

DI:215075

Universitaire Instelling Antwerpen
Departement Scheikunde
Centrum voor Micro- en Sporenanalyse

ATMOSFERISCHE DEPOSITIE VAN ZWARE METALEN
(Cd, Cu, Pb en Zn) IN DE NOORDZEE

Rapport 01/10/1987-31/03/1988
Literatuurstudie en bemonsteringsplan

Ph. Otten
R. Van Grieken

RJKSWATERSTAAT

Directie Noordzee

Bibliotheek en Documentatie

Signatuur: C3361

Ref. nr.:

stamboeknr.: 1774

INHOUD

INLEIDING EN DOELSTELLING.....1

1 LITERATUURVERZICHT.....2

1.1 Depositie - Algemene begrippen.....2

1.2 Droge depositie.....2

 1.2.1 Theoretische beschouwingen.....2

 1.2.2 Experimentele metingen van droge depositie.....3

 1.2.3 Metingen van droge depositie van Cd, Cu, Pb en Zn
 boven de Noordzee.....6

 1.2.4 Berekening van droge depositie vanuit
 luchtconcentraties.....8

1.3 Natte depositie.....11

 1.3.1 Theoretische beschouwingen.....11

 1.3.1.1 Rainout.....11

 1.3.1.2 Washout.....12

 1.3.2 Experimentele metingen van rainout
 en washoutprocessen.....13

 1.3.3 Natte depositiemetingen boven de Noordzee.....15

1.4 Totale depositie boven de Noordzee.....18

1.5 Modelberekeningen.....20

1.6 Vergelijking van droge en natte depositie.....23

1.7 Samenvatting.....24

2 BEMONSTERINGSSTRATEGIE.....	26
2.1 Depositieberekeningen.....	26
2.1.1 Droge depositie.....	26
2.1.2 Natte depositie.....	27
2.1.3 Resuspensieverschijnselen.....	29
2.2 Bemonsteringsapparatuur.....	29
2.3 Analytische instrumentatie.....	32
2.4 Meteorologische informatie.....	32
2.5 Coördinatie met andere onderzoeksprogramma's.....	34
2.6 Keuze van het vliegtuig.....	35
2.7 Eerste vluchten.....	36
3 REFERENTIES.....	37
4 LIJST DER AFKORTINGEN.....	41

INLEIDING EN DOELSTELLING

Pollutie van de Noordzee gebeurt langs verschillende wegen : input door rivieren, directe dumping, lozingen, afvalverbranding op zee en tenslotte langs atmosferische weg. Deze laatste is het minst goed gekend. Slechts in een aantal beperkte gevallen werd getracht de atmosferische input van pollutanten in de Noordzee te kwantificeren om een vergelijking mogelijk te maken. Het relatief belang van atmosferische pollutie voor zware metalen wordt beduidend geacht (40-60% voor Pb en 30-70% voor Cd) voor de Noordzee (D' Hondt et al., 1987).

Het doel van deze studie is de bepaling van de atmosferische depositie van Cd, Cu, Pb en Zn in de Noordzee, meer bepaald in het Nederlands Continentaal Plat. In eerste instantie dient nagegaan hoe deze depositie experimenteel kan gemeten worden met behulp van bemonsteringen, uitgevoerd met een vliegtuig.

De bemonsteringsstrategie wordt uitgestippeld in functie van de technische mogelijkheden van het vliegtuig, de beschikbare bemonsterings- en analyseapparatuur en de toepasbaarheid van theoretische concepten en modellen voor depositieberekeningen.

1 LITERATUUROVERZICHT

1.1 Depositie - Algemene begrippen

De verwijdering van sporenbestanddelen uit de atmosfeer gebeurt langs twee wegen, afhankelijk van de meteorologische omstandigheden. Bij droge weersomstandigheden worden aerosoldeeltjes verwijderd door "droge depositie". Gedurende periodes van wolkenvorming en neerslag treden processen op die worden samengevat onder de noemer "natte depositie".

Beide processen zijn in wezen verschillend en vragen een eigen strategie qua experimentele bepaling en theoretische beschrijving.

1.2 Droge depositie

1.2.1 Theoretische beschouwingen

De uitval van aerosoldeeltjes onder droge weersomstandigheden gebeurt door drie processen: turbulente diffusie, gravitationele sedimentatie (uitval van deeltjes onder invloed van de zwaartekracht) en impactie (botsing van deeltjes met onregelmatigheden in het depositieoppervlak). De turbulente diffusie zelf is geen oorzaak van depositie, aangezien er een laminaire oppervlaktelaag bestaat waardoor de deeltjes getransporteerd moeten worden aan de hand van processen zoals Brownse diffusie en sedimentatie. Indien we impactie buiten beschouwing laten, kan de droge depositie van deeltjes als volgt beschreven worden (Meszaros, 1981) :

$$D = -k_z \frac{\delta N}{\delta z} + v_s N$$

(diffusie + sedimentatie)

waarbij D het aantal deeltjes of de massa per eenheid van oppervlakte en per eenheid van tijd is die door droge depositie uit de atmosfeer verwijderd wordt, k_z de turbulente diffusiecoëfficiënt, N de deeltjesconcentratie, z de hoogte en v_s de sedimentatiesnelheid. Onder gemiddelde omstandigheden neemt de concentratie aan deeltjes af met de hoogte. Voor kleinere deeltjes is de turbulente diffusie veel belangrijker dan sedimentatie.

De impactie-efficiëntie, gedefinieerd als de verhouding van het volume gas dat geen deeltjes meer bevat tot het totale volume gas dat door de collector werd uitgevaagd, is functie van de parameter Φ die afhankelijk is van verschillende variabelen en kan beschreven worden door de formule van Ranz en Wong (1952):

$$\Phi = \frac{A \rho_p v_h d_p^2}{18 \mu d_c}$$

waarbij A de Stokes-Cunningham correctiefactor is, ρ_p de dichtheid van de deeltjes, v_h de horizontale windsnelheid, d_p de deeltjesdiameter, μ de dynamische viscositeit, en d_c de karakteristieke afmeting van het collectormedium. Aangezien de impactie-efficiëntie ϵ stijgt in functie van Φ is de verwijdering van deeltjes door impactie groter bij hoge windsnelheden, voor grotere deeltjes en kleinere collectorafmetingen. Uit de luchtconcentratie en de impactor-efficiëntie kan de fractie van deeltjes berekend worden die op deze manier uit de atmosfeer verwijderd worden. Deze beschouwingen gelden voor laminaire flow; in het geval van turbulente flow is het impactiefenomeen veel ingewikkelder.

1.2.2 Experimentele metingen van droge depositie.

De droge depositie wordt in praktijk gemeten met horizontale microscoopglasjes of zogenaamde droge uitvalcollectoren, die worden blootgesteld aan de atmosfeer bij droge weersomstandigheden. De resultaten van zulke metingen moeten echter met de nodige argwaan benaderd worden omwille van de verstoring van de laminaire en turbulente flow door de collector zelf. Verder is het niet vanzelfsprekend dat de

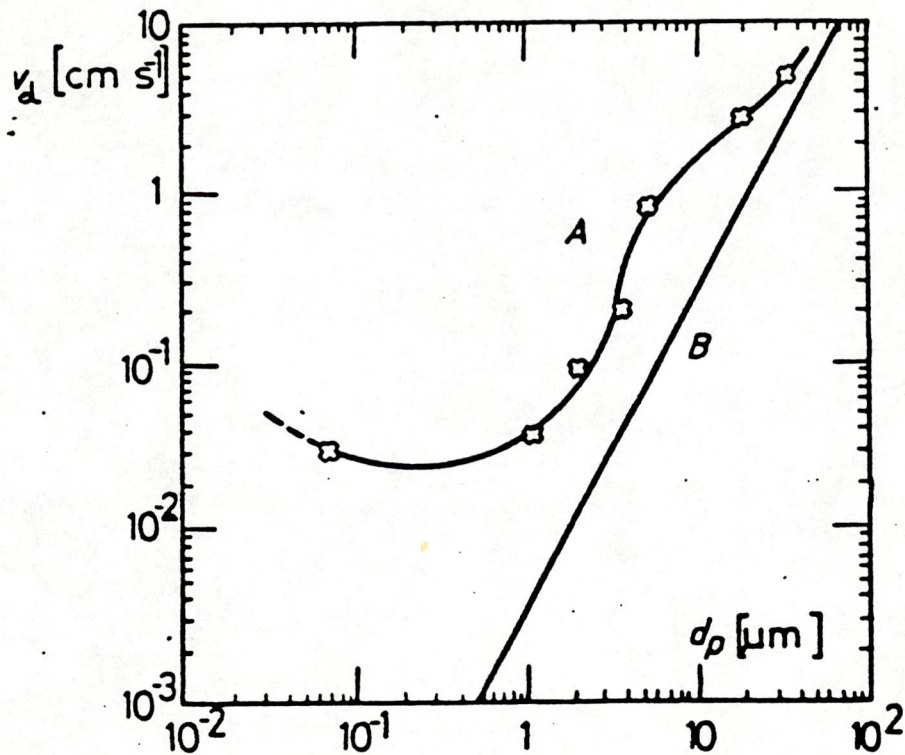
structuur van de laminaire grenslaag boven het collectormedium identiek is aan die boven het natuurlijke depositieoppervlak.

Indien naast de droge depositie ook de concentratie in de lucht wordt gemeten, kan de droge valsnelheid v_d gedefinieerd worden :

$$v_d = \frac{D}{N} \quad (\text{cm/s})$$

waarbij D de droge depositie is en N het aantal deeltjes per volume. v_d is dus eigenlijk een experimenteel bepaalde grootte die de verschillende droge depositiefenomenen (diffusie, sedimentatie en impactie) onder één noemer brengt.

De droge valsnelheid in functie van de diameter van de deeltjes wordt weergegeven in Figuur 1 (Meszaros, 1981).



Figuur 1 : Droge valsnelheid in functie van de deeltjesdiameter.

