



Vlaanderen
is milieu

Chemkar PM₁₀ – Stedencampagne 2

Chemische karakterisering van fijn stof in
Mechelen, Leuven, Kortrijk, Hasselt en Aalst
2013-2014

Projectbeschrijving

Tabel a: Overzicht van de codes voor de verschillende meetplaatsen

Van 30 juni 2013 tot en met 1 juli 2014 voerde de VMM elke derde dag simultane bemonstering uit op alle meetplaatsen. Van alle filters bepaalden we de massa en dus de PM₁₀-concentratie. Op de helft van de filters, om de zesde dag, voerden we een chemische karakterisering uit om de samenstelling te achterhalen. In totaal analyseerden we per meetplaats 62 filters op volgende componenten:

- Het **weer was tijdens het project gunstig** voor de luchtkwaliteit. Er waren weinig dagen met lage windsnelheid en de wintermaanden waren uitzonderlijk zacht. Dit verklaart de relatief lage stofconcentraties tijdens deze studie.

De algemene samenstelling was vergelijkbaar met die uit vorige studies. De belangrijkste fracties van fijn stof zijn secundaire anorganische ionen (29%), organische massa (OM) (20%) en mineraal stof (16%).

- de bijdrage van elementaire koolstof en organische massa aanwezig in uitlaatgassen;
- de bijdrage van mineraal stof door het heropwaaien van bodemstof en slijtage van voertuigen (banden, remmen, koetswerk) en wegdek.

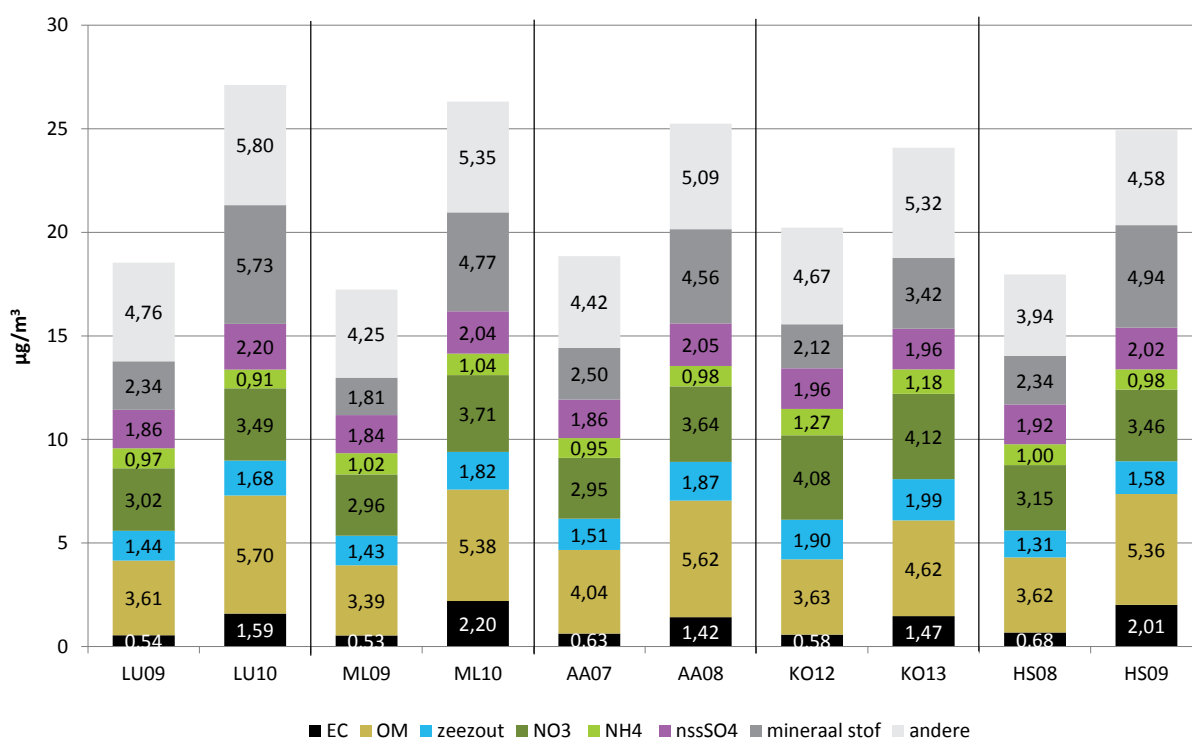
3

De hoge bijdrage van mineraal stof op de *hotspots* bevestigt dus de bevindingen uit de vorige Chemkar studie¹.

Hoewel mineraal stof en organische massa in absolute massa het meest bijdroegen, was elementaire koolstof, of roet, relatief het meest verhoogd. De roetconcentraties in *street canyons* waren meer dan drie keer zo hoog als op de stedelijke achtergrond. Dit komt omdat er voor EC weinig andere bronnen zijn dan verkeer.

