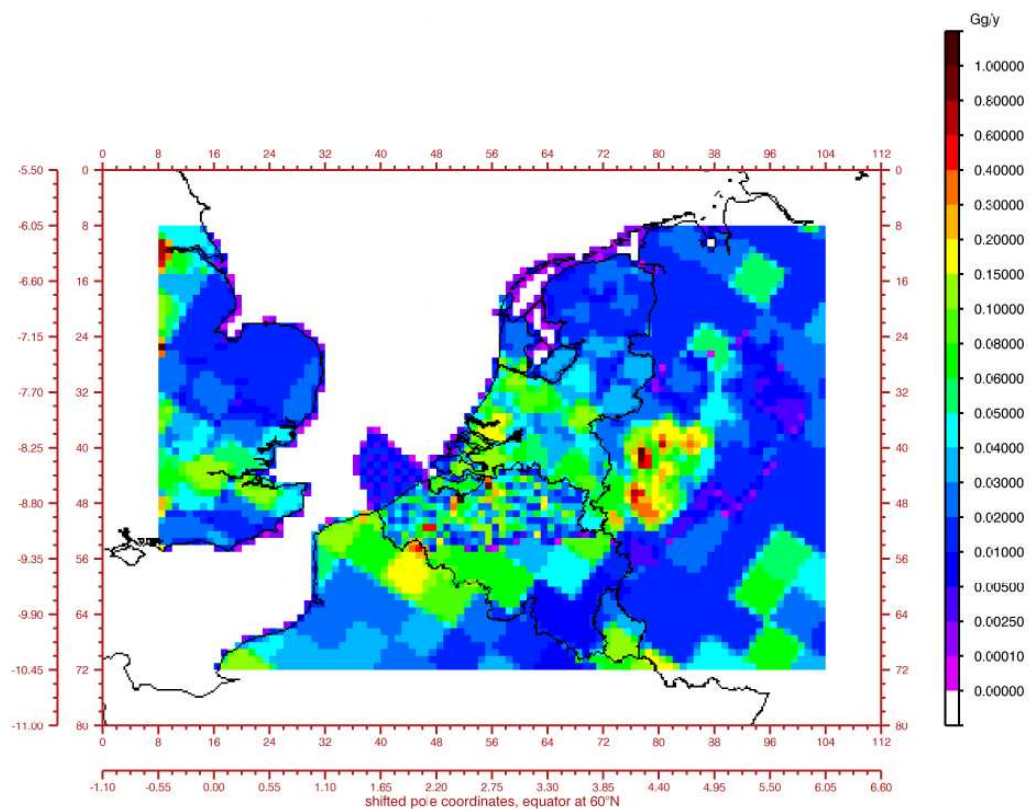
De hierboven beschreven problemen met de overschatting van de emissies voor  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10-2,5}$  en  $NH_3$  in een aantal gridcellen in het Ruhrgebied konden evenwel opgelost worden.

In de emissiebestanden voor  $NO_x$ ,  $SO_2$  en NMVOS traden deze problemen niet op. Deze problemen hadden hun oorzaak in het feit dat voor Nordrhein-Westfalen naast de emissies per EMEP-gridcel ook verfijnde emissies per NUTS3-niveau (“Kreise”) in PREMIS II gebruikt worden. De problemen deden zich voor in gridcellen waarvoor emissies op NUTS 3-niveau enkel gedeeltelijk beschikbaar waren, dus cellen waarvan een deel van de gridcel buiten het NUTS 3-gebied ligt.

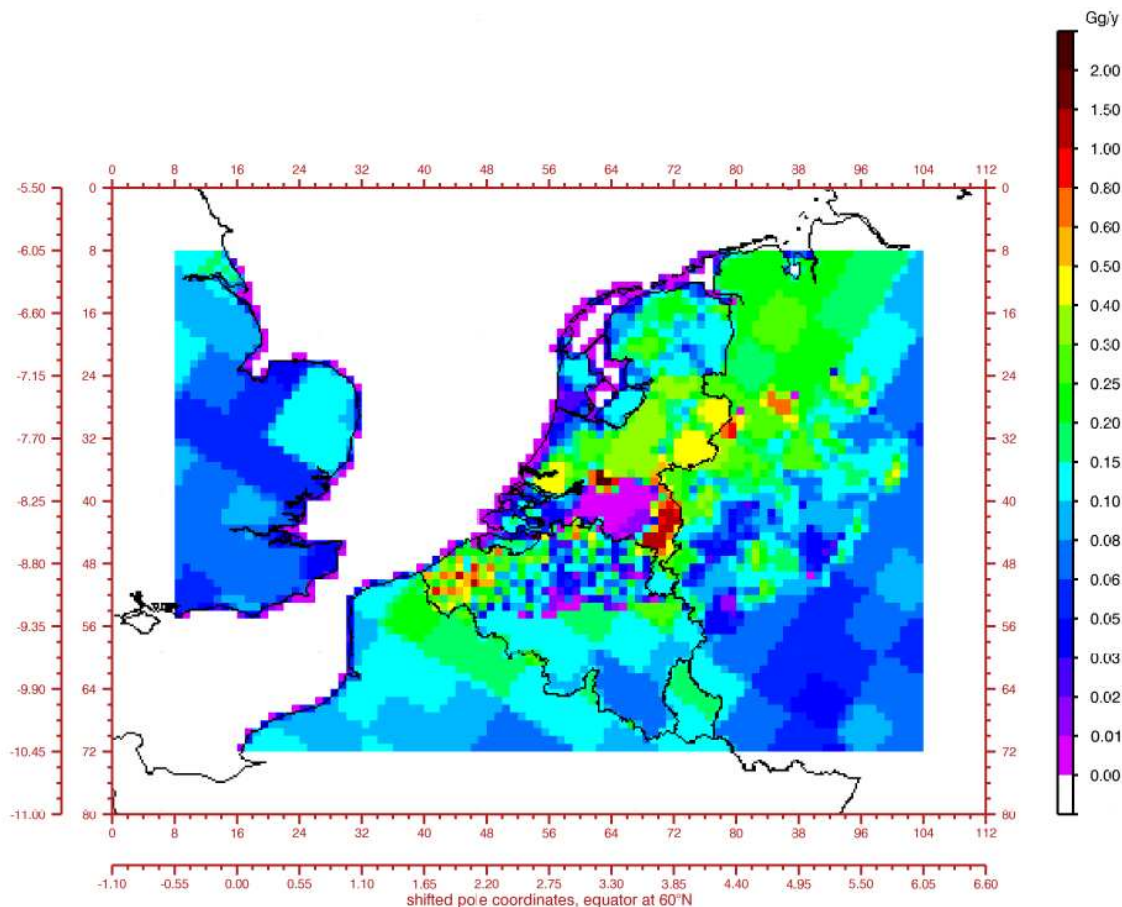
Figuur 8, Figuur 9 en Figuur 10 tonen de actuele versie van de emissiebestanden voor het verfijnde grid voor de pollutanten  $PM_{10-2,5}$ ,  $PM_{2,5}$  en  $NH_3$ . De afgebeelde emissiekaarten geven weliswaar de gecumuleerde emissies van alle bronnen en alle sectoren. De emissies gebruikt in BeEUROS worden opgesplitst in de 7 sectoren en komen uit twee typen van bronnen, namelijk puntbronnen en diffuse bronnen.



Figuur 8: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen)  $PM_{10-2,5}$  voor het jaar 2002 voor het gebied van de gridverfijning; derde versie van de emissiebestanden



Figuur 9: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen)  $PM_{2,5}$  voor het jaar 2002 voor het gebied van de gridverfijning; derde versie van de emissiebestanden

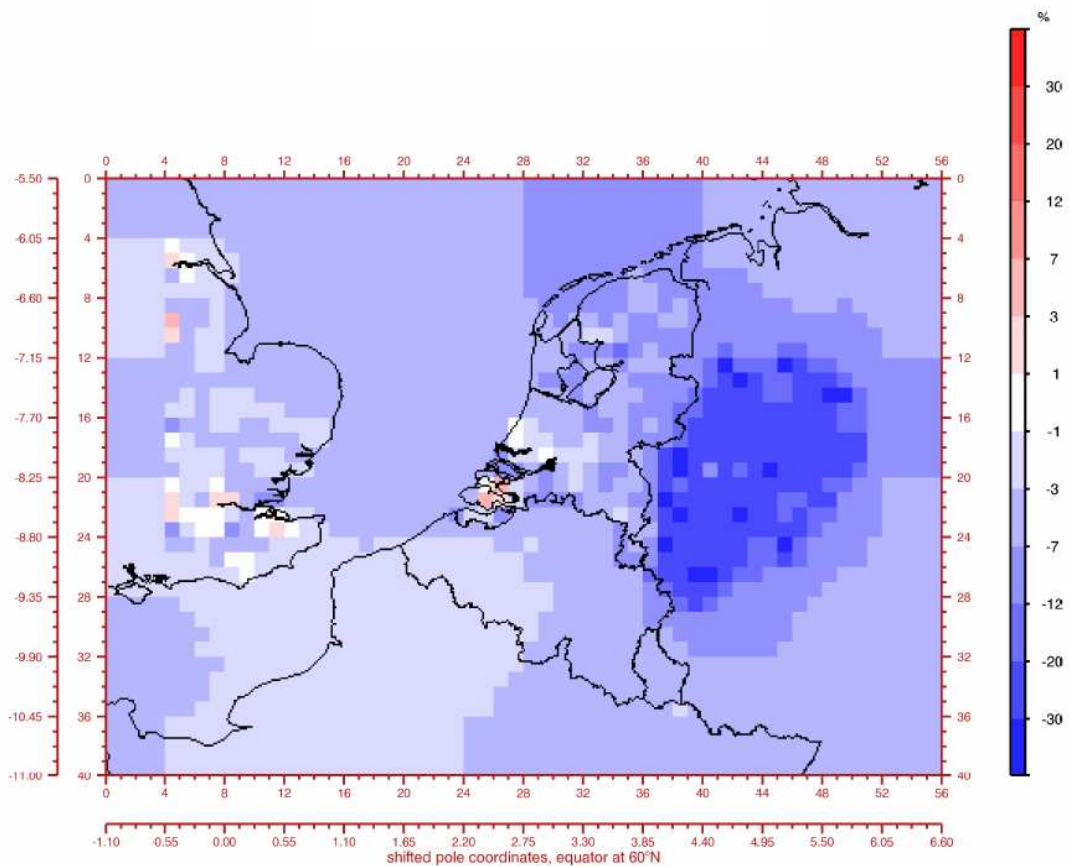


*Figuur 10: Totale emissies (punt- en diffuse bronnen) NH<sub>3</sub> voor het jaar 2002 voor het gebied van de gridverfijning; derde versie van de emissiebestanden*

Om de invloed van de recente aanpassingen aan de emissiebestanden beter te kunnen inschatten, werden vergelijkbare modelberekeningen met de emissiebestanden van “versie 2” en “versie 3” uitgevoerd. Figuur 11 toont als voorbeeld het berekende relatieve verschil in PM<sub>2,5</sub>-concentraties tussen beide berekeningen. Het is duidelijk dat de aanpassingen aan de emissies van het Ruhrgebied opmerkelijk lagere PM<sub>2,5</sub>-concentraties in het Ruhrgebied tot gevolg hebben, met dalingen tot 30 %. De PM<sub>2,5</sub>-concentraties in Vlaanderen daarentegen verminderen met de berekening met de vernieuwde emissiebestanden gemiddeld op de meeste plaatsen slechts met 1 tot 5 %.

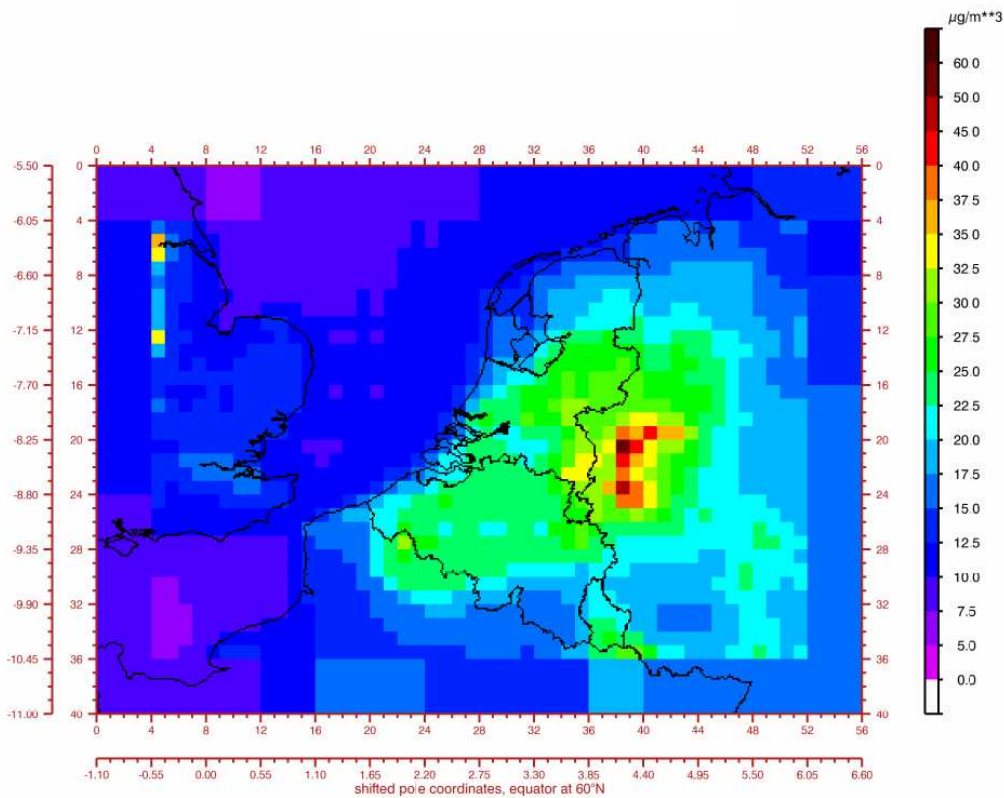
De invloed van deze aanpassingen op de fijn stof resultaten voor Vlaanderen is dus niet zeer groot, maar toch dragen deze aanpassingen bij tot de algemene verbetering van het model. Op de fijn stof concentratiekaarten zijn de lagere fijn stof concentraties in het Ruhrgebied wel duidelijk te zien en de BeLEUROS-resultaten voor deze regio komen nu ook veel beter overeen met de resultaten van IIASA (RAINS-model). Binnen het geplande BeLEUROS-validatieproject zal meer in detail onderzocht worden, in hoever de gemodelleerde fijn stof concentraties voor Nordrhein-Westfalen met meetwaarden overeenkomen.



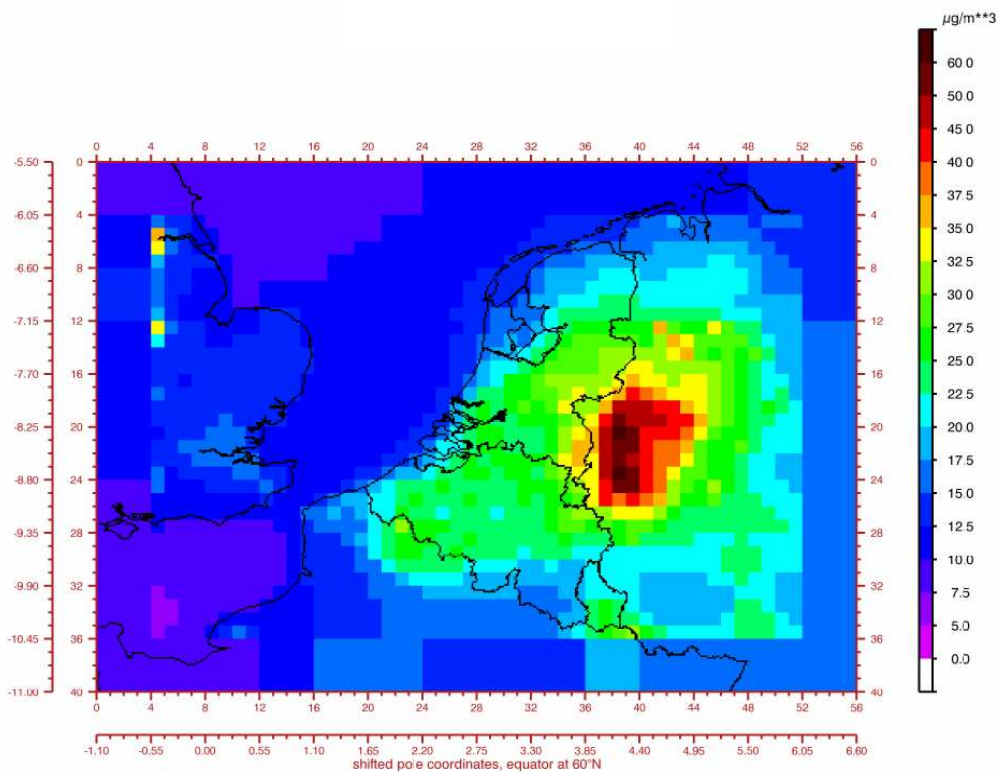


*Figuur 11: Relatief verschil in berekende  $PM_{2,5}$ -concentraties tussen een berekening met de tweede en de derde versie van de emissiebestanden (aanpassingen Ruhrgebied); berekening uitgevoerd voor de periode 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*

Figuur 12 en Figuur 13 tonen de  $PM_{2,5}$ -concentratiekaarten van de twee berekeningen, gebruikmakend respectievelijk van de derde en de tweede versie van de emissiebestanden.



*Figuur 12: PM<sub>2,5</sub>-concentratie in het verfijnde grid, gebruikmakend van de derde versie van de emissiebestanden; berekende periode: 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*



*Figuur 13: PM<sub>2,5</sub>-concentratie in het verfijnde grid, gebruikmakend van de tweede versie van de emissiebestanden; berekende periode: 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*

## 2.4 Update van de emissiebestanden naar de nieuwe EMEP-emissies

Een bijkomende update van de BelEUROS-emissiebestanden voor alle polluenten is momenteel nog bezig. Deze vernieuwing heeft betrekking tot de herberekening van de Europese emissies recentelijk uitgevoerd door EMEP voor alle polluenten. Het effect hiervan voor Vlaanderen zal van de invloed van de buitenlandse emissies afhangen. De gedetailleerde Vlaamse emissies (afkomstig van de VMM) zullen ongewijzigd blijven.

Deze vernieuwde emissiebestanden zullen pas in het geplande project omtrent de verdere validatie van het geoptimaliseerde BelEUROS-model gebruikt worden. De berekeningen binnen deze studie werden nog met de emissiebestanden gebaseerd op de “oude” EMEP-emissies uitgevoerd.