Curve A refereert naar experimenteel gemeten droge valsnelheden. Curve B stelt de theoretische sedimentatiesnelheid (droge valsnelheid als gevolg van enkel gravitatie) voor. Deze kan berekend worden met de formule van Stokes:

$$v_s = \frac{2 d_p^2 \rho_g g}{9 \mu}$$

waarbij v_s de sedimentatiesnelheid is, d_p de deeltjesdiameter, ρ_g de dichtheid van lucht, g de valversnelling en μ de dynamische viscositeit van lucht. Voor deeltjes groter dan $10 \mu\text{m}$ benadert curve A curve B. Voor deze deeltjes is sedimentatie dus het belangrijkste droge uitvalproces. De afwijking wordt echter significant voor kleinere deeltjes. In dit geval wordt het proces van turbulente diffusie als dominant beschouwd. Er zijn aanwijzingen dat de droge valsnelheid groter wordt voor kleinere deeltjes wanneer Brownse diffusie belangrijk wordt. Vooral de fractie tussen 0.1 en $1 \mu\text{m}$ is van belang in pollutiestudies.

Small (1960) bepaalde aan de hand van totale β -activiteit (die relatief constant blijkt te zijn in functie van de hoogte) de droge valsnelheid voor aerosoldeeltjes : 0.6 cm/s . Metingen van enkel artificiele β -activiteit door Meszaros en Simon (1967) resulteerde in 0.2 cm/s . Rekening houdend met deze grootteorde van droge valsnelheid en een hoogte van verschillende km, tot waar zich nog deeltjes bevinden, komt men tot een residentietijd van enkele maanden voor aerosoldeeltjes. Aangezien de residentietijd voor troposferische aerosolen echter op 3-4 dagen wordt geschat, is het duidelijk dat er ook nog andere processen meespelen in de verwijdering van deeltjes uit de atmosfeer, meer bepaald wolkenvorming en neerslagfenomenen.

Voor zeer kleine deeltjes ($< 0.1 \mu\text{m}$) is ook thermische coagulatie en condensatie van gassen met lage verzadigingsdampdruk een belangrijk verwijderingsmechanisme.

1.2.3 Metingen van droge depositie van Cd, Cu, Pb en Zn
boven de Noordzee

Slechts enkele groepen hebben experimentele metingen uitgevoerd van droge depositie boven de Noordzee. Cambray et al. (1975) gebruikten een papierfilter (Whatman 541) die van regen werd afgeschermd door een 12 cm hoger geplaatst deksel. De collector bevond zich op een hoogte van 1.5 m boven de grond voor de kuststations en 25 m boven de zeespiegel voor het station op een gasplatform. Monsters werden gecollecteerd gedurende 1 maand. De auteurs wijzen er zelf op dat de keuze van het collectiemedium niet te verantwoorden is en dat ze ook geen kennis hebben van de theoretische efficiëntie van hun collector, noch van de eventuele vergelijkbaarheid met het natuurlijke oppervlak, in casu de Noordzee. Anderzijds zijn het de eerste metingen in de richting van de bepaling van droge depositie boven de Noordzee en als dusdanig interessant vergelijkingsmateriaal. Specifieke resultaten zijn opgenomen in Tabel 1.

Locatie Leiston Gresham Collafirth Petten Arran Lerwick Platform Totaal
Element

Cu	<2100	<2600	<16000	<11000	<5300	<7900	<16000	<8000
Pb	4000	5200	4300	9500	5300	5800	13000	5800
Zn	2400	6000	13000	17000	12000	11000	220000	9800

Tabel 1 : Droge depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals
experimenteel gemeten door Cambray et al. (1975).

Opmerkelijk in deze resultaten zijn de hogere waarden voor droge depositie die gevonden worden op het gasplatform in vergelijking met deze van de kuststations. Als mogelijke verklaring wijst men op de aanrijking van de microlaag van het zeeoppervlak en de contaminatie van de monsters door geresuspendeerd zeewater, dat ontstaat uit deze microlaag. Ook contaminatie door het platform zelf kan niet uitgesloten worden. Voor de berekening van de totale gemiddelde droge depositie boven de Noordzee wordt enkel gebruik gemaakt van de gegevens van de kuststations.

Dedeurwaerder et al. (1985) gebruikten een gevasilineerde plexiglazen plaat voor collectie van droge depositie. De bemonstering werd uitgevoerd vanop twee vaste punten op de zee (Westhinder lichtschip, Zuidelijke Bocht en Bassurelle lichtboei, Kanaal) en vanop het oceanografisch schip Mechelen. Voor droge depositiemonsters werd een periode van 12 dagen in acht genomen.

Ook in dit geval wordt er nergens gesproken over collectie-efficiëntie en/of andere karakteristieken van het gebruikte collectormedium. Om de resultaten alsnog te valideren worden ze door de auteurs vergeleken met modelberekeningen. Metingen van concentraties in lucht met een cascadeimpactor levert de distributie van de verschillende elementen in functie van de diameter van de deeltjes. Voor elke diameterklasse van deeltjes wordt een droge valsnelheid berekend met een model van Slinn (1983).

In vergelijking met de berekende waarden valt het op dat men een bijna perfecte overeenkomst vindt tussen de berekeningen en de meetwaarden, indien men enkel de droge depositiemonsters in beschouwing neemt die gecollecteerd werden met een vertikaal geplaatste gevasilineerde plexiglazen plaat. Er wordt een verschil van 1 to 3 % gemeten. Dit is op zich zeer merkwaardig indien men de onvolkomenheden van het model in overweging neemt. Het gaat hier om een vrij beperkte dataset (9 monsters), waarvan gedetailleerde resultaten in Tabel 2 kunnen gevonden worden.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Droge depositie (gemeten, alle monsters)	42	360	3100	1210
Droge depositie (gemeten, verticale monsters)	21	340	2360	610
Droge depositie (berekend uit luchtconcentraties in functie van de deeltjesdiameter m.b.v. het model van Slinn (1983))	21	340	2350	615

Tabel 2 : Droge depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals experimenteel gemeten en theoretische berekend door Dedeurwaerder et al. (1985).

1.2.4 Berekening van droge depositie vanuit luchtconcentraties.

Gezien de praktische moeilijkheden bij het collecteren van droge depositie (keuze van het collectormedium en contaminatie door resuspensie of lokale pollutie), wordt er door een aantal onderzoeksgroepen een alternatieve methode gebruikt. Uitgaande van de luchtconcentraties op zeeniveau en een theoretisch berekende waarde voor de droge valsnelheid wordt de droge depositie berekende als :

$$D = C.v_d$$

waarbij D de droge depositie is, C de concentratie van de beschouwde pollutant in de atmosfeer en v_d de theoretische droge valsnelheid. Deze benaderingsmethode heeft het voordeel dat onderlinge resultaten van verschillende onderzoeksgroepen beter vergelijkbaar zijn. De metingen van luchtconcentraties (in bijna alle gevallen gebaseerd op totale filtraties) zijn beter reproduceerbaar dan rechtstreekse droge depositiemetingen. Verder is vergelijking met modelberekeningen mogelijk aangezien deze in wezen zijn opgebouwd uit een beschrijving van dispersiefenomenen waaruit luchtconcentraties berekend worden waaruit men dan op hun beurt depositie berekent aan de hand van theoretische parameters.

In Tabel 3 worden de luchtconcentraties samengevat zoals gepubliceerd voor de Noordzee door verschillende auteurs. De data van Peirson et al. (1974), Cambay et al. (1975) en Kretzchmar et al. (1979) zijn het resultaat van kuststationmetingen. Aan de hand van pollutierozen berekende Kretzchmar et al. (1979) de achtergrondconcentratie van verschillende metalen voor de Noordzee. Elskens et al. (1981) en Dehairs et al. (1982) publiceerden resultaten van monsters gecollecteerd vanop twee vaste stations op de Noordzee. Ook Elskens et al. (1981) differentieerde de dataset in functie van de windrichting. Hierbij komt duidelijk het verschil tussen mariene en continentale stalen naar voren.

Opvallend is de gelijkenis tussen de resultaten gemeten in Oostende door Kretzchmar et al. (1979) en die van Elskens et al. (1981), waarbij het om monsters gecollecteerd op de Westhinder gaat. Van Aalst et al. (1983)

publiceerde de resultaten van een literatuurstudie. De meest realistische waarden voor de Noordzee liggen waarschijnlijk in de buurt van de laagst opgegeven waarden, aangezien bij de andere metingen lokale invloeden niet kunnen uitgesloten worden.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Peirson et al. 1974				
Leiston	<9	<7	85	124
Lerwick	<5	<2	22	30
Cambray et al. 1975				
Leiston	-	<9	100	93
Gresham	-	<7	100	81
Collafirth	-	<3	24	19
Petten	-	<5	74	58
Arran	-	<4	55	81
Lerwick	-	<6	18	19
Platform	-	<13	93	97
Totaal	-	<6	75	63
Kretzchmar et al. (1979)				
Oostende (gemiddelde)	4.1	13.7	176	182
Oostende (achtergrondconcentratie)	<5	<5	40	40
Elskens et al. (1981)				
Westhinder 1980 (gemiddelde)	-	14	186	176
Westhinder 1980 (mariene sector)	-	8.8	119	46
Westhinder 1980 (continentale sector)	-	16.6	214	235
Dehairs et al. (1982)				
Westhinder 1980-81	2.7	6.5	82.6	86.6
Van Aalst et al. (1983)				
Literatuurstudie	<0.5-2.5	<5-25	20-200	10-100

Tabel 3 : Samenvatting experimenteel gemeten luchtconcentraties (ng/m³)

Tabel 4 geeft de totale droge depositie voor de Noordzee in ton/jaar. De getallen zonder superscript geven de experimenteel gemeten deposities aan. Getallen, aangeduid met *, geven de depositie berekend vanuit de luchtconcentratie en de theoretische droge valsnelheid zoals opgegeven door de auteurs zelf. De overige getallen, aangeduid met +, geven de droge depositie waarbij werd vertrokken van de luchtconcentraties en waarbij de theoretische waarde voor de droge valsnelheid gelijk werd gesteld aan 0.22 cm/sec. (Van Jaarsveld et al., 1986).