Zeezout maakte gemiddeld tussen 6 en 9% uit van PM₁₀ in deze studie. Het aftrekken van de bijdrage van zeezout heeft doorgaans weinig effect op het aantal dagoverschrijdingen omdat de bijdrage van zeezout vaak laag is op dagen dat PM₁₀ hoog is.

Figuur a: Gemiddelde samenstelling van PM₁₀ op de 10 onderzochte locaties



De samenstelling van fijn stof kan sterk verschillen van dag tot dag. Het weer en de oorsprong van de aangevoerde lucht spelen hierbij een zeer belangrijke rol. Dit bleek onder meer uit de samenstelling van fijn stof op de **drie dagen met de hoogste stofconcentraties in deze studie**. De hoge concentraties waren het gevolg van respectievelijk aanvoer van organische deeltjes uit Oost-Europa, lokale vorming van ammoniumnitraat en aanvoer van zand uit de Sahara.

¹ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-stedencampagne>

Overschrijding van de EU-daggrenswaarde

Volgens de Europese richtlijn 2008/50/EG mag de daggemiddelde PM_{10} -concentratie op een meetplaats niet meer dan 35 dagen per jaar hoger zijn dan $50 \mu g/m^3$. Dit is een concrete vertaling van het feit dat de P90 (90% percentiel) niet hoger mag zijn dan $50 \mu g/m^3$. Daarnaast mag het jaargemiddelde ook niet hoger zijn dan $40 \mu g/m^3$. Deze jaargrenswaarde is minder streng dan de daggrenswaarde en vormt doorgaans geen probleem.

Omdat we in deze studie geen 365 dagen gemeten hebben, kunnen we geen exacte uitspraken doen over het al dan niet overschrijden van de EU-grenswaarden. Wel kunnen we op verschillende manieren de kans op een overschrijdingsgeval inschatten. Afhankelijk van de gekozen aanpak voorspellen we al dan niet overschrijdingsgevallen op de *hotspots*.

De belangrijkste beleidsadviezen uit deze studie zijn:

- Dit verkennend onderzoek geeft aan dat we de EU-daggrenswaarde (maximaal 35 dagen met $PM_{10} > 50 \mu g/m^3$) in een jaar met gunstige weersomstandigheden in de onderzochte *street canyons* benaderen. Bij minder gunstig weer kunnen overschrijdingen voorkomen. Er blijft dus waakzaamheid nodig om ook in deze *street canyons* maatregelen te nemen zodat we blijvend aan de EU-grenswaarden kunnen voldoen.
- Verkeer zorgt naast uitlaatemissies ook voor heel wat **mineraal stof**. Deze bijdrage aan PM_{10} is ongeveer even groot als deze van uitlaatemissies en is afkomstig van het heropwaaien van bodemstof en slijtage van wegen en voertuigen. De nabijheid van verkeerslichten lijkt voor een bijkomende verhoging te zorgen door het remmen en optrekken van voertuigen. Terwijl studies aangeven dat ook deze minerale fractie schadelijk is voor de gezondheid, wordt ze in het huidige debat over fijn stof vaak vergeten en gaat de aandacht meestal enkel uit naar de uitlaatemissies.
- De grootte van deze minerale bijdrage betekent ook dat maatregelen die enkel de uitlaatemissies verlagen maar de helft van de lokale verkeersbijdrage aanpakken. Acties die het **verkeer verminderen of verplaatsen** weg van de bevolking zijn maatregelen die men op lokaal niveau kan toepassen om de fijnstofconcentraties te verlagen. Deze maatregelen verminderen naast de uitlaatemissies ook het mineraal stof.
- Om betere modelberekeningen te maken, is het aangewezen om deze **minerale bijdrage verder te onderzoeken en op te nemen in de modellen**. Hierdoor kunnen we *hotspots* beter voorspellen en het effect van verkeersmaatregelen juist berekenen.
- Bij algemeen verhoogde stofconcentraties is het secundaire ammoniumnitraat vaak heel belangrijk. Nationale, Europese en internationale **inspanningen om ammoniak en stikstofoxiden verder te verminderen** blijven dus zeker nodig.

Project Description

Table a: Overview of the 10 measurement sites

City	Background	Hotspot
Leuven	LU09	LU10
Mechelen	ML09	ML10
Aalst	AA07	AA08
Kortrijk	KO12	KO13
Hasselt	HS08	HS09

- elemental and organic carbon: EC and OC;
- water-soluble ions: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} en Ca^{2+} ;
- elements: Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V and Zn.