Tabel 1 toont de emissies voor de drie Belgische Gewesten en voor België in z'n geheel voor de verschillende polluenten zoals momenteel geïmplementeerd in BelEUROS (vóór de update naar de “nieuwe” EMEP-emissies). Ter vergelijking zijn ook de door EMEP gerapporteerde emissies aangegeven, zowel volgens de tot nog toe geldende waarden alsook de emissies volgens de recente update.

*Tabel 1: Emissies in BelEUROS voor de drie Belgische Gewesten en voor België voor het jaar 2002 [kton/jaar]; som van puntbronnen en diffuse bronnen voor alle sectoren en vergelijking met de “oude” (emissies versie 2003) en de “nieuwe” versie (emissies versie maart 2005) van de door EMEP gerapporteerde emissies; voor Vlaanderen: MIRA-tabel versie eind 2004 (VMM); getoond zijn de emissies ná omzetting op het BelEUROS-grid*

<b>Polluent</b>	<b>Vlaanderen</b>	<b>Wallonië</b>	<b>Brussel</b>	<b>België</b>	<b>EMEP  (“oud”)</b>	<b>EMEP  (“nieuw”)</b>
PM <sub>2,5</sub>	15,5	12,4	0,15	28,1	34,0	34,0
PM <sub>10-2,5</sub>	22,0	12,2	0,06	34,3	30,0	30,0
PM <sub>10</sub>	37,5	24,6	0,21	62,3	64,0	64,0
NO <sub>x</sub>	187,7	129,6	2,65	320,0	283,7	300,0
SO <sub>2</sub>	102,0	59,2	0,21	161,4	152,9	158,0
NMVOS	122,8	137,9	1,13	261,8	263,8	230,0
NH <sub>3</sub>	46,6	34,3	0,06	81,0	83,0	79,0

Tabel 2 toont een overzicht van de verdeling van de herberekende EMEP-emissies voor België per polluent tussen de 7 BelEUROS-emissiesectoren.

Tabel 2: Emissies voor België (ton/jaar) voor het jaar 2002 volgens EMEP, Expert emissions W-05emis02-V5 (2005-03-10); (nieuwe versie van de EMEP-emissies); Vestreng et al. 2005

België 2002 sector	NH <sub>3</sub>	NMVOS	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>10-2,5</sub>
1 verbranding	94,5	2035,4	47428,2	52130,7	1380,7	2569,9
2 huishoudens	359,5	5133,6	22175,2	22946,6	4770,4	1883,8
3 raffinaderijen	0	14944,3	0	0	107,9	1308,3
4 industrie	3439,1	37845,5	66085,3	74405,9	15153,8	15629,5
5 solventen	0	72145,5	0	0	0	0
6 verkeer	1369,8	96813,8	164286,0	8490,5	11054,4	2219,4
7 landbouw	73737,0	1081,9	25,2	26,2	1533,0	6388,9
Total	78999,9	230000,0	299999,9	157999,9	34000,2	29999,8

## 2.5 Tijdsprofielen van de sectoriele emissies

Per emissiesector is in BeLEUROS een tijdsprofiel aanwezig om de jaarlijkse emissies van een bepaalde pollutant in de tijd te verdelen. Op deze manier worden de emissies in emissies per maand van het jaar, per dag van de week en per uur van de dag opgesplitst. Het geïmplementeerde tijdsprofiel van de landbouwemissies werd in het kader van deze studie t.o.v. de oorspronkelijk geïmplementeerde versie aangepast. Tot nu toe werd voornamelijk met de door de landbouw geëmitteerde fijn stof emissies rekening gehouden, die grotendeels tijdens de zomermaanden geloosd worden. Het tijdsprofiel moet echter ook de ammoniakemissies door het houden van dieren representeren. Deze emissies lopen echter eerder het hele jaar door zonder een duidelijke piek tijdens de zomermaanden.

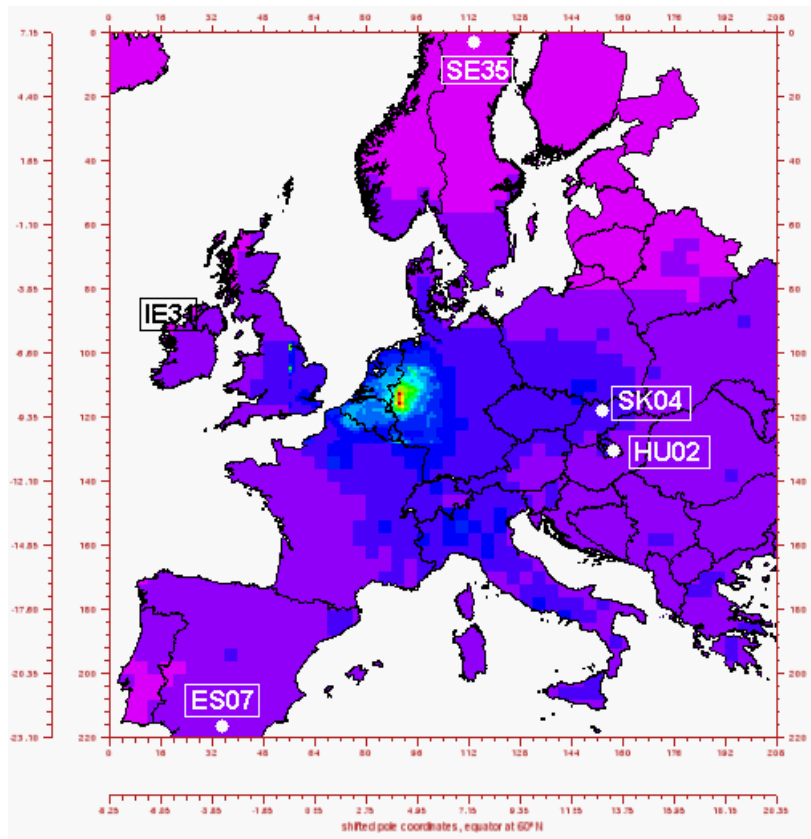
Hiervoor werd het tijdsprofiel aangepast zodat een iets hoger percentage van de emissies dan voordien tijdens de wintermaanden geloosd wordt.

## 3 RANDVOORWAARDEN VOOR HET FIJN STOF MODEL

Voor alle 245 chemische componenten van de fijn stof versie van BeLEUROS zijn er randvoorwaarden (“boundary conditions”) voorzien. Dit wil zeggen dat luchtmassa’s die het BeLEUROS-domein binnenkomen met deze concentraties “beladen” worden. Deze concentraties zijn in de ozon-versie op meetwaarden (Barret en Berge, 1996) gebaseerd. Ook voor de componenten van de fijn stof versie werd een poging gedaan om de randvoorwaarden van het model op de gemeten fijn stof concentraties aan de randen van het BeLEUROS-domein te baseren. Dit gebeurde echter in de BeLEUROS-versie van oktober 2005 nog niet voor alle componenten aan de hand van meetwaarden, zodat een herziening van deze waarden noodzakelijk was.

### 3.1 Beschikbare meetwaarden

Om de randvoorwaarden aan zo realistisch mogelijke meetwaarden te toetsen wordt gebruik gemaakt van verschillende EMEP-meetstations die dichtbij de rand van het BeLEUROS-domein gelegen zijn. Figuur 14 toont de meest geschikt bevonden meetstations, die ook nog in de volgende paragrafen nader beschreven worden.



*Figuur 14: Ligging van de EMEP-meetstations gebruikt voor de bepaling van de boundary conditions in BeLEUROS*

Tenzij anders vermeld gaat het hierbij om jaargemiddelde concentraties voor de chemische componenten voor het jaar 2002.

#### 3.1.1 West

Ierland ligt dicht bij de westgrens van het BeLEUROS-domein. De twee EMEP-meetstations “Mace Head” (IE 31) en “Valentina Observatory” (IE 01) komen in aanmerking. Tabel 3 toont de meetwaarden die gebruikt werden om de randvoorwaarden voor de westgrens van het BeLEUROS-domein aan te passen.

Tabel 3: Meetwaarden geschikt als randvoorwaarden voor de westgrens van het BelEUROS-domein (EC: elementair koolstof (“roet”); OC: organisch koolstof)

Component	EMEP-station	Concentratie [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
SO <sub>2</sub>	IE 01	0,6
NO <sub>2</sub>	IE 01	2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IE 01	1,65
PM <sub>10</sub>	IE 31	13,2
EC	IE 31	0,2
OC	IE 31	1

### 3.1.2 Noord

Voor de bepaling van de boundary conditions aan de noordkant van het BelEUROS-domein komen twee verschillende EMEP-metstations in Noord-Zweden in aanmerking, nl. de stations “Vindeln” (SE 35) en “Bredkälén” (SE 05). Bijkomend kan eventueel ook nog de meetstation “Aspvreten” (SE 12) in rekening gebracht worden, alhoewel deze laatstgenoemde ten zuiden van Stockholm ligt en zich dus redelijk ver van de noordkant van het domein verwijderd bevindt. Maar toch kunnen de op dit station gemeten concentraties een aanwijzing geven voor de op de andere stations ontbrekende componenten.

Tabel 4 toont de meetwaarden van de chemische componenten voor de noordgrens van het BelEUROS-domein.

Tabel 4: Meetwaarden geschikt als randvoorwaarden voor de noordgrens van het BelEUROS-domein; \* : voor sommige componenten wordt enkel de som van de concentratie in de gasfase en in het aërosol gerapporteerd

Component	EMEP-station	Concentratie [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
SO <sub>2</sub>	SE 05	0,1
NO <sub>2</sub>	SE 05	0,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SE 05	0,66
HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SE 05	0,3*
NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SE 05	0,25*
PM <sub>10</sub>	SE 35	3,6
PM <sub>2,5</sub>	SE 35	1,7
EC	SE 12	0,25
OC	SE 12	2,2

### 3.1.3 Oost

In de landen die aan de oostgrens van het BelEUROS-domein liggen (Rusland, Oekraïne, Roemenië en Bulgarije) zijn er spijtig genoeg generlei meetwaarden van chemische componenten uit recente jaren te verkrijgen, enkel maar concentratiemetingen uit de jaren 80. Deze kunnen echter nauwelijks nog als relevant voor de huidige situatie beschouwd worden, onder meer omwille van het stilleggen van heel wat zware industrie in de voormalige Oostbloklanden. De dichtst bij de oostgrens gelegen EMEP-metstations, die

ook niet rechtstreeks in een stedelijke of industriële omgeving gelegen zijn, zijn de stations “K-puszta” (HU 02) in Hongarije en “Stara Lesna” (SK 04) in Slowakije.

Tabel 5 toont de beschikbare meetwaarden voor de oostgrens van het BelEUROS-domein.

*Tabel 5: Meetwaarden geschikt als randvoorwaarden voor de oostgrens van het BelEUROS-domein*

Component	EMEP-station	Concentratie [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
SO <sub>2</sub>	HU 02	4,8
NO <sub>2</sub>	HU 02	5,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HU 02	4,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HU 02	2,6
NH <sub>3</sub>	HU 02	1,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HU 02	1,95
PM <sub>10</sub>	SK 04	15,8
EC	SK 04	0,8
OC	SK 04	4,5

### 3.1.4 Zuid

Het meest geschikt voor het bepalen van randvoorwaarden voor de zuidelijke rand van het BelEUROS-domein is de EMEP-meetstation “Viznar” (ES 07) in Spanje. Tabel 6 toont de concentraties van de gemeten species op deze meetlocatie, die als randvoorwaarden voor de zuidgrens van het BelEUROS-domein geïmplementeerd werden.

*Tabel 6: Meetwaarden geschikt als randvoorwaarden voor de zuidgrens van het BelEUROS-domein; voor sommige componenten wordt enkel de som van de concentratie in de gasfase en in het aërosol gerapporteerd*

Component	EMEP-station	Concentratie [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]
SO <sub>2</sub>	ES 07	0,8
NO <sub>2</sub>	ES 07	7,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ES 07	3,3
HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ES 07	2,25*
NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ES 07	0,5*
PM <sub>10</sub>	ES 07	21,4
PM <sub>2,5</sub>	ES 07	10,3

De meetwaarden van het station “Viznar” lijken redelijk hoog te zijn, met name deze voor PM<sub>10</sub> en PM<sub>2,5</sub>. Dit zou een overschatting van de randvoorwaarden voor deze componenten tot gevolg hebben. Om deze reden werd ook naar andere mogelijke meetstations nabij de zuidelijke rand van het BelEUROS-domein gezocht. Op het Italiaanse eiland Sicilië ligt aan de noordkust dichtbij de stad Palermo een “achtergrondmeetstation” voor PM<sub>10</sub> (station Boccadifalco # 1908202; via Airbase). Hier werd in 2002 een jaargemiddelde PM<sub>10</sub>-concentratie van 28,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gemeten, dus een nog veel hogere concentratie dan in het

Spaanse “Viznar”. Er wordt dus (momenteel) geopteerd de PM<sub>10</sub>-concentratie van “Viznar” als randvoorwaarde voor de zuidgrens te gebruiken.

### 3.2 Aanpassing van de randvoorwaarden voor de gasvormige polluenten

Tabel 7 toont de in de nieuwe modelversie gebruikte randvoorwaarden voor de componenten SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> en NH<sub>3</sub>. De bedoeling is om de randvoorwaarden voor de andere polluenten (o.a. ozon), en indien mogelijk voor deze ook, later nog te verfijnen.

*Tabel 7: Nieuwe randvoorwaarden voor de concentraties van gasvormige polluenten aan de randen van het BelEUROS-domein [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]*

<i>Component</i>	<i>west</i>	<i>noord</i>	<i>oost</i>	<i>zuid</i>
SO <sub>2</sub>	0,6	0,1	4,8	0,8
NO <sub>2</sub>	2,0	0,5	5,6	7,9
NH <sub>3</sub>	-	0,2	1,5	0,4

De nieuwe waarden voor de boundary conditions komen voor SO<sub>2</sub> en voor NH<sub>3</sub> neer op een significante vermindering van de aan de grenzen binnengebrachte hoeveelheden van deze twee componenten.

### 3.3 Aanpassing van de randvoorwaarden voor de fijn stof componenten

Tabel 8 toont de nieuwe randvoorwaarden voor de concentraties PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10-2,5</sub> aan de randen van het BelEUROS-domein. Ter informatie worden ook de concentraties PM<sub>10</sub> aangegeven (som van PM<sub>2,5</sub> en PM<sub>10-2,5</sub>).

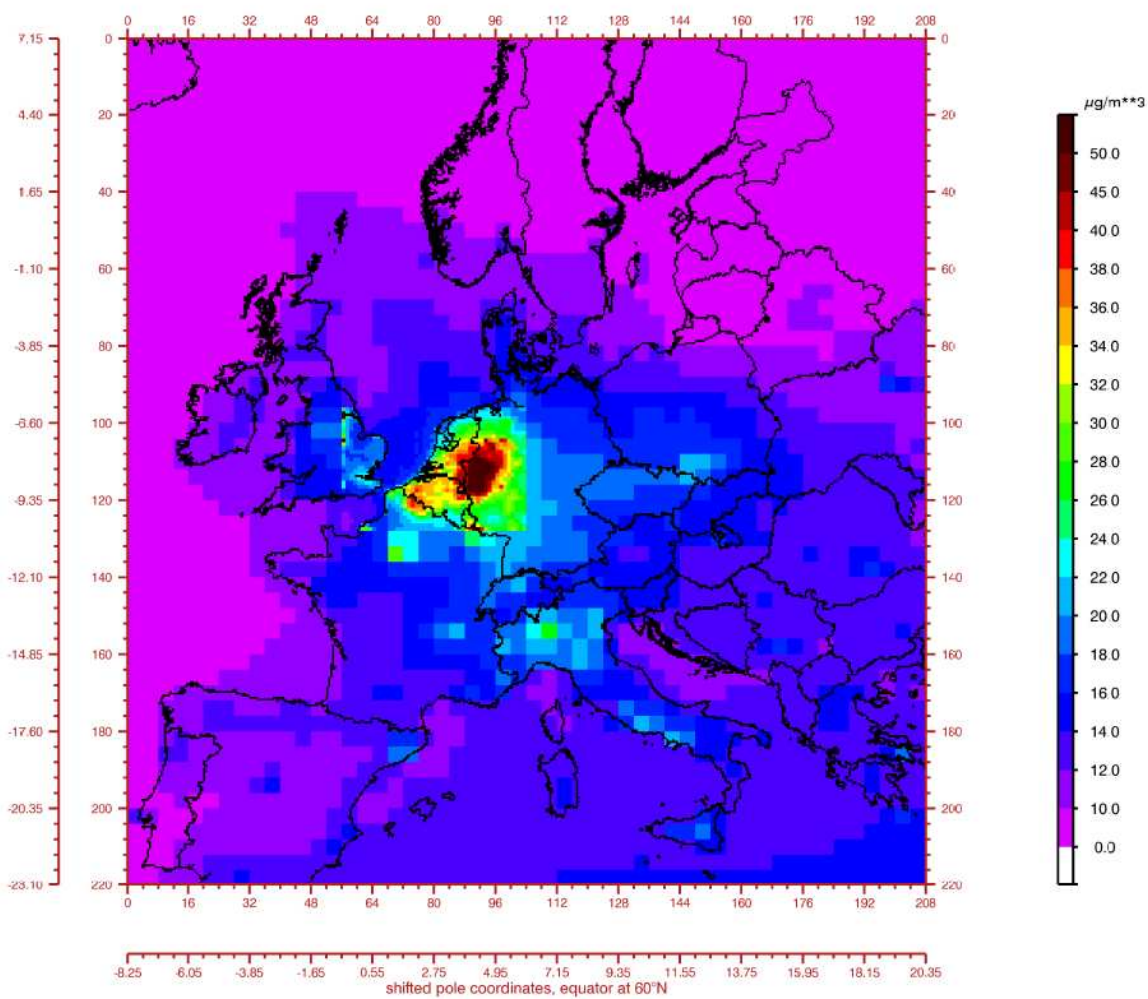
*Tabel 8: Nieuwe randvoorwaarden voor de concentraties van de fijn stof componenten aan de randen van het BelEUROS-domein [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]*

<i>Component</i>	<i>west</i>	<i>noord</i>	<i>oost</i>	<i>zuid</i>
PM <sub>2,5</sub>	6,2	1,7	7,5	10,3
PM <sub>10-2,5</sub>	7,0	1,9	8,3	11,1
PM <sub>10</sub>	13,2	3,6	15,8	21,4