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Peirson et al. (1974)				
Leiston	<330+	<250+	4200*	8200*
Lerwick	<180+	<180+	1100*	2000*
Cambray et al. (1975)				
	-	<8000	5800	9800
Krezchmar et al. (1979)				
gemiddelde	150+	500+	6400+	6600+
mariene achtergrond	<180+	<180+	1500+	1500+
Elskens et al. (1981)				
	-	1270*	19700*	11700*
Dehairs et al. (1982)				
	24*	390*	2700*	2200*
Dedeurwaerder et al. (1985)				
gemeten, alle monsters	42	360	3400	1210
gemeten, verticale monsters	21	340	2360	610
berekend	21*	340*	2350*	615*
Van Aalst et al. (1983)				
minimum	8*	<800*	330*	1600*
maximum	400*	4000*	3200*	16000*

Tabel 4 : Samenvatting van droge depositie (ton/jaar) voor de Noordzee: experimenteel gemeten en theoretische berekende deposities.

De experimenteel gemeten luchtconcentraties (Tabel 3) liggen tussen 0.5 en 4.1 ng/m³ voor Cd, 2 en 25 ng/m³ voor Cu, 18 en 214 ng/m³ voor Pb en 19 en 235 ng/m³ voor Zn. In de meeste gevallen blijkt de analytische techniek niet volledig geschikt voor de bepaling van Cd en Cu. Vele waarden liggen beneden de detectielimiet. De extreme waarden liggen ongeveer een factor 10 uit elkaar.

Voor de droge depositie zijn de resultaten over een groter bereik verspreid : 8 tot 400 ton/jaar voor Cd, 180 tot 4000 ton/jaar voor Cu, 330 tot 19700 ton/jaar voor Pb en 610 tot 16000 voor Zn. De grotere variatie kan mogelijk verklaard worden door de moeilijke experimentele bepaling van droge depositie en door het gebruik van verschillende theoretische waarden voor de droge valsnelheid, indien men de droge depositie vanuit luchtconcentraties berekend.

1.3 Natte depositie

1.3.1 Theoretische beschouwingen

De efficiëntie van natte uitval van gassen en deeltjes is te wijten aan de grote valsnelheid van precipitatie-elementen (regendruppels en sneeuwvlokken) ten opzicht van de droge valsnelheden. Er wordt logischerwijs een onderscheid gemaakt tussen processen die zich afspelen in de wolken (rainout) en processen die voorkomen onder het wolkendek (washout).

1.3.1.1 Rainout

Rainout begint zodra wolkenvorming optreedt. Op het moment dat de kritische oververzadiging van aerosoldeeltjes is bereikt, gaan deze fungeren als actieve condensatiekernen. Deze oververzadiging is functie van de fysische en chemische eigenschappen van de deeltjes; deeltjes met een lage kritische oververzadiging zullen het eerst als condensatiekernen actief worden. Door opname van water daalt de oververzadigingsgraad in de wolk. Uit thermodynamische overwegingen

(Meszaros, 1969) blijkt dat wateroplosbare deeltjes beter condensatiekernen zijn dan wateronoplosbare. Verder zijn grotere deeltjes belangrijker in condensatieprocessen. Twomey (1972) suggereert dat de meerderheid van de actieve condensatiekernen bestaan uit ammoniumsulfaat deeltjes met diameters groter dan 0.01 tot 0.05 μm . Dit is ook van belang voor zware metalen, aangezien metingen op individuele aerosoldeeltjes (Bruynseels, 1985) de aanwezigheid van sporen Pb en V in kleinere ammoniumsulfaatdeeltjes aantoonde.

Naast condensatie kan er ook coagulatie optreden tussen inactieve condensatiekernen en druppels. Zowel coagulatie door Brownse diffusie als door turbulente processen dient in acht genomen te worden. Omwille van de menging met de omgeving is de concentratie aan condensatiekernen hoger aan de buitenkant van de wolk. De hoeveelheid particulier materiaal aan de buitenkant van de wolk wordt eveneens verhoogd door de gedeeltelijke verdamping van de druppels.

Het rainoutproces resulteert uiteindelijk in de verwijdering van deeltjes door het uitregenen van de gevormde druppels.

1.3.1.2 Washout processen

Na de wolkenvorming zijn er twee mogelijkheden. Ten eerste kan de wolk gedeeltelijk of geheel verdampen, waardoor de aerosoldeeltjes terug vrijkomen in de atmosfeer. De grootteverdeling en chemische samenstelling van deze deeltjes is verschillend van het oorspronkelijke aerosol omwille van de coagulatieprocessen en de chemische reacties tijdens de wolkenvorming. Na verdamping van de wolk verkrijgt men vooral grotere deeltjes die gemakkelijker verwijderd worden uit de atmosfeer door sedimentatieprocessen (droge depositiefenomenen).

Een tweede evidente mogelijkheid is de verwijdering van de deeltjes door neerslag. Tijdens het uitvallen van de regendruppels worden er deeltjes en gassen opgenomen; dit proces noemt men washout.

De opname van aerosoldeeltjes door vallende regendruppels kan beschreven worden als een impactieproces waarbij het deeltje geïmpacteerd wordt op de regendruppel. In de veronderstelling dat de regendruppels een straal R hebben, z de hoogte is tussen de wolk en het depositieoppervlak en $N(r)$ het aantal deeltjes per volumeenheid met

een straal r en een dichtheid $= 1$, dan is de massa van aerosoldeeltjes die verwijderd wordt door de vallende regendruppel gegeven door :

$$M = R^2 \pi z \int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 N(r) dr$$

De regendruppel zal echter maar een fractie van deze massa $= \epsilon M$ verwijderen, waarbij ϵ de impactie-efficiëntie is. Deze impactie-efficiëntie ligt tussen 0.5 en 0.1 voor deeltjes tussen 5 en 2 μm (Mason, 1957). Hieruit blijkt dat enkel grotere deeltjes efficiënt worden uitgewassen door regendruppels. Uit dit massaverlies, de valsnelheid van de druppels en de concentratie van de druppels kan de massaconcentratie van de aerosolen in functie van de tijd berekend worden :

$$M(t) = M(0) \exp(-Kt)$$

waarbij $M(t)$ de massaconcentratie is na een tijd t na het begin van het verwijderingsproces, $M(0)$ de concentratie in het begin en K de washout coefficient. Dit betekent dat de massaconcentratie exponentieel daalt tijdens neerslagfenomenen.

1.3.2 Experimentele metingen van rainout en washout processen

Om het relatief belang van de verschillende natte depositieprocessen te evalueren dient in principe regenwater en wolkenwater simultaan bemonsterd te worden. Zodoende kan het effect van rainout en washout afzonderlijk gemeten worden.

Petrenchuk en Drozdiva (1966) ontwikkelden een wolkenwatercollector waarmee in verschillende gebieden monsters werden genomen. Over afgezonderde streken bleek het verschil in ionensamenstelling klein te zijn tussen regen- en wolkenwater. Opmerkelijk was de vaststelling die werd gedaan in meer Noordelijke, pollutievrije streken. De concentratie aan Cl^- in wolkenwater bleek hoger te zijn dan deze in regenwater. De Cl/Na verhouding in wolkenwater was groter dan deze in zeewater

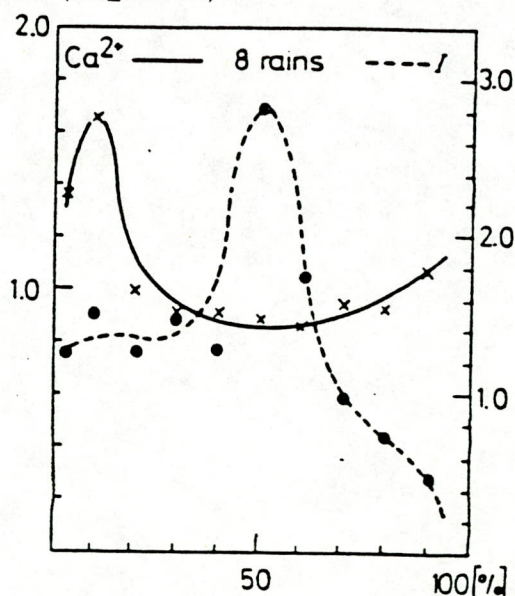
(Cl/Na=1.8), en de Cl/Na verhouding in regenwater was kleiner dan deze in zeewater.

Deze resultaten zijn moeilijk interpreteerbaar. Een mogelijke verklaring ligt in het feit dat de neerslagelementen gevormd werden in de meer verdunde delen van de wolk, meer bepaald uit de grotere druppels. Verder werd ook aangetoond dat wolken met kleinere druppels meer opgelost materiaal bevatten dan wolken met een grotere gemiddelde druppeldiameter.

Fricke (1978) ondernam een analoog onderzoek boven Duitsland en constateerde dat de concentratie aan zware metalen in wolkenwater een factor twee hoger was dan deze in regenwater, in tegenstelling tot zwavelverbindingen.

Georgii (1965) bemonsterde regen- en wolkenwater op vier verschillende hoogten in de Alpen. De hoeveelheid ionen in het laagste station (regenwater) bleek gelijk aan die van het hoogste station (wolkenwater), zodat de conclusie zou kunnen zijn dat washout verwaarloosbaar was in dit geval. Vergelijking van regen- en wolkenwater op eenzelfde hoogte gaf ook in dit geval hogere concentraties voor het wolkenwater.

Een alternatieve methode om natte uitval processen te bestuderen, is de analyse van de regenbui in functie van de tijd. Uit de gevonden concentratiepatronen (Meszaros, 1981) blijkt voorts het heterogene karakter van de wolken (Figuur 2).



Figuur 2: Concentratie aan Ca en neerslagintensiteit in functie van het verloop van de regenbui.

De concentratie aan Ca en de neerslagintensiteit worden uitgedrukt relatief tegenover het gemiddelde. Het verloop van de regenbui wordt procentueel uitgezet.

In de figuur wordt de concentratie aan Ca in regen (volle lijn) en de neerslagintensiteit (gebroken lijn) weergegeven. Het gevonden concentratiepatroon kan als volgt geïnterpreteerd worden. In het begin worden druppels gevormd uit de buitenkant van de wolk. In dit deel is de waterinhoud relatief klein zodat de concentraties hoger zijn. De regendruppels vallen neer in gepollueerde lucht die meestal onverzadigd is met regenwater. Beide condities spelen in het voordeel van hogere concentraties. Grotere, meer verdunde deeltjes vallen sneller en bereiken het depositieoppervlak eerst. Uit het midden van de wolk vallen druppels met een grotere waterinhoud. Verder is de laag onder wolk reeds gedeeltelijk uitgewassen en meer verzadigd aan water; de concentraties dalen bijgevolg. Het einde van de wolk bevat terug meer geconcentreerde druppels die nu echter in een gezuiverde atmosfeer vallen, zodat de concentratie wel stijgt maar niet meer tot het maximum van het begin van de regenbui.