Average composition of PM₁₀ per measurement site

- the contribution of elemental carbon and organic matter present in exhaust gases;
- the contribution of mineral dust by resuspension of soil dust and the wear of vehicles (tires, brakes, bodywork) and road surface.

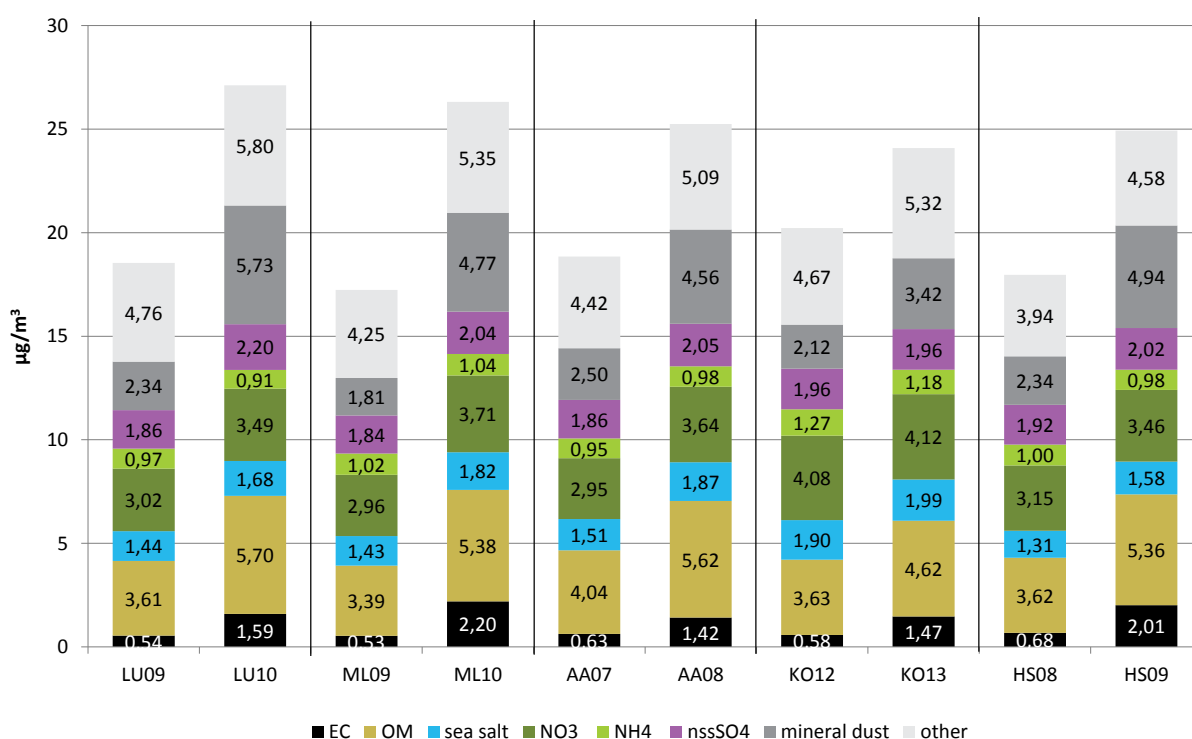
[illegible]

The high contribution of mineral dust confirms the findings of the fourth Chemkar project².

Although mineral dust and organic mass have the highest local contribution in absolute numbers, elemental carbon, or soot, has the highest relatively increase. The soot concentrations in street canyons are more than three times higher than at the backgrounds. This is because there are few other sources for EC than traffic.

Sea salt made up on average between 6 and 9% of PM₁₀. Subtracting the contribution of sea salt tends to have little effect on the number of daily exceedances because the contribution of sea salt is often low on days when PM₁₀ is high and vice versa.

Figure a: Average composition of PM₁₀ at the 10 project sites



Variations from day to day

The composition of particulate matter can vary greatly from day to day. This is mostly due to the weather and the origin of the air masses. A very good example of this was provided by looking at the main components of particulate matter on the three days with the highest PM₁₀-concentrations in this study. Each day had different dominating components. These were respectively organic particles coming from Eastern Europe, local formation of ammonium nitrate and import of mineral dust from the Sahara.

² <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-stedencampagne>

Exceedances of the EU limit values

EU directive 2008/50/EC states that PM₁₀ daily average concentrations at a measurement site should not exceed 50 µg/m³ more than 35 days a year. This is equivalent to the fact that the P90 (90% percentile) cannot be higher than 50 µg/m³. In addition, the annual mean should not exceed 40 µg/m³. This annual limit is far less stringent than the day limit and is rarely a problem in Flanders.

As we did not sample 365 days in this study, we cannot make exact statements about exceedances of the daily limit on the investigated sites. However, we can use various ways to estimate the chance of an exceedance case. Depending on the approach we predict some/no exceedances.