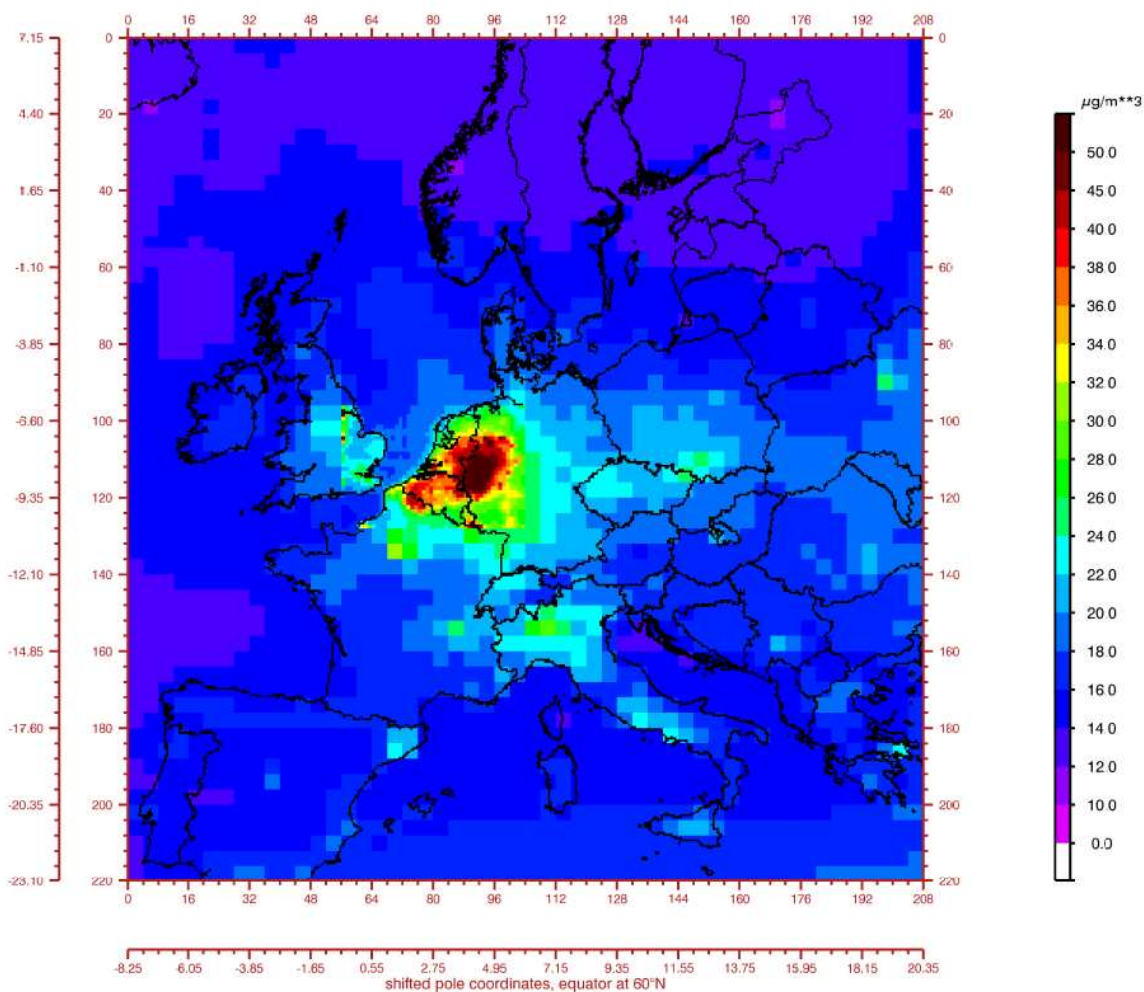
### 3.4 Invloed van de randvoorwaarden op de fijn stof concentraties in Vlaanderen en Europa

Figuur 15 toont de resultaten van een BelEUROS-berekening met de vernieuwde randvoorwaarden voor de fijn stof concentraties. Ter vergelijking is in Figuur 16 dezelfde periode berekend, maar wel o.b.v. de vroegere randvoorwaarden van de fijn stof componenten.



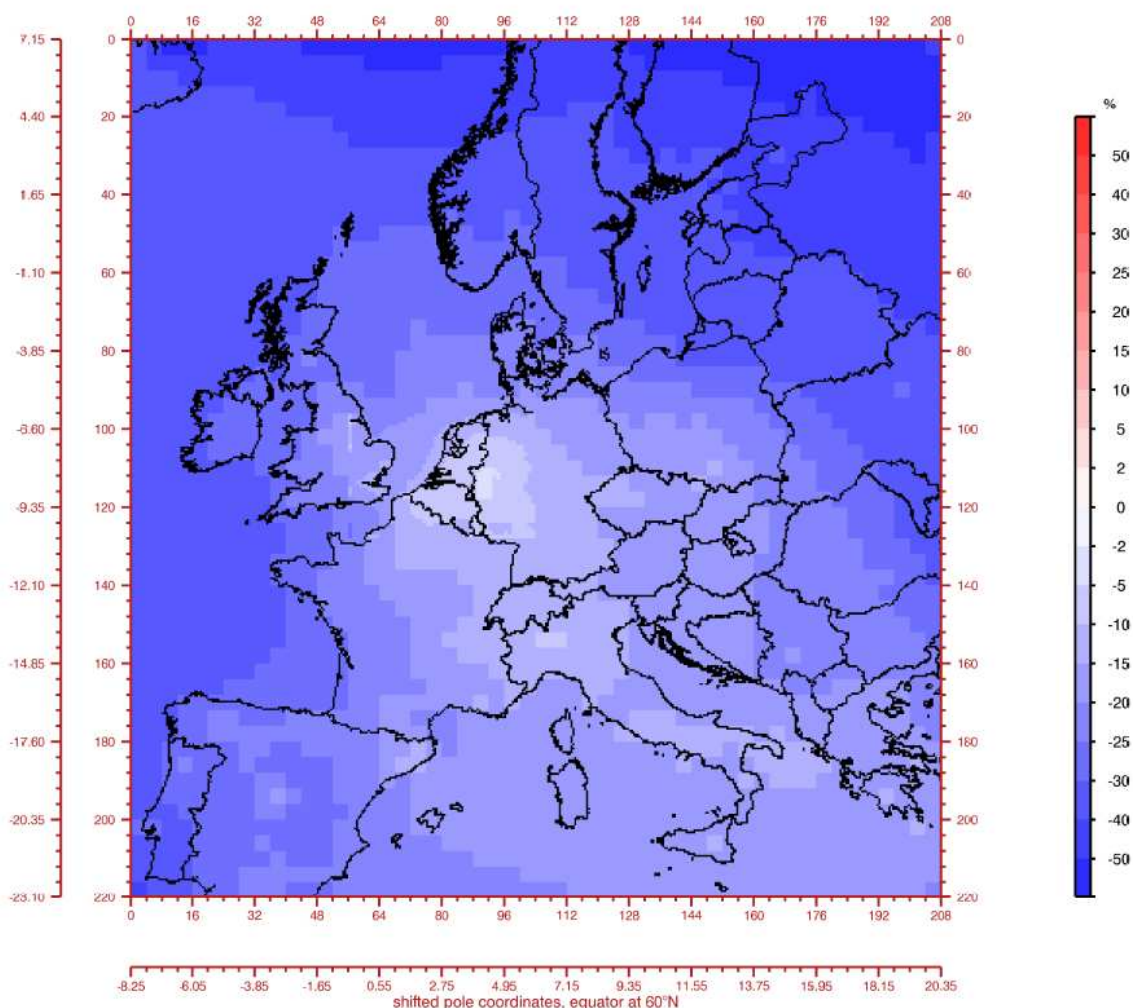


*Figuur 15: Berekende PM<sub>10</sub>-concentraties gebruikmakend van de vernieuwde randvoorwaarden voor de fijn stof species (run # 3106); periode 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*



*Figuur 16: Berekende PM<sub>10</sub>-concentraties gebruikmakend van de vroegere randvoorwaarden voor de fijn stof species (run # 3110); periode 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*

Figuur 17 toont het relatieve verschil in PM<sub>10</sub>-concentraties tussen een berekening met de oude (hogere) randvoorwaarden voor de fijn stof species en een berekening met de aangepaste randvoorwaarden. Het wordt duidelijk dat de PM<sub>10</sub>-concentraties aan de randen van het domein bij gebruik van de vernieuwde randvoorwaarden significant lager liggen. Vooral aan de noordgrens van het domein liggen de gemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties nu ongeveer 50 % lager dan vroeger. In Vlaanderen daarentegen is de invloed van de verlaging van de randvoorwaarden beduidend kleiner en de gemiddelde PM<sub>10</sub>-concentratie daalt er met enkel maar ongeveer 5 %. De berekeningen uitgevoerd met de oude randvoorwaarden kunnen dus nog steeds gebruikt worden.



*Figuur 17: Relatief verschil in  $PM_{10}$ -concentraties tussen berekeningen met de oude en de nieuwe randvoorwaarden voor de fijn stof species (runs # 3106 en 3110); berekende periode: 1 juli tem. 30 september 2002; resolutie 15 x 15 km*

#### **4 FOTOCHEMISCHE VORMING EN EVENWICHTEN VOOR NITRAAT**

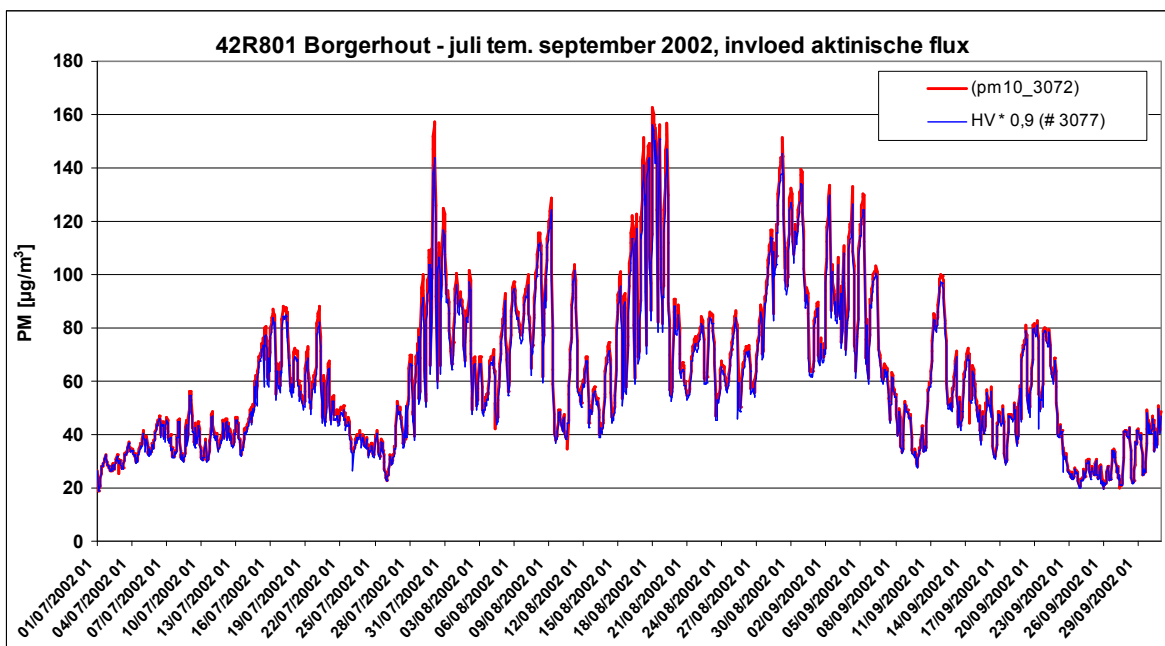
Uit de analyse van de overschattingen van de fijn stof concentraties tijdens de zomermaanden van het jaar 2002 was gebleken dat deze overschattingen voornamelijk te wijten waren aan significant te hoog gemodelleerde nitraatconcentraties in de stofdeeltjes. Het lag dus voor de hand de vorming van nitraat nauwkeuriger te bestuderen.

De vorming van nitraat-aërosol wordt in BelEUROS in twee stappen berekend. In de eerste stap wordt uit het geëmitteerde  $NO_x$  de gasvormige voorlopverbinding salpeterzuur ( $HNO_3$ ) gevormd. In de tweede stap wordt het thermodynamisch evenwicht tussen salpeterzuur in de gasfase en nitraat in de vaste fase (stofdeeltjes) berekend, rekening houdend met de temperatuur en de luchtvochtigheid maar ook met de concentraties van een hele reeks andere chemische componenten zoals ammoniak, zwavelzuur en sulfaat.

## 4.1 Fotochemische vorming van salpeterzuur

Een overschatting van de berekende concentraties salpeterzuur kan een mogelijke reden voor het teveel aan nitraat in de stofdeeltjes zijn. De fotochemische en thermische reactieconstanten geïmplementeerd in het CACM-mechanisme komen overeen met de huidige stand van de wetenschap op dit gebied en er zijn geen aanwijzingen om aan deze reactieconstanten te twijfelen. Ook de berekening van de zonnestraling in BeLEUROS, waarbij met de locatie (latitude van de gridcel), de zonnestand (tijd van het jaar en tijd van de dag) en de bewolking rekening gehouden wordt, werd onderzocht en bleek correct te verlopen.

Om een beter zicht te krijgen op de gevoeligheid van de afhankelijkheid van het gevormde nitraat van de intensiteit van de zonnestraling, werden testen met een gewijzigde intensiteit van de zonnestraling uitgevoerd. Figuur 18 toont een vergelijking van een berekening van de  $PM_{10}$ -concentraties in de periode 1 juli tem. 30 september 2002 met de zonnestraling zoals verkregen door ECMWF (rode curve) met een berekening waarbij de intensiteit van de zonnestraling met 10 % verlaagd werd (blauwe curve). Zoals in de figuur te zien, heeft de vermindering van de zonnestraling met 10 % enkel maar een klein effect op de berekende  $PM_{10}$ -concentraties.



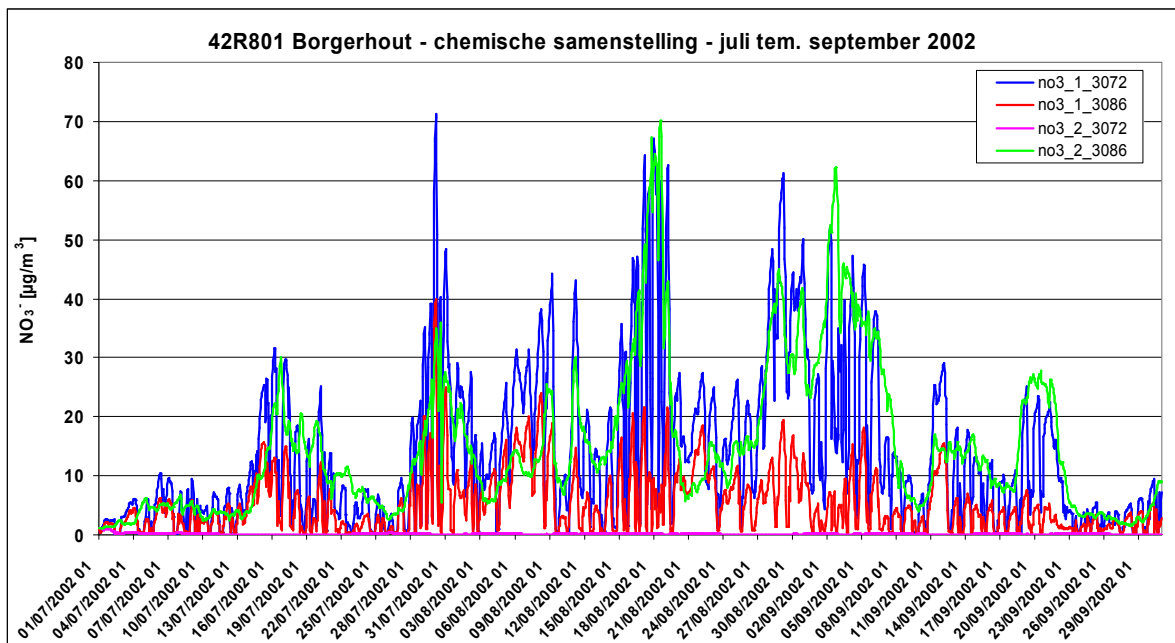
Figuur 18:  $PM_{10}$ -concentraties voor de gridcel Borgerhout (berekend zonder neerslag); bij run # 3077 werd de intensiteit van de zonnestraling met 10 % verlaagd

## 4.2 Transportprocessen tussen de gasfase en de aërosolfase

Vóór de eigenlijke berekening van de thermodynamische evenwichten tussen gasfase en aërosolfase moet in de meeste gevallen het transport van de gevormde voorloperverbindingen naar de oppervlakte van de stofdeeltjes plaatsvinden. In de meeste

modellen wordt met dit proces geen rekening gehouden, omdat dit enkel noodzakelijk is indien deze stap de snelheid van het hele proces van de vorming van secundaire stofdeeltjes beïnvloedt. De in BeLEUROS geïmplementeerde aerosolmodule MADRID 2 biedt wel de mogelijkheid om de invloed van dit proces op de twee grootteklassen van stofdeeltjes binnen een tweede, ter beschikking staande evenwichtsmodule mee in de berekeningen op te nemen. Tot nu toe zijn er echter nog geen testen met deze tweede evenwichtsmodule uitgevoerd.

Figuur 19 toont de invloed van de twee berekeningsmogelijkheden op de nitraatconcentraties tijdens de zomerperiode 2002, berekend zonder neerslag. Via de parameter *IAPART* binnen MADRID 2 kan de evenwichtsmodule gekozen worden. De “default-instelling” is *IAPART* = 1, waardoor voor de berekeningen de “CIT-evenwichtsmodule” gekozen wordt, die de transportprocessen tussen de gasfase en de vaste fase als niet beperkend beschouwt. Met *IAPART* = 3 worden de berekeningen met de “CMU-evenwichtsmodule” uitgevoerd, waarbij de transportprocessen expliciet berekend worden.