1.3.3 Natte depositiemetingen boven de Noordzee

Omwille van de beperkte theoretische kennis voor beschrijving van washout en rainout processen, wordt in praktijk de "totale" natte depositie gemeten aan de hand van regencollectoren. Slechts enkele onderzoeksgroepen maakten gebruik van "wet-only"-collectoren, die enkel blootgesteld worden aan de atmosfeer tijdens neerslagfenomenen.

Elskens et al. (1981) bemonsterden een aantal individuele regenbuien op zee. De regencollectoren werden enkel tijdens de regenbuien zelf opgesteld zodat het hier inderdaad om wet-only collectoren gaat. De resultaten vindt men in Tabel 5.

Om de totale natte depositie voor de Noordzee te berekenen vermenigvuldigt men de gemiddelde concentratie in regenwater met de gemiddelde totale hoeveelheid neerslag per jaar boven de Noordzee. Hierbij rijst een belangrijk probleem. De totale hoeveelheid neerslag is immers niet nauwkeurig gekend boven de Noordzee. Uit parallelle metingen op het land en vanop de Westhinder kwamen Elskens et al. (1981)

tot de conclusie dat de neerslag op zee beduidend lager is dan op land. De opgegeven waarden schommelen tussen 55 en 70% van de neerslag die aan land wordt gemeten.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Natte depositie voor				
jaarlijkse neerslag= 382 mm (55%)	-	9600	19400	38900
jaarlijkse neerslag= 438 mm (70%)	-	12200	24600	49600

Tabel 5 : Natte depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals berekend door Elskens et al. (1981) uit de gemiddelde concentratie in regenwater en een schatting voor de gemiddelde totale hoeveelheid neerslag boven de Noordzee.

Dehairs et al. (1982) publiceerden de resultaten van de totale dataset van regenmonsters gecollecteerd gedurende 1980-81. Tabel 6 geeft de belangrijkste conclusies.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Concentratie in regenwater ($\mu\text{g/l}$)	3.0	39.5	13.0	193.6
Natte depositie (ton/jaar)	600	7900	2600	38800

Tabel 6 : Gemiddelde concentratie in regenwater ($\mu\text{g/l}$) en natte depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals gemeten en berekend door Dehairs et al. (1982)

Dedeurwaerder et al. (1985) beschouwden dezelfde dataset, maar verfijnden de berekeningsmethode. De schatting van de totale natte depositie vereist de collectie van alle regenmonsters gedurende een jaar. De natte depositie F_w wordt dan gegeven door:

$$F_w = \sum C_i \cdot P_i \quad (1)$$

waarbij C_i de concentratie van de pollutant in een individueel regenbuimonster is en P_i het precipitatievolume van die regenbui. Indien

de concentraties gemeten in regenwater worden uitgezet in functie van het precipitatievolume, bekomt men een hyperblische curve:

$$C = A + B/P \quad (2)$$

waarbij C de concentratie is in regenwater, P het precipitatievolume en A en B fitconstanten van de hyperbolische regressie. Combinatie van twee hoger vernoemde vergelijkingen geeft:

$$F_w = A.N.<P> + B.N \quad (3)$$

waarbij N het aantal regenbuien is en <P> het gemiddelde precipitatievolume. Dedeurwaerder et al. (1985) vergeleken de de resultaten van vergelijking 1 voor de monsters gecollecteerd gedurende 42 dagen met de berekeningen van vergelijking 3. Daarnaast werden de resultaten vergeleken met de klassieke berekeningsmethoden, waarbij de gemiddelde concentratie in regen vermenigvuldigd wordt met de totale hoeveelheid neerslag:

$$F_w = <C>.P \quad (4)$$

Resultaten vindt men in Tabel 7.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Formule				
$F_w = C_i . p_i$	300	3300	1400	19400
$F_w = A.N.<P> + B.N \quad N=176$	810	13200	4900	56800
$F_w = A.N.<P> + B.N \quad N=260$	890	13700	5200	80000
$F_w = <C>.P$	720	9500	3100	46500

Tabel 7 : Natte depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals berekend door Dedeurwaerder et al. (1985), vertrekkende gegevens over alle regenbuien, gecollecteerd gedurende een periode van 42 dagen.

De resultaten in Tabel 7 zijn extrapolaties van gegevens over een periode van 42 dagen naar een totaal jaar. Het aantal dagen met regen op zee werd experimenteel op 176 per jaar bepaald. Ervan uitgaande dat gemiddeld 1.5 regenbuien per regendag voorkomen, komt men tot een totaal aantal regenbuien van 260 per jaar boven de Noordzee. De variatie van N heeft echter weinig invloed op de resultaten. Er blijkt echter wel duidelijk een verschil te zijn tussen de resultaten die werden bekomen met de hyperbolische fitconstanten en de op klassieke manier berekende resultaten. In beide gevallen is men echter nog steeds afhankelijk van een enigszins arbitrair gekozen totale hoeveelheid neerslag boven de Noordzee, die in dit geval op 458 mm per jaar werd gesteld.

1.4 Totale depositiemetingen boven de Noordzee

In praktijk bestaan de meeste onderzoeksprojecten die gericht zijn op bepaling van depositie van zware metalen boven de Noordzee vooral uit metingen van concentraties in lucht en collectie van totale depositie met behulp van regencollectoren die continu worden blootgesteld aan de atmosfeer. Hierbij dient opnieuw opgemerkt te worden dat de metingen van totale depositie met regencollectoren geen rekening houdt met de vergelijkbaarheid van de collector en het natuurlijke oppervlak wat betreft de droge depositie. Verder blijft er steeds het probleem van de contaminatie door zeewater indien men op zee metingen uitvoert, en van lokale contaminatie indien de metingen in kuststations gebeuren.

Niettemin zijn de resultaten interessant omdat ze nu eenmaal het enige experimentele materiaal uitmaken. Verder kunnen ze als vergelijkingspunt (met de nodige voorzorgen) dienen voor modelberekeningen.

In Tabel 8 vindt men de resultaten van verschillende auteurs wat betreft de metingen van totale depositie door middel van continu opgestelde regenwatercollectoren. Onderling verschillen de gegevens een factor 9 voor Cd, een factor 8 voor Cu, een factor 4 voor Pb en een factor 12 voor Zn. Alle resultaten vallen in principe dus binnen een grootteorde. Doch men dient rekening te houden met het feit dat ze allemaal gebaseerd zijn op gelijkaardige metingen, zodat de reproduceerbaarheid van deze getallen in wezen niets zegt over de

accuraatheid ervan.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Cambray et al. (1975)	-	6900	8100	38000
Elskens et al. (1982)	-	3700	11000	21000
Dehairs et al. (1982)	620	8300	5300	41000
Dedeuerwaerder et al. (1984)	910	14000	7500	82000
Van Aalst et al. (1983)				
minimum	110	1400	3600	7200
maximum	430	14000	13000	58000

Tabel 8 : Totale depositie (ton/jaar) voor de Noordzee, zoals experimenteel gemeten door verschillende auteurs.

De totale depositie voor de Noordzee, zoals gerapporteerd door de verschillende onderzoeksgroepen, schommelt tussen 110 en 910 ton/jaar voor Cd, tussen 1400 en 14000 ton/jaar voor Cu, tussen 3600 en 13000 ton/jaar voor Pb en tussen 7200 en 82000 ton/jaar voor Zn.

Ook hier dient opgemerkt dat omwille van mogelijke lokale contaminatie bij de bemonstering de laagste waarden de meest waarschijnlijke zijn.

1.5 Modelberekeningen

Een totaal andere benadering voor de bepaling van de depositie van Cd, Cu, Pb en Zn in de Noordzee is deze gevolgd door Krell et al. (1988) en Van Jaarsveld et al. (1986). Beide maken gebruik van de emissiegegevens van Pacyna (1985) en een driedimensioneel transportmodel om samen met theoretische waarden voor droge depositiesnelheden en washoutfactoren de totale depositie van deze metalen te berekenen.

Het model ontwikkeld door het Van Jaarsveld et al. (1986) is een long-range versie van het Gaussiaanse pluimmodel. De dispersie voor polluenten wordt berekend voor 12 windrichtingen en 6 atmosferische stabiliteitsklassen. De meteorologische parameters worden gehaald uit metingen in Nederland tussen 1977 en 1985. Het gaat hier om windsnelheid, wrijvingsnelheid, menglaaghoogte en neerslagstatistiek. Bij de berekeningen wordt de stabiliteit van de menglaaghoogte als gegeven verondersteld. Verder gaat men er vanuit dat droge en natte depositie over de gehele pluim plaatsgrijpen. Aan de grond veronderstelt men een additionele gradient veroorzaakt door de depositie van de polluenten.

Het transport van de polluenten wordt beschreven voor een drielaagige atmosfeer. Een eerste laag van 50 m bevat een concentratiegradient door droge depositieverschijnselen. In een tweede laag van homogene menging grijpt er washout plaats. In de derde en hoogste laag gebeurt de verwijdering van deeltjes alleen door rainout. Transport van deeltjes naar deze laag kan enkel door wijziging van de hoogte van de menglaag.

De berekeningen worden uitgevoerd voor vijf klassen van deeltjes. De droge valsnelheid voor deze deeltjes wordt berekend aan de hand van een empirisch model van Hodgson (Sehmel, 1980). De totale droge valsnelheid bedraagt 0.22 cm/s. Deze beginwaarde daalt tot 0.12 cm/s omdat de grootste deeltjes het vlugst uit de atmosfeer worden verwijderd. Ook de washoutfactor wordt theoretisch berekend met het model van Slinn (1983). De gebruikte waarde is 150000.

De emissiegegevens worden ontleend aan het werk van Pacyna (1985). Verschillende correcties worden aangebracht gebaseerd op meer recentere literatuur. De spatiale distributie van SO₂ dient als aanwijzing voor de verspreiding van de industriële activiteit.

De variatie van de verschillende depositieparameters (droge valsnelheid en washoutfactor) in dit model hebben weinig invloed op de uiteindelijke resultaten.

Tabel 9 geeft de belangrijkste resultaten. De luchtconcentraties zijn in vergelijking met Tabel 3 (experimenteel gemeten luchtconcentraties) duidelijk lager. Dit kan verklaard worden door eventuele lokale invloeden op de in kuststations gemeten luchtconcentraties. De verschillen met de experimenteel gemeten totale deposities zijn echter nog groter. Dit zou eventueel te wijten kunnen zijn aan de gebruikte parameters in het model. Variatie van deze parameters leidt echter niet tot sterk afwijkende resultaten, zodat dit geen juiste verklaring kan zijn.

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Luchtconcentraties (ng/m ³)				
modelberekeningen, range	0.07-0.66	0.6-6.3	10-99	6-48
modelberekeningen, gemiddelde	0.21	1.9	33	17
experimenteel gemeten (Tabel 3)	<0.5-4.1	<2-25	18-214	10-235
Totale depositie (ton/jaar)				
modelberekeningen	14	130	2600	1200
experimenteel gemeten, minimum	110	1400	3600	7200
(Tabel 8) maximum	910	14000	13000	82000

Tabel 9 : Luchtconcentraties en droge depositie uit modelberekeningen van Van Jaarsveld et al., 1986.
Vergelijking met experimentele waarden.

De nauwkeurigheid van dit theoretisch model is sterk afhankelijk van de emissiegegevens waarvan het uitgaat. Verder baseert men zich voor de berekening van depositieparameters op gegevens over groottedistributies van deeltjes zoals die aan land werden gemeten. Ook de modellen gebruikt voor de berekening van deze parameters hebben een beperkte nauwkeurigheid.

Een tweede model ontwikkeld door Krell et al. (1988) is analoog opgesteld. De emissiegegevens worden eveneens uit het werk van Pacyna (1985) gehaald. Hoewel deze gegevens betrekking hebben op de industrie van 1980, wordt er verondersteld dat ze ook nog van toepassing zijn voor 1984 en 1985, waar de berekeningen op gebaseerd zijn. De meteorologische gegevens komen van het ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecast te Reading, UK) en het NWI (Noors Weerkundig Instituut).

De dispersie van de pollutanten wordt gesimuleerd door vrijstelling van een groot aantal deeltjes uit een specifieke bron. Gedurende de trajectorieberekening voor deze deeltjes worden turbulente fluctuaties en verwijderingsmechanismen random gegenereerd. De horizontale windfluctuaties beschrijft men met een normaal verdeling. De verticale distributie van de deeltjes wordt verkregen door oplossing van een een-dimensionele diffusievergelijking met gedeeltelijke reflectie aan het depositieoppervlak.

Depositieparameters worden eveneens uit theoretische modellen gehaald (0.2 cm/s voor de droge depositiesnelheid en 300000 tot 500000 voor de washoutfactor).

De concentratie in de lucht wordt berekend aan de hand van het aantal deeltjes dat in een 100 m dikke laag overblijft na depositie. Chemische reacties, sedimentatie en veranderingen in de grootte-distributies worden verwaarloosd. Verder worden enkel de deeltjes tussen 0.2 en 1 μm in rekening gebracht.

Ook hier blijken de resultaten (Tabel 10) van het model vrij onafhankelijk te zijn van de keuze van de waarde voor de depositieparameters.

Element	Cd	Pb
Model Krell et al. (1988)	14	1531
Model Van Jaarsveld et al. (1986)	14	2600
Experimenteel (Tabel 8)	110-910	3600-13000

Tabel 10 : Totale depositie (ton/jaar) voor de Noordzee berekend door Krell et al. (1988) in vergelijking met modelberekeningen van Van Jaarsveld et al. (1986) en experimentele waarden.

Validatie van het model is tot op heden vrij moeilijk, wegens de kleine hoeveelheid beschikbare gegevens. Een vergelijking werd gemaakt tussen verschillende meetpunten op land en de resultaten voor een grid-element (100 op 150 km) waar het meetpunt zich bevindt. Daaruit blijkt dat de niet altijd een goede overeenkomst wordt genoteerd.

Opvallend is dat voor de berekeningen van de totale depositie voor de Noordzee, de resultaten zeer goed overeenkomen voor Cd in vergelijking met het model van Van Jaarsveld et al. (1986).

De nauwkeurigheid van dit model is afhankelijk van dezelfde veronderstellingen als het model van Van Jaarsveld et al. (1986). Beide vertrekken immers van de emissiegegevens van Pacyna (1985) en gebruiken theoretische concepten voor de bepaling van depositieparameters.

Duidelijk is dat beide modellen veel meer experimentele metingen vereisen voor de validatie ervan.

1.6 Vergelijking van droge en natte depositie.

De meeste onderzoeksgroepen bepaalden naast droge depositie (experimenteel gemeten of berekend vanuit de luchtconcentraties) ook de totale depositie. De verhouding van deze twee geeft één idee over het relatief belang van droge ten opzichte van natte depositie. De resultaten van de verschillende auteurs zijn samengevat in Tabel 11.

De in Tabel 11 vermelde getallen werden berekend door de experimenteel gemeten droge depositie te delen door de experimenteel gemeten totale depositie. Indien geen experimentele droge deposities opgegeven werden, werd gebruik gemaakt van de luchtconcentraties en de theoretische waarde voor de droge valsnelheid, opgegeven door de auteurs.

Het relatief belang van droge depositie wordt geschat tussen 2 en 93% voor Cd, tussen 2 en 54% voor Cu, tussen 9 en 71% voor Pb en tussen 5 en 53% voor Zn.

Deze zeer grote variatie is voor een belangrijk deel te wijten aan de onnauwkeurige bepaling van droge depositie

Element	Cd	Cu	Pb	Zn
Cambray et al. 1975	-	-	0.71	0.26
Elskens et al. 1981	-	0.34	0.56	0.53
Dehairs et al. 1982	0.038	0.047	0.51	0.054
Dedeurwaerder et al. 1985	0.023	0.024	0.31	0.074
Van Aalst et al. 1983				
minimum	0.073	-	0.092	0.22
maximum	0.93	0.40	0.25	0.28
Van Jaarsveld et al. 1986	0.57	0.54	0.46	0.51

Tabel 11. Verhouding van droge op totale depositie voor de Noordzee, berekende uit experimenteel gemeten of theoretische berekende droge en totale depositie, zoals gerapporteerd door de verschillende auteurs.

1.7 Samenvatting.

Depositieverschijnselen worden onderverdeeld in droge en natte depositieprocessen naargelang de meteorologische omstandigheden onder dewelke de verschillende processen zich afspelen. Droge depositie van aerosoldeeltjes gebeurt door turbulente diffusie, sedimentatie en impactie. Voor natte depositie kan een onderscheid gemaakt worden tussen washout en rainout.

Experimentele metingen van droge depositie zijn praktisch moeilijk realiseerbaar omwille van de fundamentele verschillen tussen artificiele depositiecollectoren en het natuurlijke depositie-oppervlak. De meeste onderzoeksgroepen trachten de droge depositie te berekenen vanuit experimenteel gemeten luchtconcentraties en theoretische waarden voor de droge valsnelheid.

De gerapporteerde droge depositie voor de Noordzee schommelt tussen 8 en 400 ton/jaar voor Cd, tussen 180 en 4000 ton/jaar voor Cu, tussen 330 en 3200 ton/jaar voor Pb en tussen 610 en 16000 ton/jaar voor Zn.

De meest realistische waarden worden eerder langs de lage kant verwacht, gezien de mogelijke lokale invloeden bij de bemonsteringen.

Natte depositie is in principe nauwkeuriger te meten dan droge depositie, indien men gebruik maakt van wet-only collectoren. Slechts zeer weinig experimenten werden in die zin uitgevoerd boven de Noordzee.

De meeste onderzoeksgroepen bepalen de totale depositie door gebruik te maken van regencollectoren die permanent worden opgesteld. De in de literatuur vermeld waarden voor totale depositie schommelen tussen 110 en 910 ton/jaar voor Cd, tussen 1400 en 14000 ton/jaar voor Cu, tussen 3600 en 13000 ton/jaar voor Pb en tussen 7200 en 82000 ton/jaar voor Zn. Ook hier dient opgemerkt dat de meest waarschijnlijke waarden de laagste zijn.

Omwille van de experimentele moeilijkheden bij de bepaling depositie, zowel droge als natte, trachten een aantal auteurs de depositie op volledig theoretische manier te berekenen. Vertrekkende van emissiegegevens en een driedimensioneel dispersiemodel wordt de concentratie van de pollutanten boven de Noordzee berekend. Met behulp van theoretische waarden voor de depositieparameters wordt dan de depositie berekend. Opvallend in de resultaten is de lagere waarden die worden genoteerd; de totale depositie voor de Noordzee wordt geschat op 14 ton/jaar voor Cd, 130 ton/jaar voor Cu, 1531 tot 2600 ton/jaar voor Pb en 1200 ton/jaar voor Zn.

2 BEMONSTERINGSSTRATEGIE

De bemonstering van pollutanten zoals Cd, Cu, Pb en Zn in de atmosfeer boven de Noordzee wordt gepland in functie van de technische mogelijkheden van het vliegtuig, de analytische methoden die beschikbaar zijn voor de bepaling van de verschillende componenten, de bemonsteringsapparatuur, de meteorologische informatie die kan verkregen worden voor, tijdens en na de vluchten en de toepasbaarheid van theoretische modellen en berekeningsmethoden op de gemeten parameters.

2.1 Berekening van depositie

2.1.1 Droge depositie

Welke monsters men waar collecteert, is afhankelijk van de berekeningen die men achteraf kan uitvoeren op de gemeten resultaten. Zoals beschreven in deel 1 is de rechtstreekse meting van depositie in principe zeer moeilijk realiseerbaar omwille van de problemen bij de keuze van een reeel collectiemedium. Daarbij komt nog de mogelijke contaminatie van de monsters door resuspeniemaeriaal.