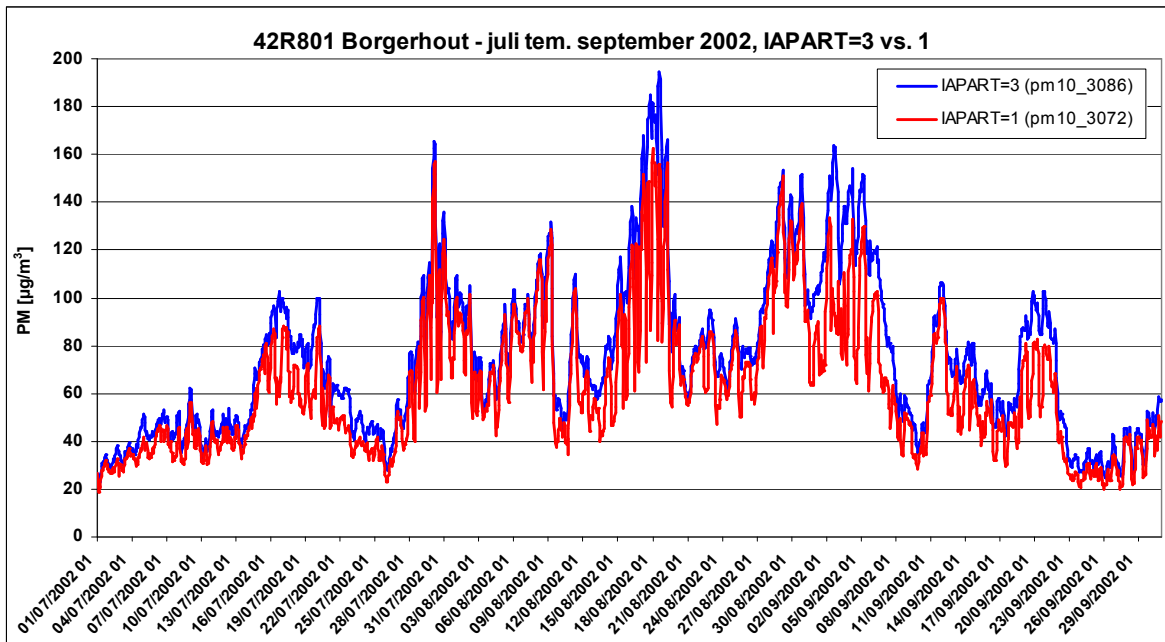
Figuur 19: Nitraatconcentraties in de kleine (1) en de grote stofdeeltjes (2) tijdens de zomerperiode 2002 (zonder neerslag); *IAPART*=1: CIT-evenwichtsmodule (run # 3072); *IAPART*=3: CMU-evenwichtsmodule (run # 3086)

Het is duidelijk te zien dat er bij een berekening met de CMU-evenwichtsmodule beduidend meer nitraat op de grote stofdeeltjes terecht komt, dus dat een andere grootteverdeling voor nitraat berekend wordt dan met de CIT-evenwichtsmodule. Met CMU wordt er zelfs meer nitraat op de grote stofdeeltjes berekend dan op de kleine deeltjes, terwijl met CIT bijna 100 % van het gevormd nitraat aan de kleine grootteklasse toegewezen wordt. De nitraatconcentratie op de grote stofdeeltjes is dan bijna nul.

De berekeningen met de CMU-module lijken niet zeer realistische resultaten op te leveren, omdat zo goed als alle metingen van de chemische samenstelling van verschillende

grootteklassen van stofdeeltjes aantonen dat veruit het meeste nitraat in de fractie van de kleine deeltjes te vinden is (Deutsch et al., 2004c).

Figuur 20 toont het resultaat voor de gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties voor de twee berekeningen met de twee evenwichtsmodules. Het wordt duidelijk dat de berekening met de CMU-module zelfs nog meer nitraat oplevert dan de berekening met de CIT-module. Een bijkomend nadeel van het gebruik van de CMU-module is de beduidend langere rekentijd die deze module vraagt.



Figuur 20:  $PM_{10}$ -concentraties tijdens de zomerperiode 2002 (zonder neerslag); invloed van de twee evenwichtsmodules in MADRID 2 op de  $PM_{10}$ -concentraties; IAPART=1: CIT-evenwichtsmodule (run # 3072); IAPART=3: CMU-evenwichtsmodule (run # 3086)

### 4.3 Evenwicht tussen salpeterzuur en nitraat

In het programma dat het evenwicht voor de anorganische componenten berekent (ISORROPIA (Nenes et al., 1998)) worden de evenwichten tussen de chemische componenten in de gasfase en in de vaste fase berekend, waarbij een onderscheid tussen 4 principiële scheikundige “situaties” gemaakt wordt:

- een situatie waarbij vrije zwavelzuur aanwezig is;
- een situatie zonder vrije zwavelzuur;
- een situatie met weinig sulfaat en ook weinig natrium, en tenslotte
- een situatie met weinig sulfaat en veel natrium.

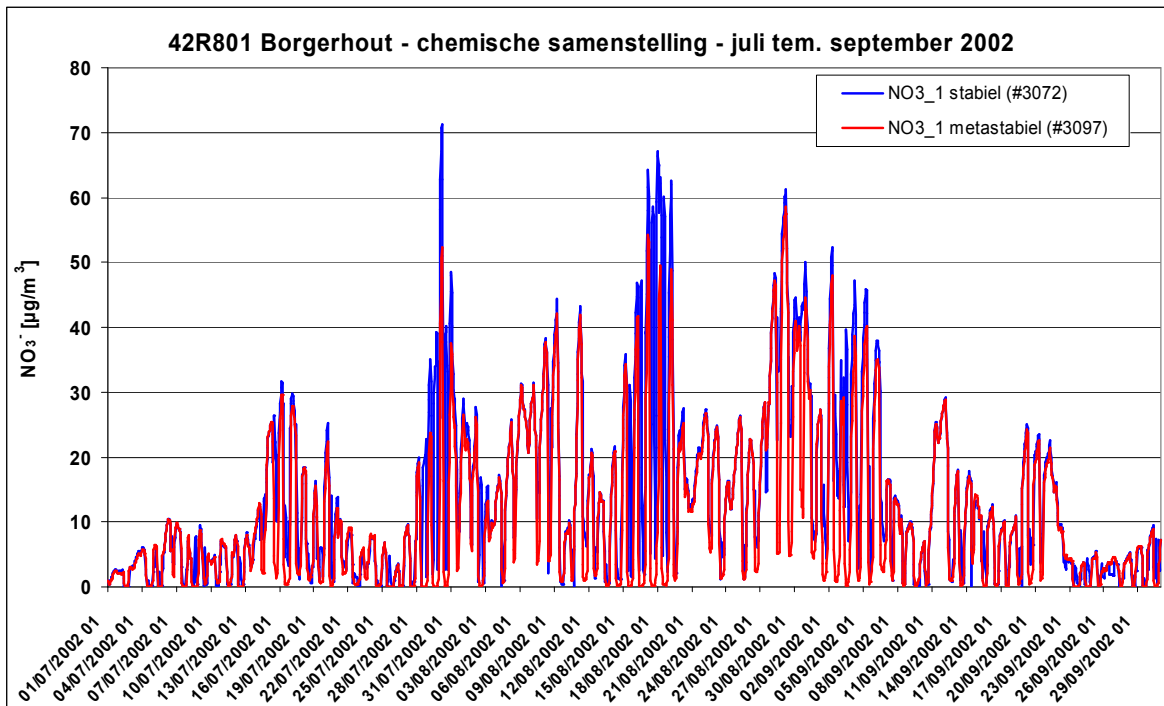
Bijkomend wordt er ook naargelang de momentele luchtvochtigheid een verschil in de berekeningen gemaakt. Toestanden met relatieve vochtigheden beneden 60 % worden als “droge situaties” op een andere manier berekend dan toestanden met een relatieve vochtigheid van 60 % of meer (Nenes et al., 1998).

Uit de evenwichtsvergelijkingen die in ISORROPIA gebruikt worden blijkt dat de vorming van nitraat en sulfaat afhankelijk is van de hoeveelheid natrium dat in de stofdeeltjes aanwezig is. In het bijzonder speelt de concentratieverhouding tussen natrium en ammonium ( $[\text{Na}^+]/[\text{NH}_4^+]$ ) een rol bij de berekening van de chemische evenwichten. Dit zou mogelijk een probleem kunnen zijn, omdat de natriumconcentratie van de stofdeeltjes in BeEUROS waarschijnlijk onderschat wordt. Dit heeft vooral te maken met het feit dat er geen zeezoutemissies, die de voornaamste bron van natrium in Vlaanderen vormen, in BeEUROS geïmplementeerd zijn. *Dit is zeker een belangrijk aandachtspunt voor de toekomst.*

Myhre en Grini (2006) toonden bijvoorbeeld aan dat de concentratie ammoniumnitraat in de fijne stofdeeltjes op wereldniveau gemiddeld met 25 % daalt indien bij de evenwichts-berekeningen met zeezout rekening gehouden wordt. Tegelijkertijd vonden ze niet verwaarloosbare nitraatconcentraties op de zeezoutdeeltjes.

Bijkomend bestaat er een tweede factor die waarschijnlijk de berekening van de nitraatconcentraties van de stofdeeltjes beïnvloedt. Binnen ISORROPIA kunnen de gevormde (secundaire) chemische verbindingen berekend worden in een thermodynamisch stabiele toestand of in een metastabiele toestand. “Thermodynamisch stabiel” betekent dat de gevormde anorganisch-chemische verbindingen (“zouten”) kristalliseren indien de vloeibare fase van de stofdeeltjes oververzadigd is. “Metastabiel” betekent dat er bij oververzadiging van de vloeibare fase niet rechtstreeks een kristallisatie plaatsvindt. De tweede mogelijkheid lijkt onder atmosferische condities realistischer te zijn en ook in de literatuur vindt men (indien er zo’n onderscheid gemaakt wordt) meer referenties waarbij het gevormde aërosol als metastabiel beschouwd wordt.

Figuur 21 toont een vergelijking van twee berekeningen van de nitraatconcentratie in de fijne stofdeeltjes. De blauwe curve toont een berekening waarbij het gevormde nitraat als thermodynamisch stabiel beschouwd werd, terwijl de rode curve de resultaten van een berekening toont waarbij het gevormde nitraat als metastabiel beschouwd werd.



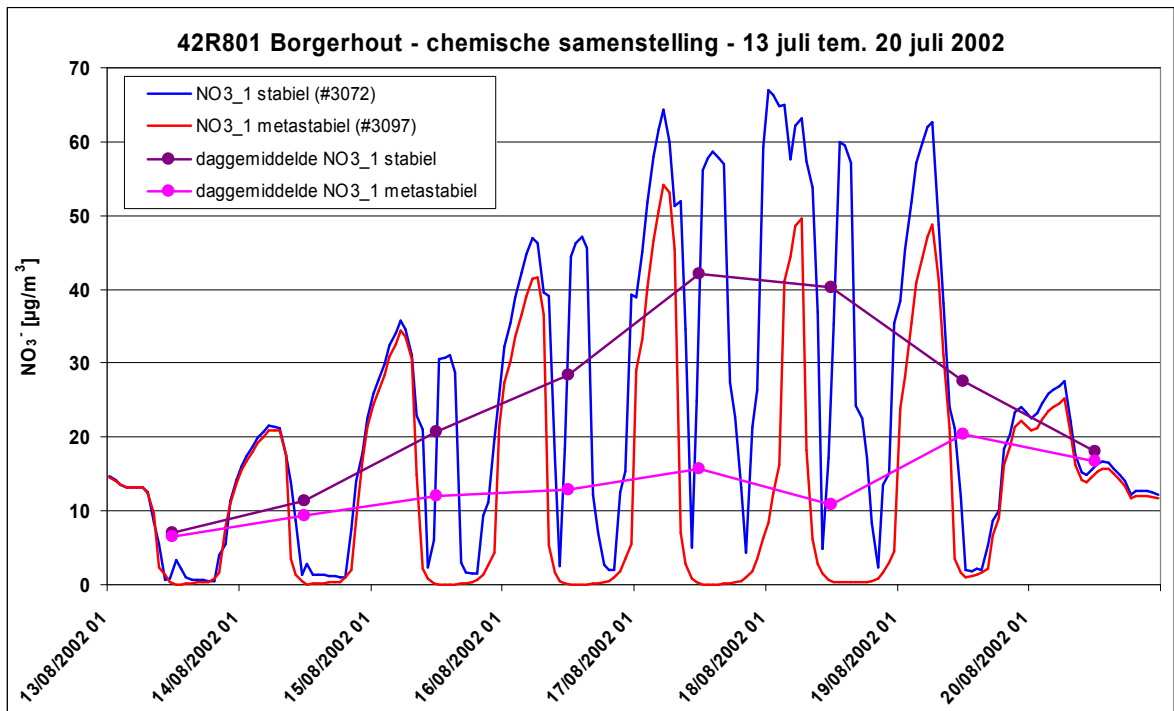
Figuur 21: Zomerperiode 2002, zonder neerslag; invloed van de manier van behandeling van het gevormde nitraat in de deeltjes met kleine diameter: # 3072 (nitraat beschouwd als thermodynamisch stabiel); # 3097 (nitraat beschouwd als metastabiel).

Tussen beide versies doet zich enkel in het geval van (zeer) hoge nitraatconcentraties een verschil voor, tijdens de andere perioden zijn er nauwelijks verschillen te zien. De dagen waarop er wel verschillen optreden zijn exact de dagen waarop ook de grootste overschattingen van nitraat opgetreden waren.

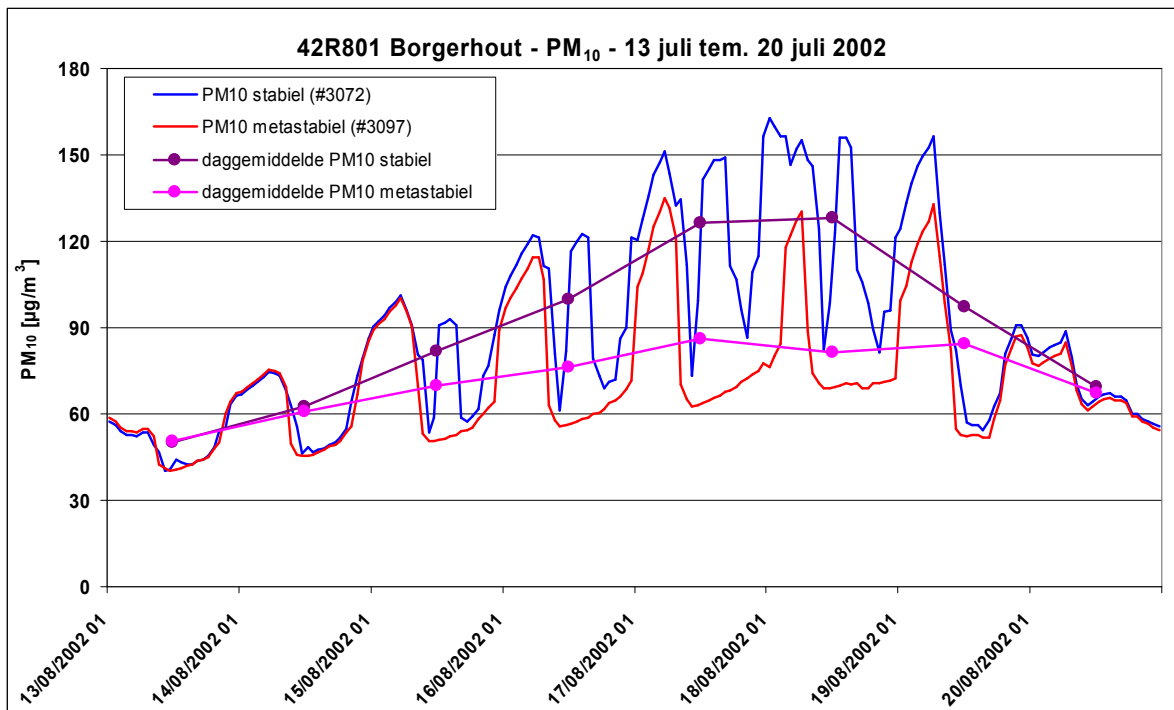
Figuur 22 toont een aantal dagen van de periode waarin de hoogste nitraatconcentraties berekend werden. Duidelijk is dat de pieken in de berekende nitraatconcentraties, die tijdens de namiddagen optreden, verdwijnen bij een berekening met nitraat als metastabiele verbinding. Dit heeft op de berekende daggemiddelde concentraties op die dagen een significante invloed en leidt tot veel realistischer resultaten.

Figuur 23 toont de respectieve grafiek voor de  $PM_{10}$ -concentraties, waarbij de vorming van alle secundaire componenten als “stabiel” of als “metastabiel” beschouwd werd. Telkens zijn ook hier terug de daggemiddelde concentraties getoond. Ook bij  $PM_{10}$  is op de dagen met zeer hoge concentraties een duidelijke daling van de  $PM_{10}$ -concentraties waar te nemen indien de vorming van de secundaire componenten als metastabiel berekend wordt.





Figuur 22: Periode 13 juli tem. 20 juli 2002, zonder neerslag; invloed van de manier van behandeling van het gevormde nitraat in de deeltjes met kleine diameter: # 3072 (nitraat beschouwd als thermodynamisch stabiel); # 3097 (nitraat beschouwd als metastabiel).



Figuur 23: Periode 13 juli tem. 20 juli 2002, zonder neerslag; invloed van de manier van behandeling van de gevormde secundaire componenten in de deeltjes met kleine diameter: # 3072 (componenten beschouwd als thermodynamisch stabiel); # 3097 (componenten beschouwd als metastabiel)

Uit de literatuur blijkt dat er bij andere fijn stof modellen die ook gebruik maken van ISORROPIA, zich gelijkaardige problemen voordoen. Zhang et al. (2004) vergeleken twee aërosolmodules en vermelden “*this version of ISORROPIA in both models appears to predict unrealistically high NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations under some ambient conditions.*” Ook hier worden dus onder bepaalde condities duidelijke overschattingen van de nitraatconcentratie vastgesteld. Dit is zeer vergelijkbaar met de situatie zoals ze zich bij BeLEUROS voordoet. Deze “bepaalde condities” konden niet exact geïdentificeerd worden, maar het heeft zeker te maken met een combinatie van temperatuur, luchtvochtigheid en de concentraties (of concentratieverhoudingen) van bepaalde chemische componenten.

## **5 HERZIENING VAN DE DROGE DEPOSITIE VAN GASSEN EN STOFDEELTJES**

Depositie is een proces dat de concentratie van gassen en stofdeeltjes in de atmosfeer in een belangrijke mate beïnvloedt. Er bestaat een “droge depositie” en een “natte depositie”. Droge depositie is een proces dat altijd plaatsheeft en dat voornamelijk afhankelijk is van de stabiliteit van de atmosfeer, de aard van het aardoppervlak (landgebruik en ruwheidslengte) en van stofspecifieke parameters. Bij de stofspecifieke parameters hoort de zogenoemde “canopy resistance”, de weerstand die karakteristiek is voor de laatste stap in het depositieproces, namelijk het “vasthouden” van de componenten door het aardoppervlak. De “canopy resistance” wordt meestal  $R_c$  genoemd.