Men dient bijgevolg zijn toevlucht te nemen tot een methode die vanuit de gemeten luchtconcentraties de droge depositie tracht te berekenen. De experimentele parameters van waaruit wordt vertrokken zijn enerzijds de totale concentratie van een bepaalde pollutant in de atmosfeer, en anderzijds de verdeling ervan in functie van de diameter van de deeltjes. De droge depositieflux wordt dan gegeven door:

$$\text{Droge depositie} = \Sigma (C_i \cdot v_{di})$$

waarbij C_i de concentratie is voor een bepaalde diameterklasse en v_{di} de droge valsnelheid voor die klasse. De nauwkeurigheid van de berekeningen wordt verhoogd door meerdere diameterklassen in rekening te brengen; dit wordt bepaald door de constructie van de cascade-impactor waarmee de monsters gecollecteerd worden.

Het gebruik van een vliegtuig voor de bemonstering heeft het evidente voordeel dat men concentraties op verschillende hoogten kan gaan meten, zodat de experimentele waarden voor C_i betrouwbaarder zijn in vergelijking met metingen die vanop het zeeniveau zouden uitgevoerd worden.

Naast deze experimentele gegevens, heeft men theoretische waarden nodig voor de valsnelheden in functie van de diameter. Deze kunnen berekend worden volgens verschillende modellen : het model van Hodgson (Schmel, 1980) en het model van Slinn (1983). De nauwkeurigheid van de droge valsnelheden is logischerwijs sterk afhankelijk van het gebruikte model en de daarin vooropgestelde benaderingen.

De interactie met bestaande modellen situeert zich op twee niveaus. Enerzijds wordt er in deze modellen eveneens gebruik gemaakt van theoretisch berekende waarden voor de droge valsnelheid, zodat de resultaten ervan rechtstreeks kunnen vergeleken worden met de resultaten uit experimentele vliegtuigmetingen. Anderzijds kunnen veronderstellingen die in de modelberekeningen worden aangenomen op het niveau van de verdeling van de pollutanten over de verschillende diameterklassen gevalideerd worden.

Een tweede berekeningsmethode is gebaseerd op de combinatie van concentratiemetingen en meteorologische parameters. Hierbij wordt de horizontale flux bepaald uit de gemeten concentratie, de horizontale windsnelheid en de hoek die gemaakt wordt tussen de vliegrichting en de wind. Het verschil tussen twee fluxen op een bepaalde afstand geeft de hoeveelheid vertikaal getransporteerd materiaal, en bijgevolg ook de depositie indien men ervan uitgaat dat het verschil in deeltjes naar beneden toe wordt verwijderd.

2.1.2 Natte depositie

Ook voor natte depositie is gebleken dat rechtstreekse experimentele bepalingen ervan boven zee onderhevig zijn aan een aantal moeilijkheden. De heterogeniteit van wolken laat vrijwel geen nauwkeurige bepaling toe van het rainout proces, zoals hoger beschreven.

Metingen van natte depositie boven het zeeoppervlak is net zoals bij droge depositie mogelijk gecontamineerd door geresuspendeerd zeewater. De collectoren zelf zijn echter van een duidelijk betere kwaliteit dan droge uitvalcollectoren.

Voor de berekening van natte depositie wordt eveneens uitgegaan van de experimenteel gemeten luchtconcentraties. De gebruikte werkwijze werd reeds hoger beschreven. Men veronderstelt een lineair verband tussen de concentratie in lucht en de concentratie in gecollecteerde regen. Dit verband wordt gegeven door de washoutfactor. Hier geldt eveneens het voordeel van de vliegtuigmetingen op verschillende hoogte dat leidt tot een nauwkeuriger beeld van concentraties. De natte flux wordt dan gegeven door :

$$F_w = \frac{C.W.P}{\rho_g}$$

waarbij C de gemeten luchtconcentratie is, W de washoutfactor, P de gemiddelde neerslaghoeveelheid, en ρ_g de dichtheid van lucht. De totale jaarlijkse hoeveelheid van neerslag is slecht gekend boven de Noordzee omwille van de experimentele moeilijkheden bij de meting ervan. Voor deze parameter kan bijgevolg slechts een ruwe schatting gemaakt worden.

De veronderstelling van een lineair verband tussen de concentraties gemeten in lucht en deze in regen is niet bewezen. Doch, uit experimenten aan land is gebleken dat deze washoutfactoren veel minder variëren dan de concentraties in gecollecteerde regen.

Verder wordt er geen rekening gehouden met een eventuele diameterafhankelijkheid van de washoutfactor. Hierover zijn slechts zeer weinig gegevens beschikbaar. Metingen boven pollutiegebieden en mariene gebieden in de buurt van continenten (Cawse, 1974; Gatz, 1975; Duce et al., 1979, Scott, 1981) duiden op een verband tussen de diameter van de deeltjes en de washoutfactoren. Metingen over afgelegen mariene gebieden geven een ander beeld waarbij de washoutfactor onafhankelijk is van de deeltjesdiameter. Dit kan verklaard worden door het feit dat in afgelegen gebieden alle deeltjes als condensatiekernen worden opgebruikt, in tegenstelling tot gepollueerde gebieden.

Aangezien de theoretische berekening van washoutfactoren in functie van verschillende parameters zoals de druppelgrootte van de neerslag, de diameter van de deeltjes e.a. verre van uitgewerkt is, lijkt de meest aangewezen manier van werken gebruik te maken van in de literatuur vermelde waarden voor W, hoe onnauwkeurig deze ook mogen zijn. Dit heeft alvast het voordeel dat uitgevoerde berekeningen rechtstreeks kunnen vergeleken worden met theoretische modelberekeningen die van dezelfde washoutfactoren gebruikt worden.

2.1.3 Resuspensieverschijnselen

Er werd reeds herhaaldelijk op gewezen dat atmosferische monsters die gecollecteerd worden boven zee mogelijk gecontamineerd worden door geresuspendeerd zeewater. Dit heeft tot gevolg dat experimentele metingen van depositie feitelijk resulteren in een schatting van de som van depositie en resuspensie. Het eventueel belang van deze resuspensie kan geëvalueerd worden door bulkanalysemethoden en microanalytische technieken. Enerzijds kan men uit impactormetingen afleiden welke fractie van een pollutant geassocieerd wordt met zeezoutdeeltjes, afkomstig van de bovenste microlaag van de zee. Anderzijds kan met elektronenmicroscopische technieken kijken naar de individuele deeltjes zelf, en aan de hand van X-stralen spectra meten in hoeverre de pollutanten geassocieerd worden met de zeezoutdeeltjes.

2.2 Bemonsteringsapparatuur.

Rekening houdend met de berekeningsmethoden die gevolgd worden, dienen er monsters gecollecteerd te worden, waarbij zowel de totale concentratie als de verdeling in functie van de diameter kan gemeten worden. Er wordt bijgevolg geopteerd voor een dubbele monsternamen met een Teflonfilter en een cascadeimpactor. De Teflonfilter dient bemonsterd te worden bij een maximaal debiet (afhankelijk van de technische mogelijkheden van het gebruikte vliegtuig). Teflonfilters genieten de voorkeur omdat ze zeer dun zijn (lage detectielimieten),

vrij lage blanco's hebben voor zware metalen en een zeer groot debiet kunnen bemonsteren. Als cascade-impactor wordt de voorkeur gegeven aan de Berner lage druk impactor (LPI/0.06/30) omwille van zijn hoog debiet (30 l/min), de 9 verschillende diameterklassen die kunnen bemonsterd worden (16, 8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.06 μm), de reeds bewezen deugdelijkheid (Burki, 1987), en de mogelijkheid voor elektronenmicroscopische analyse indien gebruik wordt gemaakt van Nuclepore polycarbonaatmembranen.

De filter en de impactor worden gekoppeld aan pompen, die in functie van de stroomvoorziening gekozen worden. In het geval van het Martinair vliegtuig wordt de Teflonfilter gekoppeld aan een 250 Watt pomp met een startvermogen van 1300 Watt. Het nominaal debiet van deze pomp bedraagt 8 m³/h. Aangezien voor de impactor een debiet van minimaal 12 m³/h bij een onderdruk van 0.85 bar noodzakelijk is, en de beperking van de stroom (40 A continu, 70 A startstroom bij 28 V) geen zwaardere pompen toelaat, wordt de impactor gekoppeld aan twee parallelle pompen van 250 Watt, 1300 Watt startvermogen. Deze dienden afzonderlijk opgestart te worden zodat de startstroom beperkt blijft.

Indien men de bemonsteringsapparatuur in het Geosensvliegtuig plaatst, kan de impactor aangesloten worden op een gelijkstroompomp die gevoed wordt door een 90 A generator (28 V). De pomp voor de Teflonfilter wordt vervangen door een systeem van 4 Venturi's achter de propellers. Zodoende haalt men een relatief hoog debiet zonder stroomverbruik. Debietmetingen worden in beide vliegtuigen uitgevoerd door mass flow meters.

De bemonstering gebeurt bij een snelheid van 270 km/h. Deze is relatief groot ten opzichte van de lineaire snelheid in de filter en de impactor, zodat zonder voorzorgsmaatregelen de grootteverdeling van het aerosol niet evenredig wordt bemonsterd (Figuur 3). Dit wordt vermeden door gebruik te maken van een isokinetische inlaat.

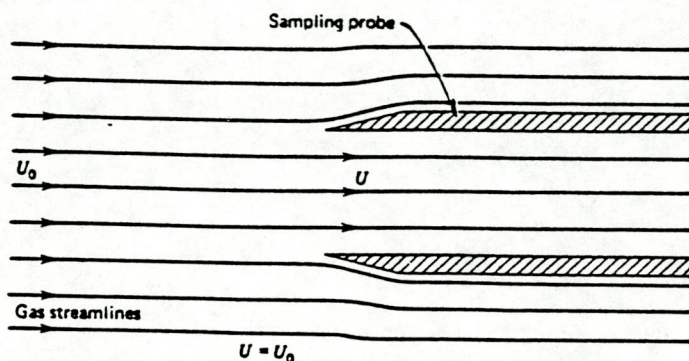
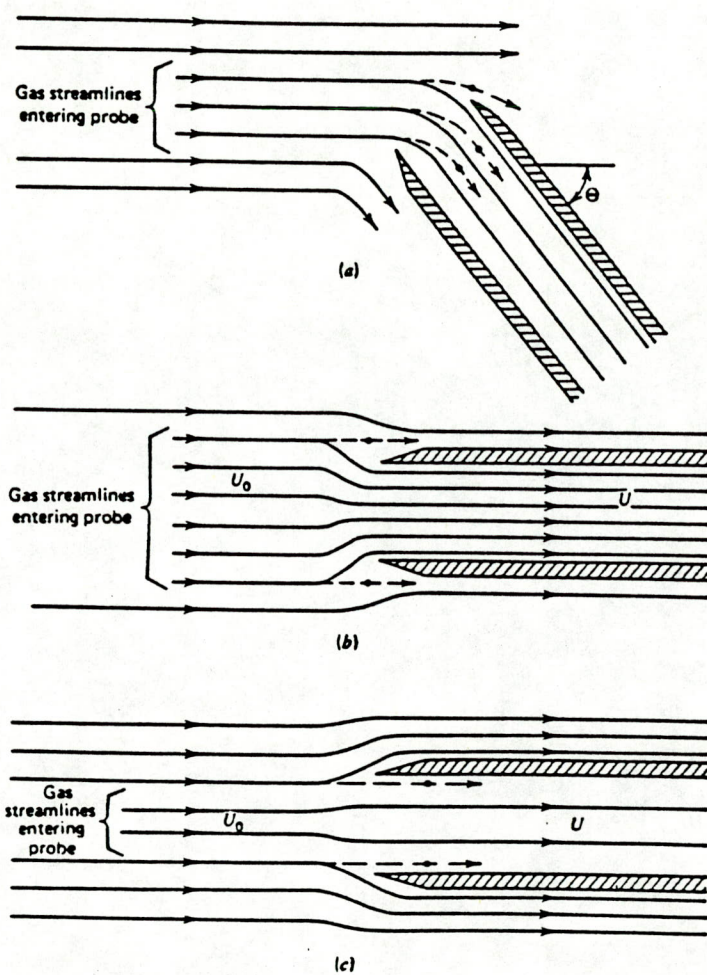


Figure 10.1 Isokinetic sampling.



Anisokinetic sampling. (a) Misalignment, $\theta \neq 0$. (b) $U > U_0$. (c) $U < U_0$.

Figuur 3 : Isokinetische bemonstering van aerosoldeeltjes.

2.3 Analytische technieken

De Teflonfilters worden in de eerste plaats met XRF (X-stralen fluorescentie) geanalyseerd om een algemeen beeld te verkrijgen van de chemische (elementaire) samenstelling van het monster. Volgende elementen kunnen in principe bepaald worden met XRF: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, en Pb. Verder worden deze filters geanalyseerd met DPASV (Differentiele puls anode stripping voltammetrie). Met deze techniek kunnen Cd, Cu, Pb en Zn in een analyse bepaald worden. De lage detectielimieten van deze techniek moeten het mogelijk maken een redelijke tijdsresolutie (een half uur) te halen tijdens de vluchten.

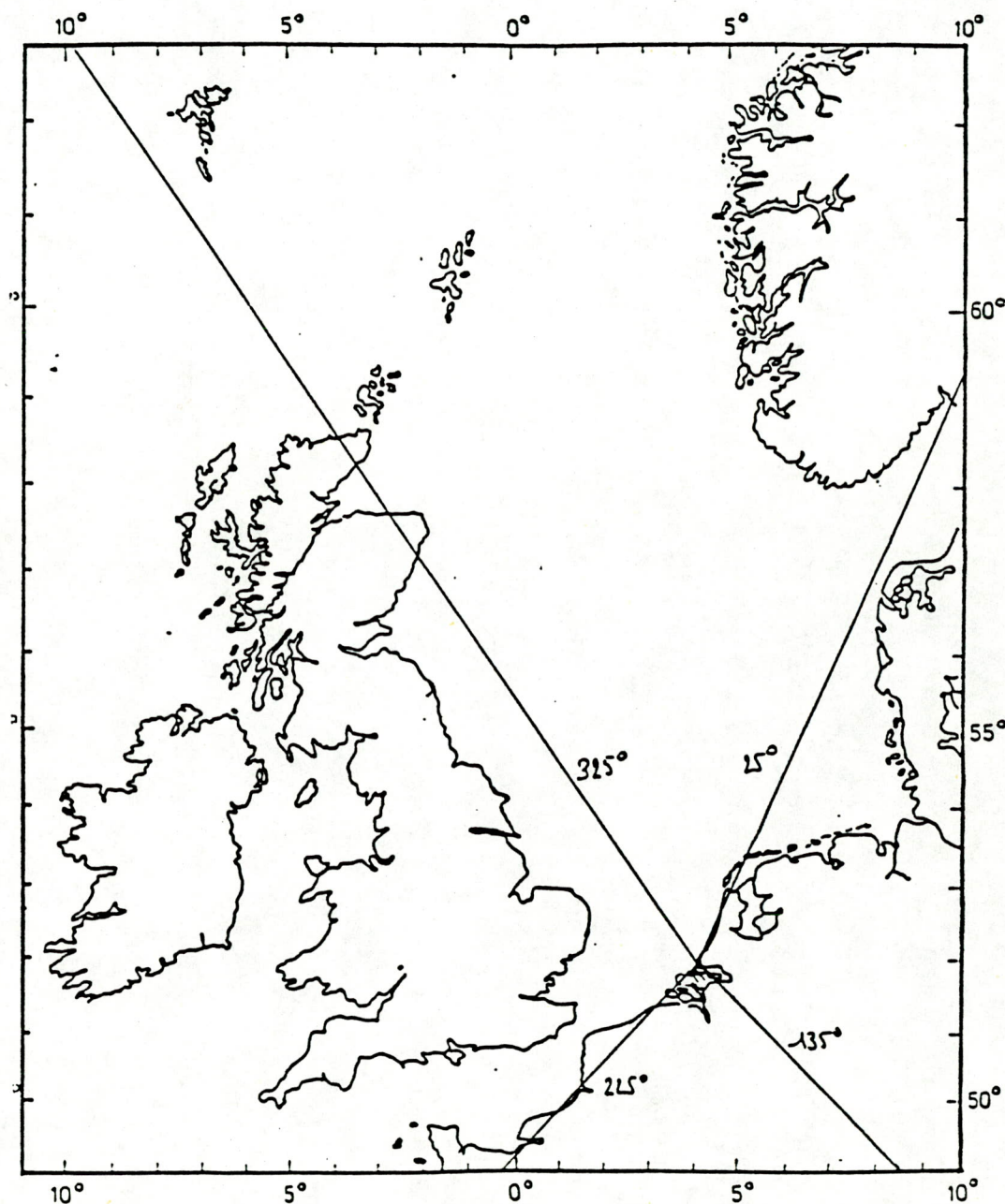
De impactormonsters worden eveneens met DPASV geanalyseerd. Door gebruik te maken van polycarbonaatfolies op aluminium draagvlakken, wordt analyse met electronenmicroprobe ook mogelijk. Deze analyses geven ons naast chemische informatie over individuele deeltjes, ook morfologische informatie, zoals de diameter. Resuspensieverschijnselen kunnen met deze techniek onderzocht worden, vermits men kan nagaan over welke deeltjes de verschillende elementen verdeeld zijn, wat een aanduiding is voor hun oorsprong.

2.4 Meteorologische informatie

De vluchten gebeuren dwars op de windrichting. Informatie over die windrichting is dus zeer belangrijk. Driedimensionele backtrajectories kunnen berekend worden door het KNMI te Bilthoven. Deze zijn noodzakelijk om de juist oorsprong van de bemonsterde luchtmassa's te achterhalen.

De bronnen van Cd, Cu, Pb en Zn zijn verspreid over heel Europa, maar niet op een homogene manier (Pacyna, 1985). Verschillende meteorologische omstandigheden hebben dus ook een verschillende aanvoer van pollutanten tot gevolg. De ideale bemonsteringsstrategie is er een die op een statistisch verantwoorde manier monsters collecteert tijdens al die verschillende omstandigheden. Wegens de reele beperking van het aantal mogelijke bemonsteringsvluchten, wordt er geopteerd om te

bemonsteren tijdens specifieke meteorologische omstandigheden, meer bepaald wat betreft de windrichting. Indien het bemonsteringsgebied beperkt wordt tot het Nederlands continentaal plat, is het aangewezen om verschillende sectoren in acht te nemen (Figuur 4):



Figuur 4 : Indeling in windsectoren van het bemonsteringsgebied.

Een eerste sector is die met N-NW luchtstromingen (windrichting tussen 325° en 25°). Monsters genomen tijdens deze sector zullen hoogstwaarschijnlijk de laagste concentraties vertonen. Een tweede sector bevat de windrichtingen tussen 225° en 325°. Dit is meteorologisch gezien de belangrijkste windsector. Ook op gebied van pollutie inbreng is deze sector belangrijk, vooral wat betreft pollutie afkomstig van de Britse Eilanden. De derde sector loopt van 25° tot 135° waarin luchtmassa's afkomstig van de grote industriegebieden in het oosten liggen. De vierde sector loopt van 135° tot 225°. In deze windsector speelt de industrie in het zuiden een belangrijke rol voor pollutietoever. De laatste twee sectoren bevatten de luchtstromingen van meer continentale oorsprong. Hier worden de hoogste concentraties verwacht. Een evenredige verdeling tussen deze vier sectoren wordt nagestreefd tijdens de bemonstering. De uiteindelijke extrapolaties van de berekeningen naar een gemiddelde waarde toe moeten dan rekening houden met het relatief belang van de verschillende windrichtingen boven de Noordzee.

De hoogte van de menglaag is een belangrijke parameter in die zin, dat deze de grens aangeeft van homogene menging van pollutanten. In deze laag spelen zich dus de depositieverschijnselen af. Gegevens hierover kunnen op voorhand geschat worden door het KNMI, doch het Geosens vliegtuig beschikt over deze informatie ook tijdens de vluchten.

2.5 Coördinatie met andere onderzoeksprogramma's

Het Instituut voor Hygiene en Epidemiologie (Belgie) voert dagelijkse bemonsteringen uit van aerosolen op twee plaatsen aan de Belgische kust. In deze monsters worden o.a. zware metalen bepaald. de resultaten van deze analyses zijn ter beschikking vanaf 3 weken na de monsternamen (Thiessen et al., 1985).