De natte depositie vindt enkel plaats wanneer er neerslag valt (regen, sneeuw of stofhagel). De belangrijkste parameters bij dit proces zijn de hoeveelheid neerslag en de stofspecifieke “wash-out” coëfficiënt, die beschrijft hoe effectief een bepaalde component door de regen wordt uitgewassen. Deze coëfficiënt is vooral afhankelijk van de wateroplosbaarheid van de component.

Omwillen van de implementatie van de natte depositie in BeLEUROS binnen dit project (zie hoofdstuk 6) werden ook de parameters gebruikt voor de berekening van de droge depositie herzien. De bedoeling is om de gemodelleerde droge depositie (alook de natte depositie) in het project voor de verdere validatie van het geoptimaliseerde BeLEUROS-model meer in detail te valideren.

### **5.1 Herziening van de droge depositie van de gassen**

#### **5.1.1 Canopy resistance voor HNO<sub>3</sub>**

De in de modelversie van oktober 2005 geïmplementeerde waarde voor de “canopy resistance” ( $R_c$ ) van salpeterzuurgas (HNO<sub>3</sub>) lag bij 10 s/m. Volgens Seinfeld en Pandis (1998) is deze specifieke depositie-weerstand echter in feite gelijk aan nul voor salpeterzuurgas. Omwillen van numerieke redenen kan echter in de praktijk in het model geen waarde nul toegepast worden. In de nieuwe versie van BeLEUROS wordt dus nu een waarde van 0,01 s/m gebruikt. Dit leidt tot een iets hogere droge depositie van salpeterzuur en

bijgevolg tot iets lagere salpeterzuurgas-concentraties in de lucht en ook tot iets lagere nitraatconcentraties in de stofdeeltjes.

### **5.1.2 Canopy resistance voor de andere gasvormige componenten**

Ook voor alle andere gasvormige componenten zijn er “canopy resistances” geïmplementeerd. Echter geen van deze waarden is in de modelversie van oktober 2005 seizoensafhankelijk geïmplementeerd. Voor vegetatieoppervlaktes (bossen, grasland, landbouwgebieden) is echter een seizoensafhankelijkheid van deze parameter te verwachten. Dit komt door het groeien van de vegetatie (bladeren) tijdens de zomermaanden. De bladeren leiden tot een grotere specifieke oppervlakte en een hogere droge depositiesnelheid.

Het wordt verwacht dat binnen de validatiestudie van BeLEUROS uit de vergelijking van de gemeten en de gemodelleerde droge depositie bijkomende informatie kan verworven worden. Naar aanleiding daarvan zullen de parameters voor de droge depositie in BeLEUROS verder verfijnd kunnen worden.

## **5.2 Herziening van de droge depositie van de stofdeeltjes**

De droge depositie van stofdeeltjes wordt in BeLEUROS op een vergelijkbare manier berekend als deze voor de gassen. Het enige verschil is dat er voor de stofdeeltjes bijkomend het effect van de gravitatie op de depositie in rekening gebracht wordt. Deze invloed is uiteraard afhankelijk van de deeltjesgrootte en is voor de grootteklasse  $PM_{10-2,5}$  de bepalende invloed voor de totale depositiesnelheid. In BeLEUROS wordt om deze reden de droge depositie voor elk van de twee grootteklassen van stofdeeltjes apart berekend.

Voor de berekening van de invloed van de gravitatie op de depositie van de stofdeeltjes wordt per grootteklasse een gemiddelde diameter van de deeltjes aangegeven. Hiervoor werd uit de literatuur (Van Grieken et al., 2002) een gemiddelde diameter gebruikt die bij de bepaling van de grootteverdeling van stofdeeltjes in Vlaanderen naar voren gekomen was.

## **6 IMPLEMENTATIE VAN NEERSLAG EN NATTE DEPOSITIE**

### **6.1 Algemene beschrijving van de natte depositie**

In de atmosfeer worden gassen en stofdeeltjes door het in de atmosfeer aanwezige water onder vorm van natte depositie uit de atmosfeer “uitgewassen”. Op de plaatsen waar het regent heeft dit een vrij grote impact op de concentraties van sporengassen en stofdeeltjes in de atmosfeer.

In de natuur gebeurt de overgang van de gasfase (voor de gassen) en van de vaste fase (voor de stofdeeltjes) naar de “vloeibare fase” op twee verschillende manieren. Het vormen van wolkendruppeltjes vindt bijna uitsluitend plaats aan de oppervlakte van stofdeeltjes, die hiermee in de kleine wolkendruppeltjes geïncorporeerd worden. Gassen en andere stofdeeltjes kunnen aan de in verhouding grote oppervlakte van de wolkendruppeltjes

adsorberen en in de vloeibare fase worden opgenomen. Omdat wolken turbulente luchtstromingen veroorzaken stromen vaak grote hoeveelheden lucht door de wolken heen. Dit leidt tot het uitwassen van pollutanten uit een relatief grote luchtmassa. Dit proces beïnvloedt vooral de concentraties van pollutanten in de “hogere luchtlagen” en wordt in de literatuur als “nucleation scavenging” en “in-cloud-scavenging” beschreven.

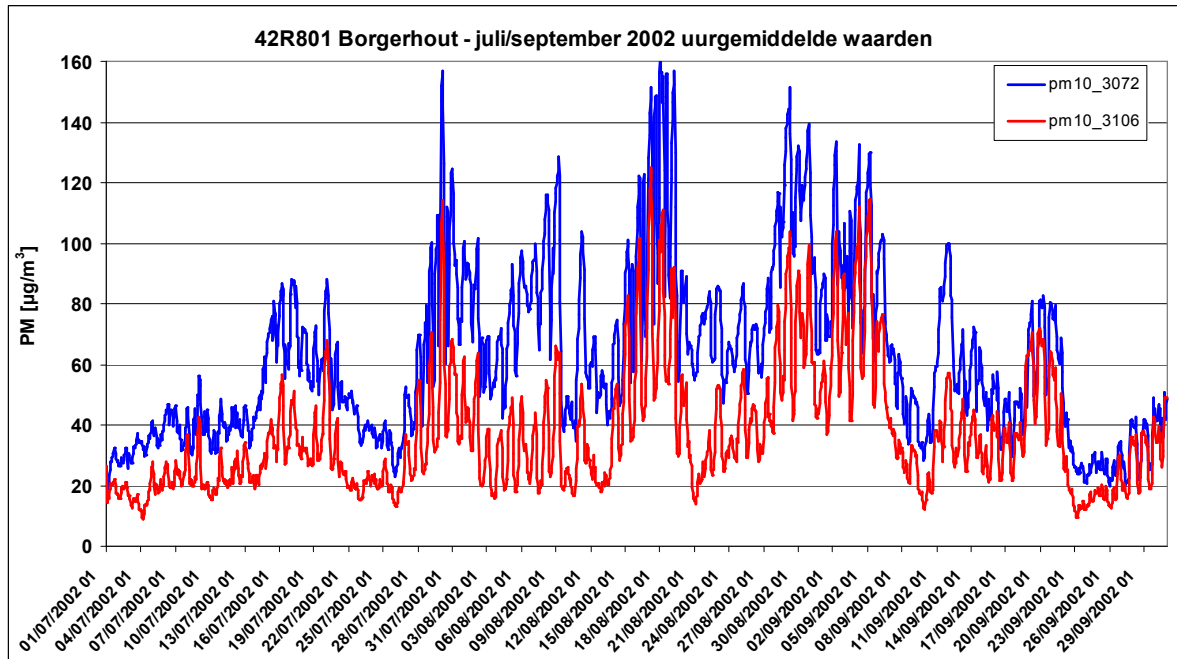
Het tweede proces bestaat uit het uitwassen van gassen en stofdeeltjes uit de luchtlaag tussen de wolken en het aardoppervlak wanneer het uit de wolk begint te regenen. Dit proces beïnvloedt de concentratie van pollutanten in de hele luchtlaag beneden de wolken. Dit proces wordt in de literatuur als “below-cloud-scavenging” beschreven.

Het BeEUROS model werd recent (in november 2005) uitgerust met informatie over de hoeveelheid neerslag die over een periode van 6 uur valt (IRCEL) en licht aangepast om deze informatie daadwerkelijk te kunnen gebruiken. Deze informatie wordt nu gebruikt om het effect van het “below-cloud-scavenging” te berekenen. Dit gebeurt via zogenoemde “wash-out coëfficiënten” die met de wateroplosbaarheid van de verschillende gasvormige componenten rekening houden. Voor de stofdeeltjes zijn de “wash-out coëfficiënten” vooral afhankelijk van de diameter van de stofdeeltjes. Hoe groter de stofdeeltjes, hoe effectiever ze door de regendruppels worden uitgewassen, omdat de waarschijnlijkheid van een botsing van regendruppel en stofdeeltje toeneemt.

Het “in-cloud-scavenging” kan met BeEUROS niet gesimuleerd worden, omdat hiervoor bijkomende informatie over het watergehalte van de aanwezige wolken nodig is. Het “in-cloud scavenging” is echter ook van minder groot belang voor de pollutantconcentraties dicht bij de grond.

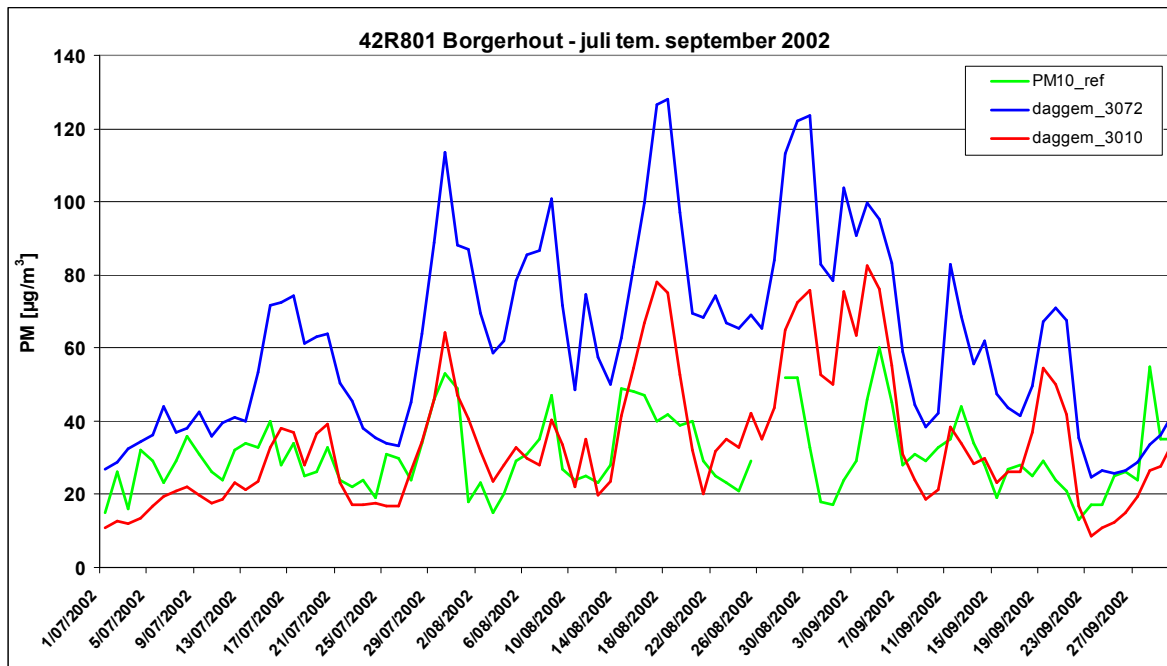
## **6.2 Implementatie van de natte depositie**

Voor het hele zomerhalfjaar 2002 werden de fijn stof concentraties in de modelversie van oktober 2005 duidelijk overschat. Figuur 24 toont in de blauwe curve het met deze versie verkregen resultaat voor de periode van 1 juli tem. 30 september 2002. Bij deze berekening werd dus niet met de neerslag rekening gehouden. In vergelijking toont de rode curve het resultaat van een BeEUROS-berekening na de implementatie van neerslag en natte depositie.



*Figuur 24: Uurgemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor de BelEUROS-gridcel waarin zich het VMM-meetstation Borgerhout bevindt; blauwe curve:berekening zonder neerslag (run # 3072); rode curve:berekening met neerslag (run # 3106); resolutie 15 x 15 km*

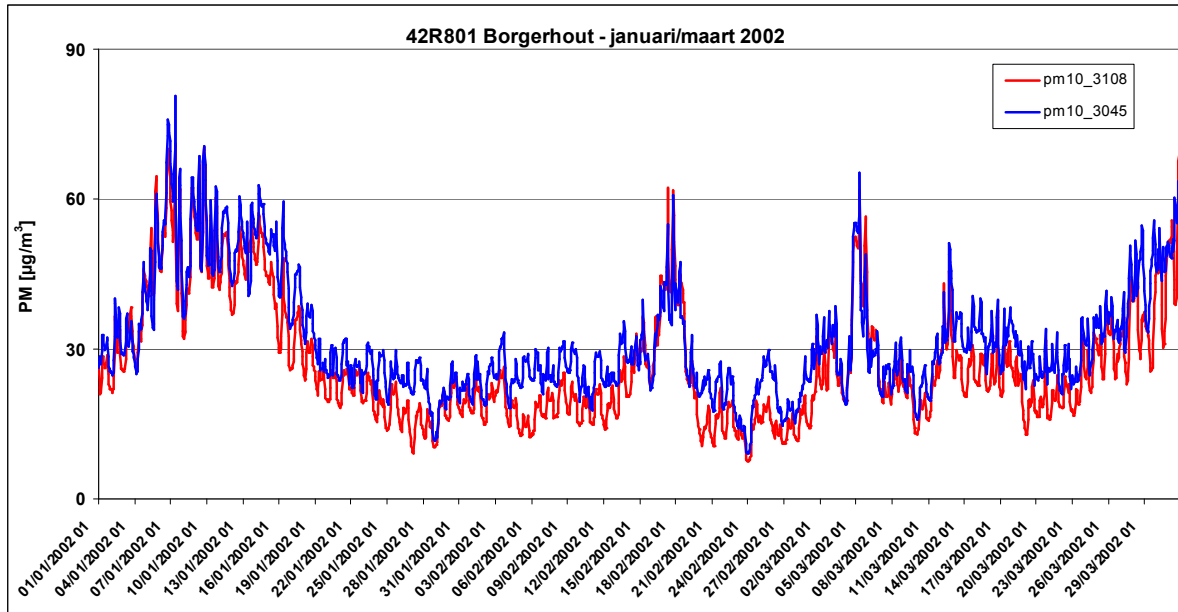
De berekende PM<sub>10</sub>-concentraties liggen bij de berekening met neerslag en natte depositie duidelijk lager en zouden dus beduidend beter met de meetwaarden overeen moeten komen. Figuur 25 toont zo'n vergelijking aan de hand van de daggemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties. De groene curve toont de meetwaarden van het meetstation te Borgerhout, de blauwe curve de daggemiddelde modelwaarden vóór de implementatie van de neerslag en de rode curve de daggemiddelde modelwaarden ná de implementatie ervan. Zoals duidelijk te zien is, komen de modelwaarden van de berekening waarin met neerslag en natte depositie rekening gehouden werd beduidend beter met de meetwaarden overeen dan de resultaten verkregen met de versie van oktober 2005.



*Figuur 25: Vergelijking van de  $PM_{10}$ -concentraties tijdens de zomerperiode 2002 tussen een berekening zonder neerslag (# 3072) en een berekening met neerslag (# 3110); resolutie 15 x 15 km*

De vraag rijst nu natuurlijk wat de invloed van de natte depositie op de modelresultaten van een periode tijdens het winterhalfjaar 2002 is. De voor de wintermaanden berekende fijn stof concentraties kwamen immers ook al met de modelversie van oktober 2005 vrij goed met de meetwaarden overeen. Een gelijkaardige vermindering van de gemodelleerde fijn stof concentraties door neerslag zoals voor de berekende zomerperiode zou zeker tot een duidelijke onderschatting van de meetwaarden leiden.

Figuur 26 toont een vergelijking van de modelresultaten voor de periode 1 januari tem. 31 maart 2002. De blauwe curve toont de resultaten verkregen met de modelversie van oktober 2005, de rode curve toont de resultaten van de nieuwe modelversie met neerslag en natte depositie.



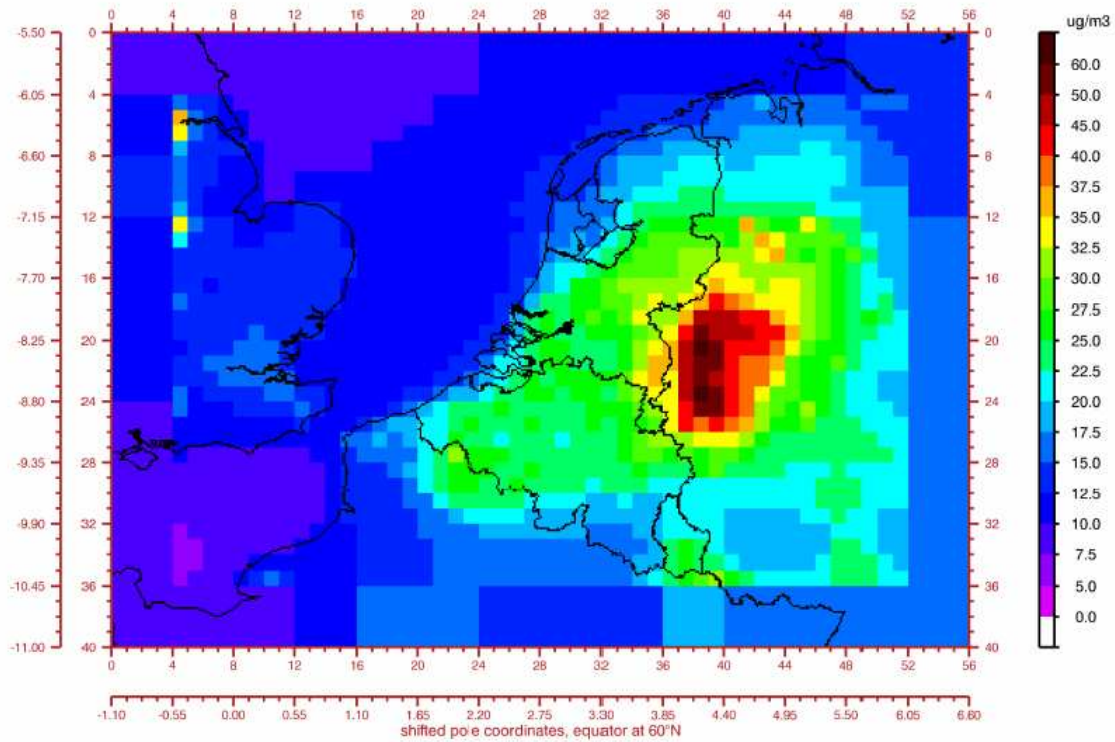
*Figuur 26: Vergelijking van de gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties voor de gridcel waarin zich het meetstation Borgerhout bevindt; berekende periode: 1 januari tem. 31 maart 2002 (uurgemiddelde concentraties); blauwe curve: modelversie oktober 2005; rode curve: nieuwe versie met neerslag en natte depositie; resolutie 15 x 15 km*

Aan de hand van deze grafiek is het duidelijk dat de met de nieuwe modelversie berekende fijn stof concentraties iets lager liggen dan de met de modelversie van oktober 2005 berekende waarden. De daling is echter in vergelijking met deze opgetreden bij de zomerperiode beduidend kleiner en op sommige dagen is er ook helemaal geen verlaging van de concentraties vast te stellen.

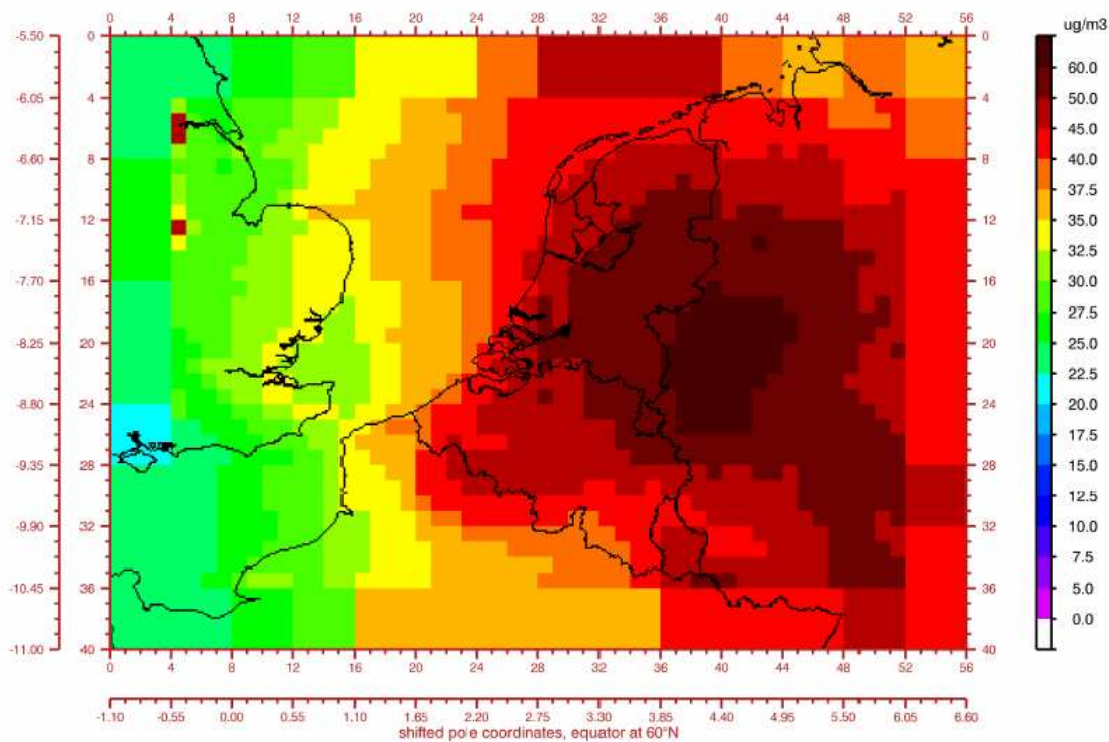
Als reden van de veel grotere verlaging van de fijn stof concentraties tijdens de zomerperiode dan tijdens de winterperiode kan aangegeven worden dat het uitwassen van de stofdeeltjes zelf en hoofdzakelijk van de stofdeeltjes in de grootteklasse  $PM_{2,5}$  (inclusieve het nitraat als stofdeeltje) niet het belangrijkste is. Dit kan via de berekende massa fijn stof die via de natte depositie uit de atmosfeer verwijderd wordt vastgesteld worden. Veel belangrijker blijkt het uitwassen van de extreem sterk wateroplosbare gasvormige voorloperverbindingen te zijn, vooral salpeterzuur en zwavelzuur. Deze worden vooral fotochemisch gevormd en komen tijdens het zomerhalfjaar in veel hogere concentraties voor dan tijdens het winterhalfjaar. Het uitwassen van deze componenten draagt direct bij aan een verlaging van de nitraat- en sulfaatconcentraties in de stofdeeltjes.

Het uitwassen van nitraat als stofdeeltjes draagt dus enkel maar in mindere mate bij aan de verlaging van de stofconcentraties door neerslag en natte depositie. Tijdens het winterhalfjaar doet er zich maar weinig fotochemische vorming van salpeter- en zwavelzuur voor en het fijn stof wordt vooral door primair geëmitteerde stofdeeltjes gedomineerd. Tijdens episodes met verhoogde fijn stof concentraties regent het ook meestal niet.

Figuur 27 en Figuur 28 tonen, als vergelijking, de resultaten van de gemodelleerde fijn stof concentraties voor de zomer 2002 van een berekening met neerslag en natte depositie (Figuur 27) en een berekening zonder neerslag (Figuur 28).



*Figuur 27: Gemiddelde PM<sub>2,5</sub>-concentratie voor de periode 1 juli tem. 30 september 2002; berekening met neerslag en natte depositie (run # 3127); resolutie 15 x 15 km*



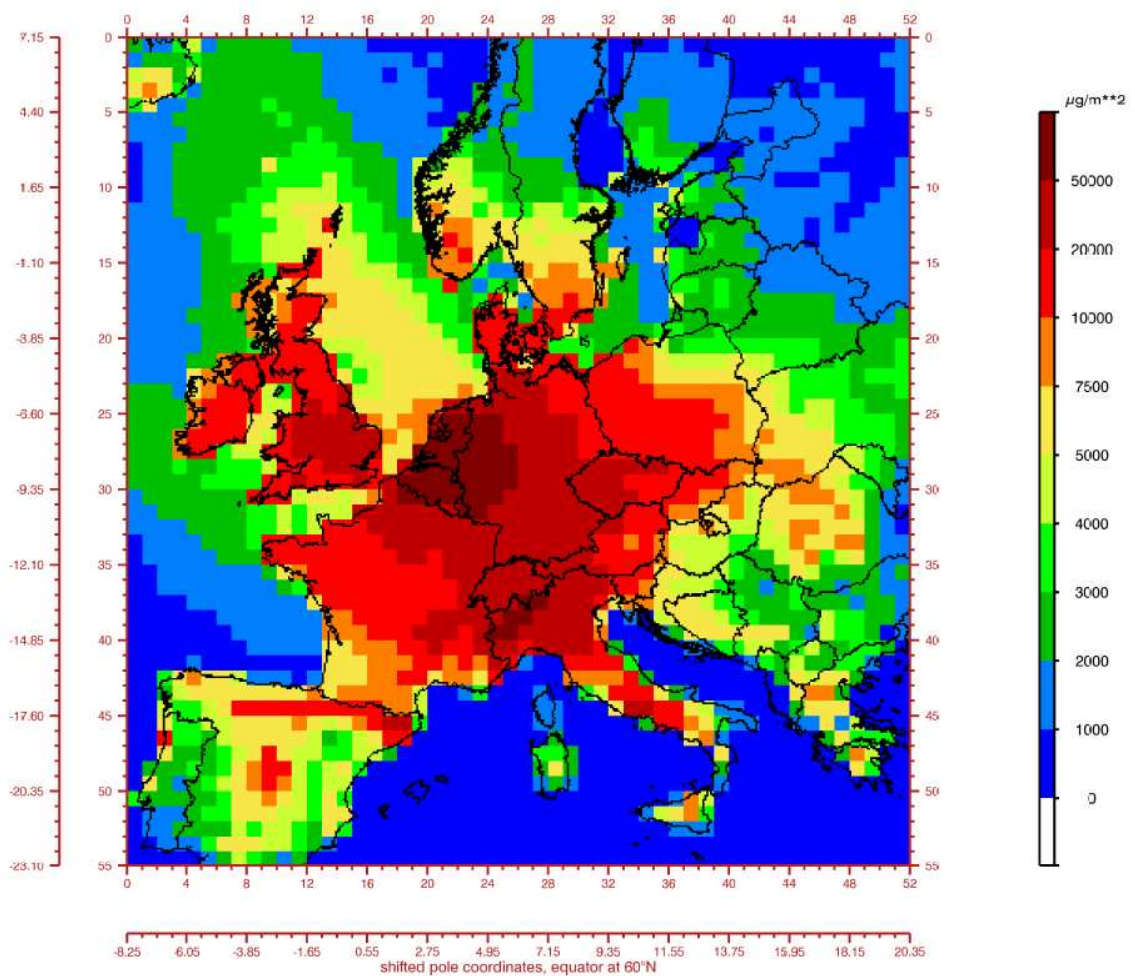
*Figuur 28: Gemiddelde PM<sub>2,5</sub>-concentratie voor de periode 1 juli tem. 30 september 2002; berekening zonder neerslag en natte depositie (run # 3072); resolutie 15 x 15 km*



### 6.3 Depositiekaarten

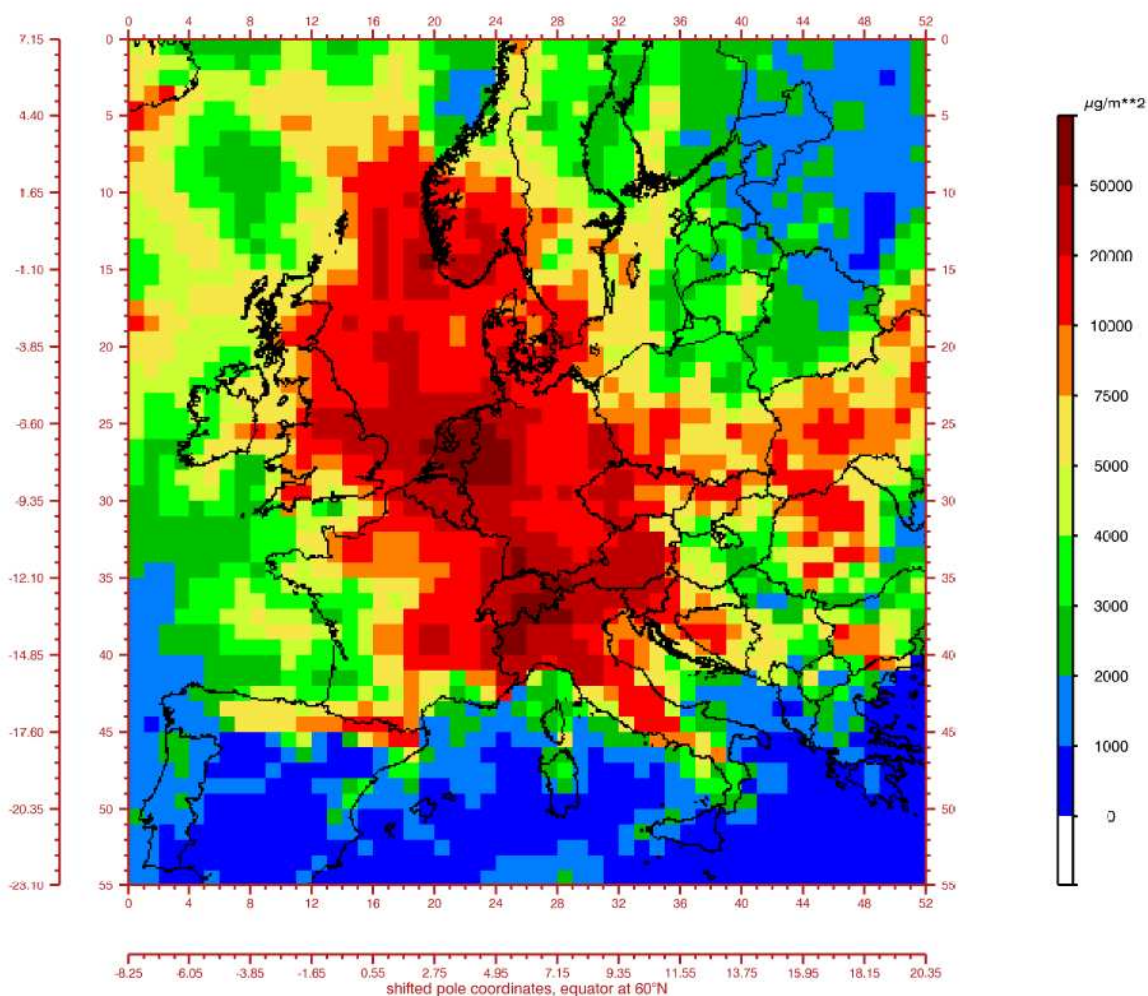
Na het aanmaken van de 6-uurlijkse Europese neerslagvelden door IRCEL, de aanpassingen aan BeEUROS-model en ook na aanpassingen aan de BeEUROS-userinterface door IRCEL kunnen nu naast de concentratiekaarten ook kaarten van de berekende depositie aangemaakt worden. Aparte kaarten voor de droge, de natte en de totale depositie kunnen aangemaakt worden.

Figuur 29 toont als voorbeeld de kaart voor de droge depositie van nitraat in de PM<sub>2,5</sub>-fractie van het fijn stof.



*Figuur 29: Kaart van de droge depositie van NO<sub>3</sub>\_1 (nitraat in de deeltjes met diameters van < 2,5 µm) voor de periode 1 juli tem. 30 september 2002*

Figuur 30 toont de vergelijkbare kaart voor de natte depositie.



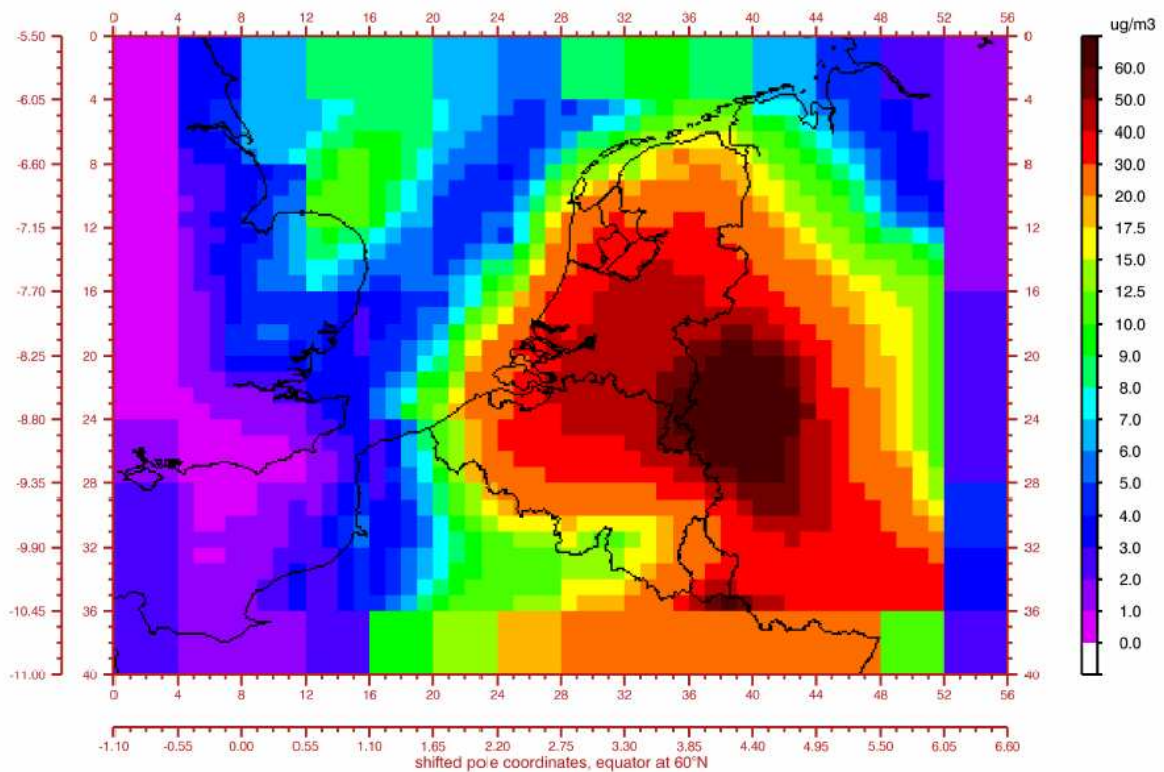
*Figuur 30: Kaart van de natte depositie van  $\text{NO}_3^-$  (nitraat in de deeltjes met diameters van  $< 2,5 \mu\text{m}$ ) voor de periode 1 juli tem. 30 september 2002*

## 7 RANDFENOMENEN GRIDVERFIJNINGSPROCEDURE

Aan de grens tussen het verfijnde grid en het basisgrid in BeEUROS treden soms discontinuïteiten op. Dit fenomeen is al van de modelversie van oktober 2005 bekend. Het is echter zeer moeilijk om de mogelijke discontinuïteiten aan de grens tussen beide grids aan de juiste oorzaak te linken. Omwille van de opzet van een verfijnd en een basisgrid is het te verwachten dat er discontinuïteiten ontstaan omdat de gemodelleerde chemische reacties niet lineair zijn. Dit fenomeen is ook in de ozon-versie van BeEUROS bekend. Binnen het verfijnde grid wordt er meestal meer ozon berekend dan in het basisgrid.