In de loop van 1988 zal met het Belgisch oceanografisch schip nog gedurende een 40 tal dagen een aantal luchtmonsters gecollecteerd worden over de gehele Noordzee. Deze worden later aan de U.I.A. geanalyseerd met XRF, DPASV, IC, EPXMA en LAMMA. De resultaten hiervan kunnen een uitstekende basis vormen voor een vergelijking tussen metingen op zeeniveau en metingen op verschillende hoogten met een vliegtuig.

Een Brits oceanografisch schip zal elke maand van 1988 gedurende 16 dagen regen- en luchtmonsters collecteren boven de Noordzee. Samenwerking met verschillende mensen uit dit onderzoeksproject is zeer goed mogelijk.

2.6 Keuze van het vliegtuig

De verschillende voor- en nadelen van de twee beschikbare vliegtuigen worden hierna samengevat:

	Martinair	Geosens
isokinetische inlaat	niet aanwezig	aanwezig
parallele bemonsteringen	mogelijk	mogelijk
pompen	3x 250 Watt, 115 V AC	gelijkstroom voor impactor, Venturi voor filter
debietmeting	mass flow	mass flow
meteo (menglaag)	neen	ja
bulkparameters	neen	SO ₂ , NO _x , real time
extra mogelijkheden	zelf te voorzien	LAMMA impactor, aerosol spectro- meter.

Op zuiver wetenschappelijke basis geniet het Geosens vliegtuig de voorkeur boven het Martinair vliegtuig omwille van de vluigere beschikbaarheid van operationele apparatuur, de additionele meteorologische gegevens en bulkparameters die worden gemeten en de

eventuele extra mogelijkheden voor uitgebreider onderzoek.

Na aankoop en uittesten van alle apparatuur in het laboratorium, kan een eerste testvlucht gepland worden (in de loop van de maand juni). Vervolgens kan aan de hand van de bekomen resultaten en de verschillende verwerkingsmogelijkheden de overige vluchten voor 1988 gepland worden.

De verschillende vluchten dienen verdeeld te worden over de vier voorgesteld windsectoren. Nadien zullen de resultaten geëxtrapolleerd worden op basis van statistische gegevens over de meteorologische situatie boven de Noordzee. Deze informatie wordt verkregen na vergelijking van gegevens van het KMI, KNMI, Reading en de Deense weerkundige dienst.

2.7 Eerste vluchten

Rekening houden met een maximale vliegduur van 4 uur en een redelijke ferrytime (transfert tussen luchthaven en eerste meetpunt plus transfert tussen laatste meetpunt en luchthaven) van 1 uur, wordt de reële bemonsteringstijd per vlucht bepaald op 3 uur. Deze dient onderverdeeld te worden in 6 parallelle bemonsteringen van 30 minuten. Voor elke filter is het aangewezen om op drie verschillende hoogten tussen het zeeniveau en de menglaaggrens aerosolen te collecteren, dit om een uitmiddeling over de gehele menglaag te bekomen.

Bemonsteringen worden dwars op de windrichting uitgevoerd en bij bepaalde meteorologische omstandigheden (zie hogervernoemde sectoren). Er mag niet tijdens periodes van neerslag bemonsterd worden. De afstand tussen de zes verschillende parallelle vluchten wordt bepaald door de ferrytime.

Alle vluchtgegevens worden op floppydisk afgeleverd (ASCII formaat), dit om verdere dataverwerking met bestaand computerprogramma's mogelijk te maken.

3 REFERENTIES

Bruynseels F. (1985) *Applications of Laser microprobe mass analysis in aerosol research*. Ph. D. Dissertation.

Burki P. (1987) *Groessenverteilungen und schwermetallgehalte von aerosolen einiger wichtiger emittenten*. Diplomarbeit, Universitat Bern.

Cambray R.S., Jefferies D.F. and Topping G. (1975) *An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North Sea and the Clyde Sea (1972-3)*. AERE-Report 7733.

Cawse P.A. (1974) *A survey of atmospheric trace elements in the United Kingdom*. Aere Harwell Report R7669, UKAEA, HMSO, London.

Dedeurwaerder H., Dehairs F., Xian Q. and B. Nemery (1985) *Heavy metals transfer from the atmosphere to the sea in the Southern Bight of the North Sea*. Proceedings of the symposium Progress in Belgian oceanographic research, Brussels, Belgium, 3-5 March 1985, 170-177.

Dehairs F., Dedeurwaerder H., Dejonghe M., Decadt G., Gillain G., Baeyens W. and Elskens I. (1982) *Boundary conditions for heavy metals at the air-sea interface*. In Hydrodynamic and dispersion models. Boundary fluxes and boundary conditions. Edts Nihoul and Wollast.

D' Hondt P and Baeteman M. (1987) *Evaluatie van de toestand van de Noordzee*. Rapport ter voorbereiding van de Second International Conference on Protection of the North Sea, London, 24-25 November 1987.

Duce R.A., Uni C.K., Harder P.J., Ray B.J., Patterson C.C., Settle S.M. and Fitzgerald W.F. (1979) *Wet and dry deposition of trace elements and halogens in the marine environment*. Presented at the IAMAP/CACGP Symposium on the budgets and cycles of trace gases and aerosols in the atmosphere, University of Colorado, Boulder, 12-18 August.

- Elskens Y., Decadt G., Dedeurwaerder H., Dehairs F. en Dejonghe M. (1981) *Studie van de immissiewaarden en het transport van zware metalen boven de Noordzee*. Nationaal onderzoeks- en ontwikkelingsprogramma op het gebied van lucht, wetenschappelijk eindrapport 1978-1981.
- Fricke W., Georgii H.W. and Gravenhorst G. (1978) *Application of a new sampling device for cloudwater analysis*. In Some problems of cloud physics. Gidrometeoizdat, Leningrad, 200-216.
- Gatz D.F. (1975) *Scavenging ratio measurements in Metromex*. In Precipitation Scavenging, Edt. by Beadle and Semonin, ERDA symposium series, Conf-741014, 71-87.
- Georgii H.W. (1965) *Untersuchungen uber Ausregenen und Auswaschen atmospherischer Spurenstoffe durch Wolken und Niederschlag*. Berichte des Deutschen Wetterdienst, 100, 1-23.
- Krell U. and Roekner E. (1988) *Model simulation of the atmospheric input of lead and cadmium into the North Sea*. Atmospheric Environment, 22, 375-381.
- Kretzchmar J.G. and Cosemans G. (1979) *A five year survey of some heavy metal levels in air at the Belgian North sea coast*. Atmospheric Environment 13, 267-277.
- Mason B.J. (1957) *The physics of clouds*. Clarendon Press, Oxford.
- Meszaros E. and Simon A. (1967) *Dry and wet removal of artificial radioactive particles from the troposphere*. Idojaras 71, 86-91.
- Meszaros E. (1969) *On the thermodynamics of the condensation on water soluble and mixed nuclei*. Idojaras 73, 1-11.
- Meszaros E. (1981) *Atmospheric chemistry, Fundamental aspects*. Elsevier, Amsterdam.

Pacyna J.M. (1985) *Spatial distributions of As, Cd, Cu, Pb, V and Zn Emissions in Europe within a 1.5 grid net.* Nilu Report 60/85.

Peirson D.H., Cawse P.A. and Cambray R.S. (1974) *Chemical uniformity of airborne particulate material and a maritime effect.* Nature, 251, 675.

Petrenchuk O.P. and Drozdova V.M. (1966) *On the chemical composition of cloud water.* Tellus 18, 280-286.

Ranz W.E. and Wong J.B. (1952) *Impaction of dust and smoke particles on surface and body collectors.* Indust. Engin. Chem. 44, 1371-1381.

Scott B.C. (1981) *Modelling of atmospheric wet deposition.* In Atmospheric pollutants in natural waters, Edt. by Eisenreich, Ann Arbor Science, Ann arbor, MI, 3-21.

Sehmel G.A. and Hodgson W.H. (1980) *A model for predicting dry deposition of particles and gases to environmental surfaces.* A.I.Sh.E. Symposium series Vol 76, no 196,218.

Slinn W.G.N. (1983) *Air-to-sea transfer of particles.* In Air-Sea exchange of gases and particles, Nato-ASI series 108, Edt. by Liss and Slinn.

Small S.H. (1960) *Wet and dry deposition of fallout materials at Kjellar.* Tellus, 12, 308-314.

Thiessen L. and Lenelle Y. (1985) *I.H.E. stations zware metalen - Evaluatie van de gehalten aan zware metalen in de omgevingslucht van België.* Vierde jaarrapport 01/04/83 - 31/03/84.

Twomey S. (1972) *Measurements of the size of natural cloud nuclei by means of nuclepore filters.* J. Atmosph. Sci. 29, 318-321.

Van Aalst R.M., Van Ardenne R.A.M., De Kreuk J.F. and Lems Th. (1983) *Pollution of the North Sea from the atmosphere.* TNO-Report CL 82/152.

Van Jaarsveld J.A., Van Aalst R.M. and Onderlinden D. (1986) *Deposition of metals from the atmosphere into the North Sea : model calculations.*
RIVM-report 842015002.

4. LIJST DER AFKORTINGEN.

A	Stokes-Cunningham correctiefactor
C	Elementaire concentratie in de atmosfeer
d_c	Specifieke collectorafmeting van een impactor
d_p	Diameter van een aerosoldeeltje
D	Droge depositie
F_w	Natte depositie
g	Valversnelling
k_z	Turbulente diffusiecoefficient
K	Washout coefficient
M	Aerosolmassa
N	Aantal deeltjes per volume
P	Neerslaghoeveelheid
r	Straal van een aerosoldeeltje
R	Straal van een regendruppel
t	Tijd
v_d	Droge valsnelheid
v_h	Horizontale windsnelheid
v_s	Sedimentatiesnelheid
W	Washout factor
z	Hoogte
ϵ	Impactie efficiëntie
μ	Dynamische viscositeit
ρ	Dichtheid van lucht
ρ_p	Dichtheid van een aerosoldeeltje
Φ	Impactie parameter