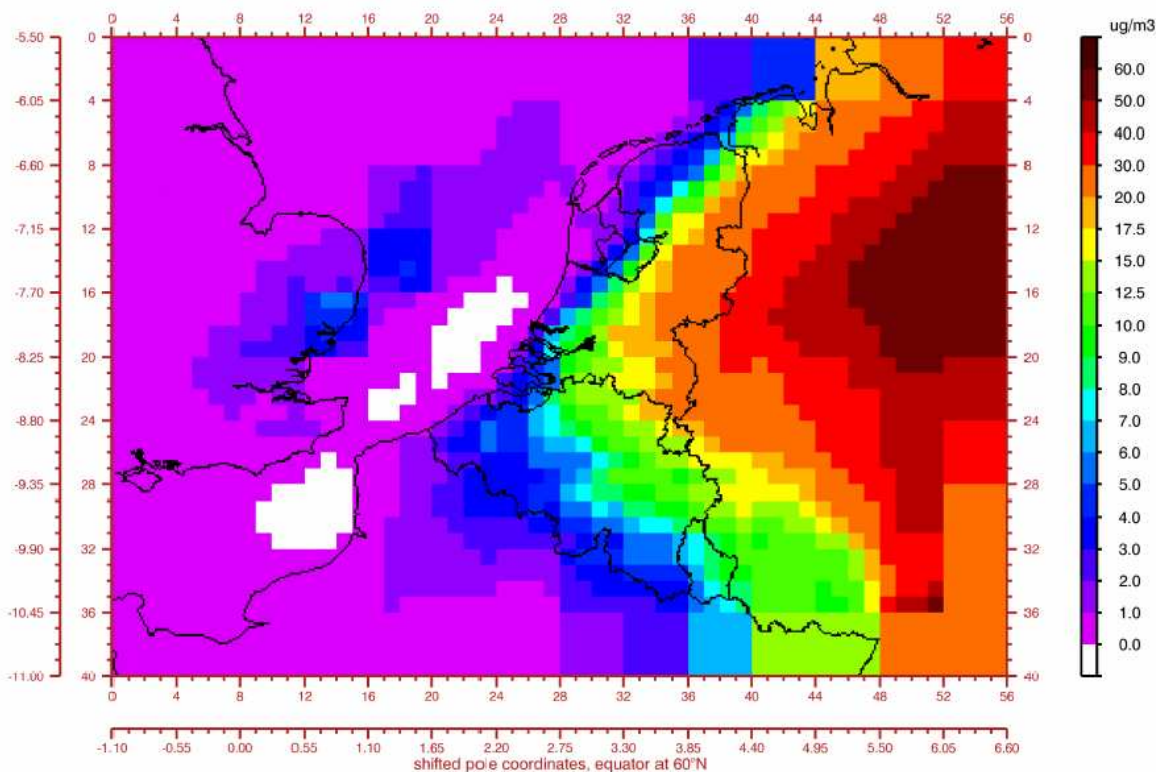
Een soortgelijk fenomeen is er ook voor de secundaire fijn stof componenten (nitraat, sulfaat, ammonium en SOA) te verwachten omdat deze, zoals ozon, pas na een reeks van chemische omzettingen ontstaan.

Figuur 31 toont als voorbeeld het nitraat-concentratieveld van 17 augustus 2002 tussen 12 en 16 uur. De meteorologische situatie was op dat moment gunstig voor een intensieve vorming van (secundair) nitraat. Duidelijk lagere concentraties in het basisgrid dan in het verfijnde grid zijn waarneembaar. Deze hebben betrekking op de scheikundige vorming van nitraat-aërosol. Binnen het verfijnde grid worden hogere concentraties nitraat berekend dan buiten het verfijnde grid omwille van een grotere verspreiding van de emissies in het niet-verfijnde grid (factor 16). De over een groter oppervlak verspreide emissies geven rechtstreeks aanleiding tot een verminderde vorming van nitraat. Dit fenomeen wordt ook in de ozon-versie waargenomen en is onvermijdbaar binnen het concept van BeEUROS.



*Figuur 31: Concentratieveld van nitraat in de grootteklasse  $PM_{2,5}$  op 17 augustus 2002 tussen 12 en 16 uur; resolutie 15 x 15 km*

Figuur 32 toont een ander voorbeeld. Getoond is hier het nitraat-concentratieveld op 7 september 2002 tussen 8 en 12 uur. In de ochtend van 7 september heerste een compleet andere meteorologische situatie dan op 17 augustus 's middags. Het tijdens de dagen vóór 7 september gevormde nitraat werd door wind uit zuidwestelijke richtingen naar noordoosten getransporteerd. Op de grafiek is duidelijk te zien dat in dit geval wel een homogeen nitraat-concentratieveld verkregen wordt, ook over de grens tussen verfijnd en basisgrid heen. Dit duidt erop dat de waargenomen discontinuïteiten in de nitraatvelden voornamelijk aan de chemische vorming van nitraat te wijten zijn. Het kan niet uitgesloten worden dat mogelijk ook de berekening van de advectie en diffusie bij dit fenomeen een rol spelen, maar de waargenomen discontinuïteiten lijken voornamelijk aan de niet-lineaire chemische omzettingen te wijten zijn.



*Figuur 32: Concentratieveld van nitraat in de grootteklasse  $PM_{2,5}$  op 7 september 2002 tussen 8 en 12 uur; resolutie 15 x 15 km*

In conclusie: de scheikundige omzettingen in BeLEUROS vertonen onvermijdelijk een “grens” aan de rand van het verfijnde grid. Dit is het gevolg van de verschillende resoluties voor de berekeningen.

## **8 VOORLOPIGE VALIDATIE VAN HET GEOPTIMALISEERDE BELEUROS MODEL VOOR FIJN STOF**

Binnen deze studie werd een eerste, voorlopige validatieoefening met de vernieuwde modelversie uitgevoerd. Deze oefening had betrekking op de gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties voor de BeLEUROS-gridcel waarin zich het VMM-meetstation “Houtem” bevindt. Bijkomend werd ook een vergelijking van de gemodelleerde natte depositie voor een drietal gridcellen met meetwaarden uit het VMM-meetnet voor verzurende deposities uitgevoerd.

De bedoeling is om hier enkel maar een eerste indicatie te geven. De getoonde resultaten zijn nog met verschillende modelversies in de loop van deze optimalisatiestudie berekend. Alle berekeningen zijn wel met neerslag en natte depositie uitgevoerd, maar nog niet alle parameters zijn bij alle berekeningen optimaal ingesteld. Het VMM-meetstation “Houtem” werd voor de vergelijking gekozen omdat dit station het meest als Vlaamse “achtergrond-meetstation” voor fijn stof beschouwd kan worden en dus meest geschikt is voor zo’n vergelijking.

## 8.1 PM<sub>10</sub>-concentraties

Tabel 9 toont een vergelijking van gemodelleerde en gemeten maandgemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor het jaar 2002. Getoond zijn de meetwaarden voor het meetstation te Houtem. De modelwaarden zijn de concentraties voor de 15 x 15 km-gridcel waarin dit meetstation gelegen is.

*Tabel 9: Gemodelleerde en gemeten maandgemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor het jaar 2002; meetwaarden afkomstig van het meetstation "Houtem" (44N029)*

periode	modelwaarden	meetwaarden
januari 2002	26,8	37,6
februari 2002	16,7	24,6
maart 2002	24,7	34,7
april 2002	32,5	48,8
mei 2002	22,7	26,6
juni 2002	18,9	23,4
juli 2002	20,2	28,3
augustus 2002	33,5	34,4
september 2002	27,4	25,2
oktober 2002	23,5	25,8
november 2002	22,0	21,5
december 2002	26,6	32,0
jaar 2002	24,6	30,2

De vergelijking toont aan dat model- en meetwaarden voor de periode van mei tem. december 2002 goed met elkaar overeenkomen. Voor de eerste vier maanden van het jaar 2002 zijn er echter duidelijke onderschattingen vast te stellen. In het kader van het validatieproject zal onderzocht worden of hiervoor een speciale reden bestaat.

Het model heeft nu algemeen eerder de tendens om de meetwaarden licht te onderschatten dan ze te overschatten. Dit gedrag is ook van andere geavanceerde aërosolmodellen bekend en is meestal te wijten aan een onderschatting van de fijn stof emissies, bijvoorbeeld deze afkomstig van natuurlijke bijdragen, van antropogene diffuse bronnen of van lokale bijdragen dichtbij een meetstation. Het is geweten (Torfs et al., 2006) dat de Vlaamse emissieinventaris fijn stof, maar ook de door EMEP gebruikte emissies, de bijdragen van diffuse bronnen (zeker van de sector industrie) nog aanzienlijk onderschatten.

Om een kwantitatieve inschatting van de kwaliteit van de vergelijking van meet- en modelwaarden te kunnen geven, werd voor het volledige jaar 2002 als voorbeeld de "relative root mean square error" (RRMSE) volgens de volgende formules berekend, waarbij  $n$  het aantal modelwaarden is ( $n = 12$ ),  $Y_{est}$  de gemodelleerde concentratie,  $Y_{mea}$  de gemeten concentratie en  $\bar{Y}_{mea}$  de gemiddelde gemeten concentratie.

$$RMSE = \left[ \frac{1}{n-1} \sum (Y_{\text{est}} - Y_{\text{mea}})^2 \right]^{1/2}$$

$$RRMSE = 100RMSE / \bar{Y}_{\text{mea}}$$

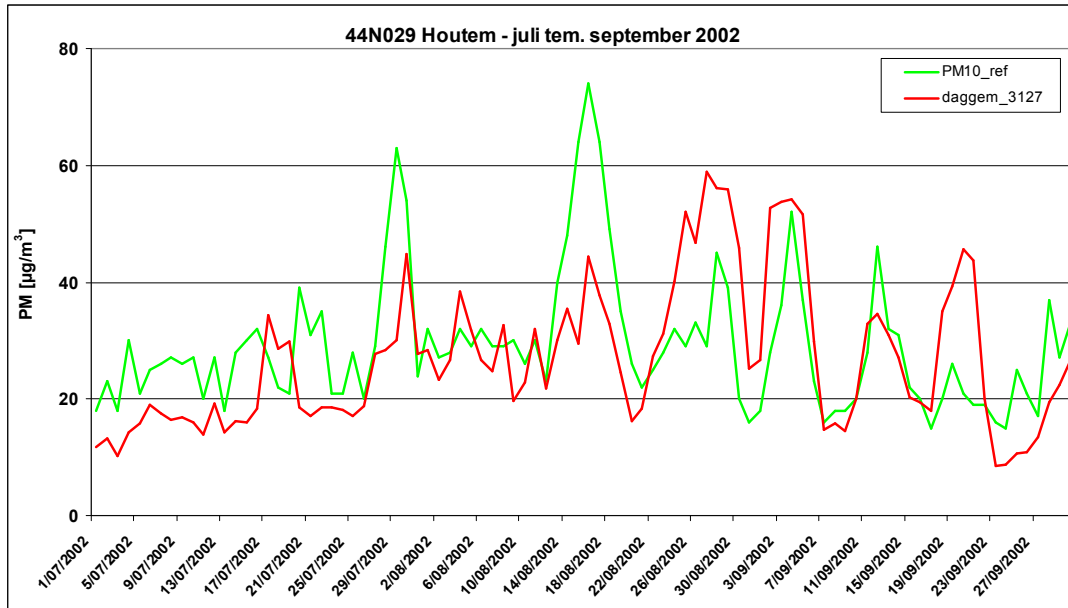
Voor de voorliggende paren van modelwaarden en meetwaarden wordt een RRMSE van 26,1 % berekend. Hiermee is de RRMSE duidelijk kleiner dan de grenswaarde van 50 % die in verschillende Europese richtlijnen als maximale onzekerheid van luchtkwaliteitsmodellen voor de component PM<sub>10</sub> geëist wordt. Voor de jaargemiddelde PM<sub>10</sub>-concentratie wordt een relatieve fout van het model tov. de meetwaarden van 18,5 % berekend.

Tabel 10 toont de respectievelijke vergelijking voor het jaar 2003. De tendensen zijn vergelijkbaar met deze van het jaar 2002, de onderschattingen door het model t.o.v. de meetwaarden zijn echter iets groter dan deze voor 2002. De RRMSE voor het hele jaar 2003 bedraagt 34,9 % en ligt dus ook nog ruimschoots onder de grenswaarde van 50 %. De grotere modelfout voor het meteorologische jaar 2003 heeft waarschijnlijk met de uitzonderlijke meteo-situaties te maken waardoor dit jaar gekenmerkt was. De relatieve fout van het model tov. de meetwaarden ligt voor het jaar 2003 bij 26,7 %.

*Tabel 10: Gemodelleerde en gemeten maandgemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor het jaar 2003; meetwaarden afkomstig van het meetstation "Houtem" (44N029); \*: 36 % van de meetwaarden in februari 2003 ontbreken voor het station Houtem*

periode	modelwaarden	meetwaarden
januari 2003	18,6	25,1
februari 2003	32,5	56,8 *
maart 2003	33,6	48,5
april 2003	22,6	37,3
mei 2003	21,8	23,7
juni 2003	20,7	29,6
juli 2003	21,6	32,4
augustus 2003	24,6	38,5
september 2003	23,7	30,5
oktober 2003	30,5	27,8
november 2003	24,7	27,4
december 2003	25,5	32,0
jaar 2003	25,0	34,1

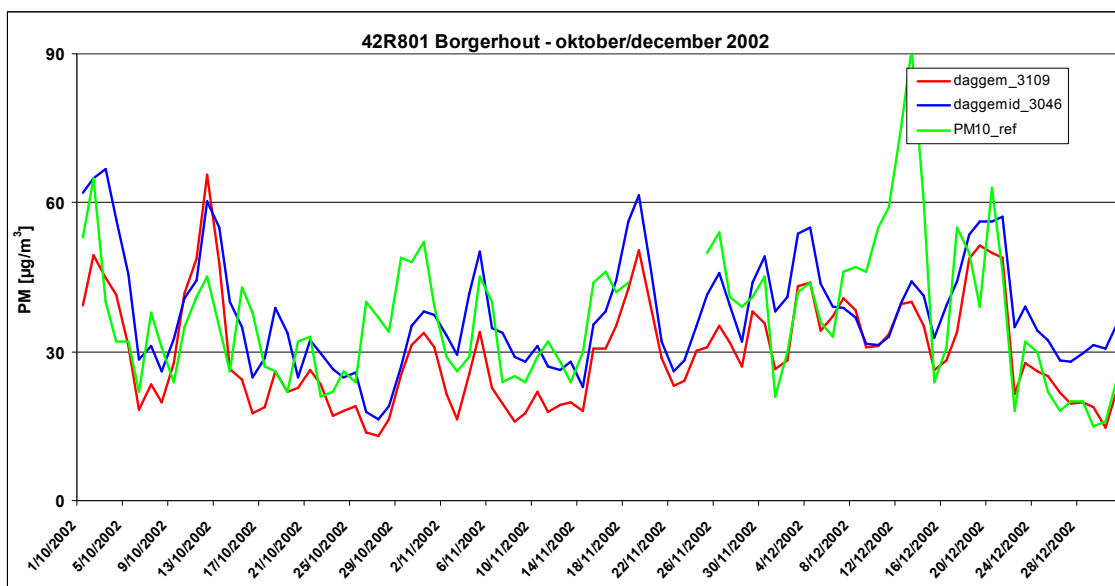
Figuur 33 toont een vergelijking van gemeten en gemodelleerde daggemiddelde PM<sub>10</sub>-concentraties voor het meetstation te Houtem voor de periode van 1 juli tem. 30 september 2002.



Figuur 33: Gemeten en gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties tijdens de zomerperiode 2002 voor de VMM-meetpost in Houtem; resolutie 15 x 15 km

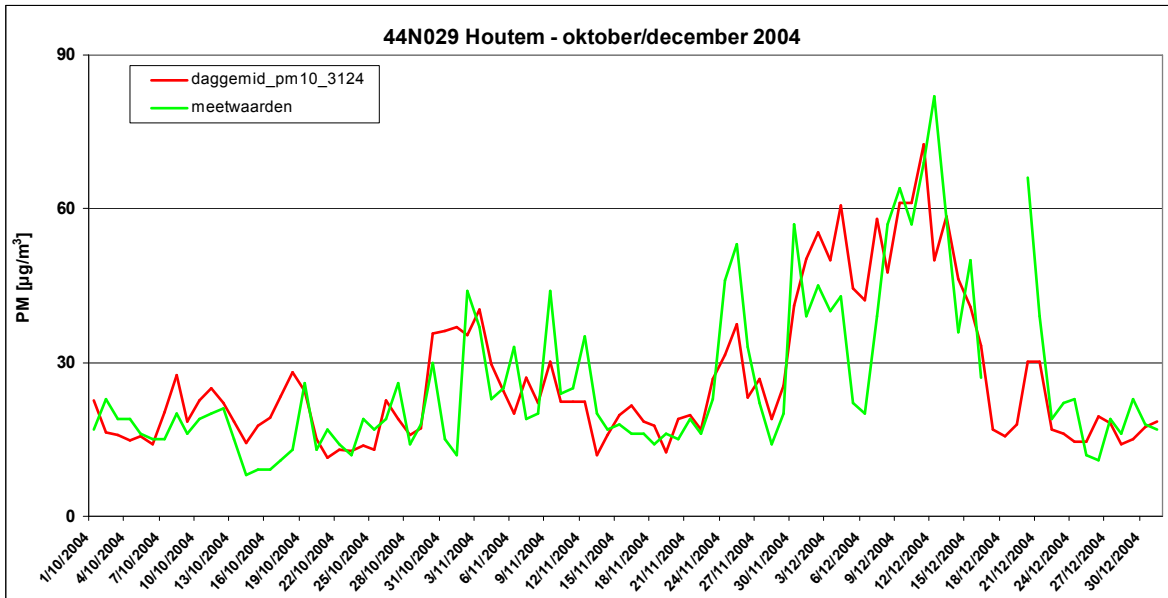
De gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties komen vrij goed met de meetwaarden overeen en er is niet langer sprake van een systematische overschatting van de meetwaarden door het model.

Figuur 34 toont een vergelijking van gemeten en gemodelleerde  $PM_{10}$ -concentraties voor de periode 1 oktober tem. 31 december 2002 voor het meetstation te Bergerhout. In deze figuur zijn zowel de resultaten zonder neerslag (blauwe curve) alsook de resultaten met neerslag (rode curve) opgenomen. Het is duidelijk dat de gemodelleerde concentraties van beide berekeningen niet zo veel van elkaar verschillen, waarschijnlijk omdat het in deze herfst- en winterperiode voornamelijk om primair fijn stof gaat.



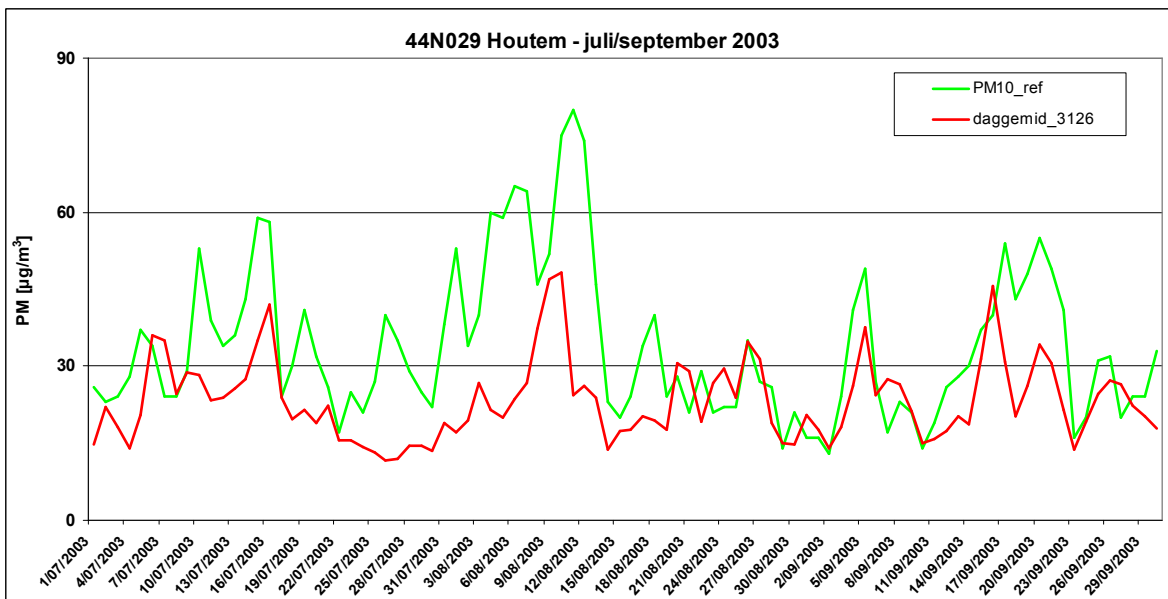
Figuur 34:  $PM_{10}$ -concentraties voor Bergerhout, periode oktober tem. december 2002; blauw: berekening zonder neerslag; rood: berekening met neerslag; resolutie 15 x 15 km

Figuur 35 toont resultaten verkregen voor de periode 1 oktober tem. 31 december van het jaar 2004 voor het meetstation te Houtem.



Figuur 35:  $PM_{10}$ -concentraties voor de gridcel Houtem, periode oktober tem. december 2004; resolutie 15 x 15 km

Tenslotte Figuur 36 toont resultaten voor de periode 1 juli tem. 30 september van het jaar 2003, de periode waarin ook de hittegolf van de zomer 2003 valt. Dit was wel een uitzonderlijke periode en hier vertoont het model toch een duidelijke onderschatting van de meetwaarden.



Figuur 36: Daggemiddelde  $PM_{10}$ -concentraties voor de gridcel waarin het meetstation Houtem valt; periode 1 juli tem. 30 september 2003; resolutie 15 x 15 km



## 8.2 Natte depositie van verzurende componenten

Hierna wordt een vergelijking van de gemodelleerde natte depositie met meetwaarden uit het meetnet verzuring van de VMM getoond. Natte depositie wordt door de VMM gemeten door de concentraties van de verzurende componenten in de neerslag te meten en de concentraties met de neerslaghoeveelheid te vermenigvuldigen.

De vergelijking werd voor het volledige jaar 2002 uitgevoerd. Tabel 11 toont de waarden voor de natte depositie van sulfaat, nitraat en ammonium gemeten op de meetstations te Borgerhout, Gent en Tielt-Winge in de eenheid “zuurequivalenten/hectare” (VMM, 2003a). Deze meetstations werden gekozen omdat ze in drie verschillende BeEUROS-gridcellen liggen.

Tabel 11: Gemeten jaarlijkse natte depositie voor de componenten sulfaat, nitraat en ammonium op drie meetplaatsen tijdens het jaar 2002 (VMM, 2003a)

Component	Borgerhout	Gent	Tielt-Winge
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [Zeq/ha]	441	490	446
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [Zeq/ha]	495	385	317
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [Zeq/ha]	274	259	261

Ter vergelijking met deze meetwaarden tonen de volgende drie tabellen de met BeEUROS gemodelleerde natte deposities. Tabel 12 toont de gemodelleerde waarden voor ammonium voor de vier kwartalen van het jaar 2002. Het BeEUROS-model berekent een aantal verschillende chemische componenten, wiens natte depositie aan de depositie van “ammonium” bijdragen, met name de componenten ammoniak en ammonium in de fijne en de grove stofdeeltjes. De natte depositie van deze drie componenten werd van de eenheid “µg/m<sup>2</sup>” omgerekend in “Zeq/ha” en gesommeerd.

Tabel 12: Gemodelleerde natte depositie (BeEUROS) voor de component “ammonium” voor het jaar 2002, berekend uit de natte depositie van ammoniak (NH<sub>3</sub>) en van ammonium in de fijne (< 2,5 µm) en de grove (2,5 - 10 µm) stofdeeltjes (NH<sub>4</sub>\_1, NH<sub>4</sub>\_2) in Zeq/ha.

periode	Borgerhout	Gent	Tielt-Winge
1/1/2002 - 31/3/2002	98	119	88
1/4/2002 - 30/6/2002	126	136	100
1/7/2002 - 30/9/2002	189	150	136
1/10/2002 - 31/12/2002	109	121	85
jaar 2002	522	526	409

Uit de vergelijking is het duidelijk dat de gemodelleerde natte depositie goed met de meetwaarden overeenkomen.

Tabel 13 toont de respectievelijke vergelijking voor de gemeten component “sulfaat”, die in BeEUROS (en ook in de realiteit) uit de natte depositie van de componenten zwaveldioxide en sulfaat in de kleine en de grove stofdeeltjes samengesteld is.

Tabel 13: Gemodelleerde natte depositie (BeLEUROS) voor de component “sulfaat” voor het jaar 2002, berekend uit de natte depositie van zwaveldioxide (SO<sub>2</sub>) en van sulfaat in de fijne (< 2,5 µm) en de grove (2,5 - 10 µm) stofdeeltjes (SO<sub>4\_1</sub>, SO<sub>4\_2</sub>) in Zeq/ha.

periode	Borgerhout	Gent	Tielt-Winge
1/1/2002 - 31/3/2002	180	189	169
1/4/2002 - 30/6/2002	100	106	81
1/7/2002 - 30/9/2002	145	124	116
1/10/2002 - 31/12/2002	206	205	178
jaar 2002	631	624	544

De vergelijking toont aan dat het model de meetwaarden iets overschat. Hierbij is echter het volgende te bedenken: De meting van de natte depositie van sulfaat gebeurt via een meting van de wateroplosbare sulfaationen via ionenchromatografie. Voor het uit de atmosfeer uitgewassen SO<sub>2</sub> (dat in water sulfietionen vormt die zeer snel naar sulfaationen geoxideerd worden) is dit zeker het geval. Een belangrijk deel van het in atmosferische stofdeeltjes aanwezige sulfaat is echter gekend als relatief slecht wateroplosbaar, ondermeer de chemische component Calciumsulfaat (CaSO<sub>4</sub>), die dikwijls in bodemstof aanwezig is. Over dit onderwerp werd onderzoek in de literatuur beschreven (zie bv. in Hoffmann et al., 1997). Om deze reden moet er in rekening genomen worden dat de experimenteel bepaalde natte depositie van sulfaat mogelijk een onderschatting van de sulfaat-depositie is. Daarentegen zijn er geen slecht wateroplosbare ammonium- en nitraatverbindingen in de atmosfeer bekend (Hoffmann et al., 1997) zodat bij deze ionen niet met een mogelijke onderschatting rekening gehouden moet worden.

Tabel 14 tenslotte toont de vergelijking voor de natte depositie van “nitraat”, berekend uit de natte depositie van salpeterzuur en nitraat in de fijne en grove stofdeeltjes.

Tabel 14: Gemodelleerde natte depositie (BeLEUROS) voor de component “nitraat” voor het jaar 2002, berekend uit de natte depositie van salpeterzuur (HNO<sub>3</sub>) en van nitraat in de fijne (< 2,5 µm) en de grove (2,5 - 10 µm) stofdeeltjes (NO<sub>3\_1</sub>, NO<sub>3\_2</sub>) in Zeq/ha. (De componenten NO en NO<sub>2</sub> vertonen bijna geen natte depositie.)

periode	Borgerhout	Gent	Tielt-Winge
1/1/2002 - 31/3/2002	12	10	11
1/4/2002 - 30/6/2002	19	15	15
1/7/2002 - 30/9/2002	55	38	39
1/10/2002 - 31/12/2002	18	15	17
jaar 2002	104	78	82

Deze vergelijking toont dat de gemodelleerde nitraatdepositie de meetwaarden met ongeveer een factor twee onderschat. Dit resultaat toont aan dat de nitraatconcentraties in de stofdeeltjes eventueel nog altijd iets overschat worden. Binnen de geplande vervolgstudie omtrent de validatie van BeLEUROS is o.m. een validatie van de aparte chemische componenten zoals nitraat en sulfaat voorzien. Deze vergelijking zal meer duidelijkheid hieromtrent brengen.

## 9 CONCLUSIES

Het BeLEUROS-model voor fijn stof werd in het kader van deze studie op belangrijke punten verbeterd. De implementatie van neerslag en natte depositie had een sterke invloed op de berekende pollutieconcentraties, met name in de zomermaanden. De overschatting van de gemodelleerde fijn stof concentraties tijdens de zomermaanden met de modelversie van oktober 2005 bleek vooral te wijten zijn aan het ontbreken van natte depositie in deze oude modelversie. Het uitwassen van de voorloperverbindingen van de secundaire fijn stof componenten lijkt nog belangrijker te zijn dan het uitwassen van de fijne stofdeeltjes zelf. Ook op het vlak van de droge depositie konden nog een aantal verbeteringen aangebracht worden.

De herziening van de in BeLEUROS gebruikte randvoorwaarden voor fijn stof en van de belangrijkste voorloperverbindingen aan de hand van meetwaarden van EMEP-meetstations heeft duidelijk een bijkomende verbetering van de berekende fijn stof concentraties opgeleverd. Vooral dicht bij de rand van het modeldomein (bijvoorbeeld in Scandinavië of Ierland) werden met de modelversie van oktober 2005 systematisch te hoge fijn stof concentraties berekend.

De in BeLEUROS gebruikte emissiebestanden voor de 6 geëmitteerde pollutanten werden verbeterd, met name de emissies voor gridcellen gelegen in het Ruhrgebied. Door rekening te houden met metastabiele toestanden worden nu tijdens episodes met bijzonder hoge salpeterzuurgas- en nitraatconcentraties realistischere nitraat- en  $PM_{10}$ -concentraties verkregen.

Een vergelijking van de gemodelleerde met de gemeten  $PM_{10}$ -concentraties voor het VMM-meetstation te Houtem toonde aan dat de modelonzekerheid (uitgedrukt als de RRMSE) voor het jaar 2002 op basis van maandgemiddelde concentraties bij 26,1 % ligt. Voor het jaar 2003 werd op basis van maandgemiddelde concentraties een modelonzekerheid van 34,9 % berekend. Voor beide jaren is de modelonzekerheid dus duidelijk kleiner dan de maximaal toegelaten modelonzekerheid van 50 % voor  $PM_{10}$ . Ook de vergelijking van de gemodelleerde en gemeten natte depositie van de componenten nitraat, sulfaat en ammonium toonde een tevredenstellende overeenkomst.

Voor de toekomst blijven er nog een aantal belangrijke aandachtspunten voor het nog verder verbeteren van BeLEUROS. Zeezoutemissies en de reacties van zeezoutdeeltjes met salpeterzuur waarbij nitraat gevormd wordt op de grotere stofdeeltjes (grootteklasse  $PM_{10-2,5}$ ) zouden in BeLEUROS moeten opgenomen worden. Deze processen hebben een belangrijke impact op de concentraties van de grotere stofdeeltjes en ze zijn nodig om de grootteverdeling van het nitraat correcter te beschrijven. In het kader van de discussies omtrent mogelijke “voor de gezondheid ongevaarlijke componenten van  $PM_{10}$ ” zijn deze processen essentieel voor een gefundeerde beoordeling van de situatie.

Een verfijning van de BeLEUROS emissiegegevens voor Brussel en Wallonië zou eveneens wenselijk zijn. Tot nu toe worden hier voor de pollutanten  $NH_3$ ,  $PM_{2,5}$  en  $PM_{10-2,5}$  enkel maar EMEP-gegevens gebruikt. Een belangrijke verbetering zou ook de integratie van scheepsemisies in BeLEUROS zijn, aangezien het belang van deze emissies tov. de emissies geloosd op het land alsmaar toeneemt. Nog in verband met de emissiebestanden zou, na de

herziening van de emissiefactor voor  $PM_{10}$  afkomstig van landbouwactiviteiten, de nieuwe emissiefactor in BeEUROS moeten geïntegreerd worden. Dit maakt dan een betere inschatting van de bijdrage van de sector landbouw aan de  $PM_{10}$ -concentraties in Vlaanderen mogelijk. Bijkomend zouden met behulp van de resultaten van de studie “Diffuse emissies” de gegevens omtrent diffuse stofemissies (vooral dan vanuit de sector industrie) in BeEUROS verbeterd kunnen worden.

De volgende stap in het proces van de optimalisatie en validatie van het fijn stof model is nu een doorgedreven validatie van het model voor zowel de massa's  $PM_{10}$  en  $PM_{2,5}$  alsook voor de aparte chemische componenten en voor de natte en droge depositie van de belangrijkste verzurende chemische componenten.

## DANKWOORD

Voor de berekening en het beschikbaar stellen van de meteogegevens voor de gecumuleerde neerslag en de menglaaghoogte wensen de auteurs Frans Fierens en Olivier Brasseur (IRCEL) te danken. Ook gaat onze dank uit naar Claude Demuth (IRCEL) voor zijn continue verbeteringen aan de userinterface van het BeEUROS-model.

## 10 LITERATUUR

- Barret K., Berge E. (1996) Estimated dispersion of acidifying agents and of near surface ozone, EMEP/MSC-W Status Report 1/96 Part One.
- Colles A., Janssen L., Deutsch F., Vankerkom J. (2005) Uitbreiding van de emissie-preprocessor van het BelEUROS model voor fijn stof en naar de MIRA deelsectoren, Studie uitgevoerd in opdracht van de VMM, VITO-rapport 2005/IMS/R/118, 44 pp.
- Delobbe L., Matthijsen J., Sauter F. J. (2001) Evaluation of Mixing Height representations in the EUROS model, RIVM report 711002 001, Bilthoven, The Netherlands.
- Delobbe L., Mensink C., Schayes G., Brasseur O., Passelecq C., Passelecq D., Dumont G., Demuth C. (2002) BelEUROS: Implementation and extension of the EUROS model for policy support in Belgium, Global Change and Sustainable Development, Federal Science Policy Office, Brussels.
- Deutsch F, Lefebvre F, Vankerkom J, Adriaensen S, Mensink C (2004a) Modellerling van fijn stof, Studie uitgevoerd in opdracht van de VMM, VITO-rapport 2004/IMS/R/205.
- Deutsch F, Lefebvre F, Vankerkom J, Adriaensen S, Mensink C, Blommaert F, De Saedeleer V, Roekens E (2004b) Implementation of the gas phase chemical mechanism CACM and the particulate matter module MADRID 2 into the EUROS model; Proceedings of the 2nd GLOREAM/EURASAP Workshop, Copenhagen, Denmark, 6-8 September 2004.
- Deutsch F, Stranger M, Kaplinskii AE, Samek L, Joos P, Van Grieken R (2004c) Elemental and ionic concentrations in the urban aerosol in Antwerp, Belgium, *J. Env. Sci. Health, Part A - Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering* **A39(3)**, 539-558.
- Deutsch F, Vankerkom J, Janssen L, Mensink C (2006a) Onderzoek naar de bronnen van PM<sub>10</sub> die bijdragen aan overschrijdingen en bijna-overschrijdingen in 2002 van de grenswaarden en overschrijdingsmarges zoals bepaald in de Europese richtlijn 1999/30/EG, voorstellen tot reductiemaatregelen, doorrekening en evaluatie; Deelrapport voor werkpakket 2: Inschatting van de (achtergrond)concentratie van PM<sub>10</sub> en PM<sub>2,5</sub> en de blootgestelde bevolking; Studie uitgevoerd in opdracht van AMINAL, VITO-rapport 2006/IMS/R/xxx.
- Deutsch F, Janssen L, Vankerkom J, Lefebvre F, Mensink C, Fierens F, Dumont G, Roekens E (2006b) Modelling changes of aerosol compositions over Belgium and Europe, *International Journal of Environment and Pollution*, in print.
- Deutsch F, Vankerkom J, Janssen L, Lefebvre F, Mensink C, Fierens F, Dumont G, Blommaert F, Roekens E (2006c) Extension of the AURORA and EUROS integrated air quality models to fine particulate matter by coupling to CACM/MADRID 2, *Environmental Modeling & Assessment*, submitted.
- Hoffmann P, Dedik AN, Deutsch F, Sinner T, Weber S, Eichler R, Sterkel S, Sastri CS, Ortner HM (1997) Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water, *Atmos. Environ.* **31**, 2777-2785.
- Myhre G en Grini A (2006) Modelling of nitrate particles: importance of sea salt, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **6**, 1455-1480.

- Nenes A., Pandis S.N. and Pilinis C. (1998) ISORROPIA: a new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquatic Geochemistry* **4**, 123-152.
- Seinfeld JH, Pandis SN (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, Wiley & Sons, New York.
- Torfs R, Broekx S, Deutsch F, Vankerkom J, Nawrot T, Nemery B (2005) Optimale inschatting van de impact van blootstelling aan PM<sub>2,5</sub> in Vlaanderen; Studie uitgevoerd in opdracht van AMINAL; VITO-rapport 2005/IMS/R/0305.
- Torfs R, Berghmans P, Bleux N, Cosemans G, Liekens I, Sleguwaert F, Van Rompaey H (2006) Onderzoek en inventarisatie van diffuse bronnen van fijn stof en de daarop aanwezige micropolluenten. Voorstellen voor reductiemaatregelen; Studie uitgevoerd in opdracht van AMINAL; VITO-rapport 2006/IMS/R/0139.
- Vestring, V. et al. (2005) Inventory Review 2005. Emission data reported to LRTAP and NEC Directive, initial review of HMs and POPs, EMEP/EEA Joint Review Report, EMEP/MS-C-W Note 1, July 2005.
- VMM (2003a) 'Zure regen' in Vlaanderen, Depositiemetnet Verzuring 2002, Erembodegem: Vlaamse Milieumaatschappij.
- VMM (2003b) Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest - 2002, Vlaamse Milieumaatschappij, Aalst, België, 266 pp. + appendix.
- VMM (2004a) Lozingen in de lucht 1990 - 2003, Vlaamse Milieumaatschappij, Aalst, België, 185 pp. + appendix.
- VMM (2004b) Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest - 2003, Vlaamse Milieumaatschappij, Aalst, België, 270 pp. + appendix.
- Zhang Y, Pun B, Wu S-Y, Vijayaraghavan K, Seigneur C (2004) Application and evaluation of two air quality models for particulate matter for a southeastern U.S. episode, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **54**, 1478-1493.