The main policy recommendations from this study are:

- This research indicates that an exceedance of the EU daily limit value (up to 35 days with $\text{PM}_{10} > 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) was very close for the street canyons in a year with favorable weather conditions. With less favorable weather exceedances at the hotspot seem very likely. **Additional measures will be needed if we want to continuously attain the EU limit values on all sites.**
- In addition to the tailpipe emissions traffic also generates a **considerable amount of mineral dust**. This contribution is comparable in mass to the exhaust emissions and originates from the resuspension of road dust and from wearing of roads and vehicles. The proximity of traffic lights appears to result in an additional contribution due to vehicles braking and accelerating. Despite the fact that studies indicate that this mineral fraction has a negative impact on our health the current particulate matter debate often ignores this and focusses mostly on the tailpipe emissions.
- The relative importance of the mineral contribution of traffic implies that measures targeting exhaust emissions alone only address half of the local traffic contribution. Actions that **reduce traffic or divert it** away from the population are measures that can be applied locally to decrease PM concentrations, since these measures will reduce both tailpipe emissions and mineral dust.
- To improve modeling results it is advisable to **further investigate this mineral dust contribution and to include it in the models**. This will allow us to better predict hotspots and to better estimate the impact of traffic measures.
- During regional episodes of PM pollution ammonium nitrate is often very important. National, European and international efforts to **further reduce ammonia and nitrogen oxides** are still necessary.

[illegible]

INHOUD

1	INLEIDING	16
2	PROJECTBESCHRIJVING	18
2.1	Inleiding.....	18
2.2	Meetplaatsen	18
2.2.1	LU09	19
2.2.2	LU10	19
2.2.3	ML09	21
2.2.4	ML10	21
2.2.5	AA07.....	23
2.2.6	AA08.....	23
2.2.7	KO12.....	25
2.2.8	KO13.....	25
2.2.9	HS08	27
2.2.10	HS09	27
2.3	Bemonstering.....	29
2.3.1	Tijd en frequentie.....	29
2.3.2	Toestel en filter	29
2.4	Analyse en dataverwerking	30
2.4.1	Analysemethodes.....	30
2.4.2	Bepaling van de totale fijnstofmassa	30
2.4.3	Blanco resultaten	31
2.4.4	Omrekening van bepaalde ICP-MS resultaten	32
2.4.5	Datacontrole en ontbrekende data	32
2.5	Berekening van verschillende fracties.....	33
2.5.1	Organische massa (OM)	33
2.5.2	Mineraal stof.....	33
2.5.3	Zeezout.....	34
2.5.4	Niet-zeezout-sulfaat.....	34
2.6	Weerkundige gegevens	35
2.6.1	Data van het huidige project.....	35
2.6.2	Vergelijking met weersomstandigheden bij de vorige Chemkar projecten	37
3	OVERZICHT VAN DE DATASET	39
3.1	Inleiding.....	39
3.2	Jaarverloop en boxplots per component	39
3.2.1	PM ₁₀ (totale massa).....	39
3.2.2	Elementaire koolstof.....	41
3.2.3	Organische koolstof (OC)	43

[illegible]

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Overzicht van de codes voor de verschillende meetplaatsen	18
Tabel 2: Eigenschappen en instellingen van de Leckel SEQ 47/50 sampler	29
Tabel 3: Overzicht van de gebruikte analysemethoden	30
Tabel 4: Medianen van de veldblanco's	32
Tabel 5: Vergelijking van enkele weerkundige parameters voor de vijf Chemkar projecten	38
Tabel 6: Gemiddelden van PM ₁₀ , EC/OC en ionen voor alle meetplaatsen	95
Tabel 7: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle meetplaatsen	97
Tabel 8: Gemiddeld aandeel van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle meetplaatsen	98
Tabel 9: Gemiddeld relatief aandeel (in %) van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle meetplaatsen	99
Tabel 10: Gemiddelde samenstelling per type meetplaats en lokale bijdrage op de hotspots	103
Tabel 11: Minimale en maximale bijdrage (absoluut en relatief) van de verschillende componenten over alle meetdagen	107
Tabel 12: Bijdrage van zeezout aan gemiddelde PM ₁₀ -concentraties en overschrijdingsdagen	121
Tabel 13: Vergelijking van de twee datasets voor verschillende criteria in verband met EU-grenswaarden	123
Tabel 14: Bodemaanrijdingsfactoren (ten opzichte van Al) voor de verschillende elementen op basis van de medianen	124
Tabel 15: Ionaire samenstelling van PM ₁₀ uitgedrukt in molaire equivalenten (neg/m ³)	126

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Meetplaats LU09 in het provinciedomein Kessel-Lo bij Leuven	19
Figuur 2: Meetplaats LU10 in de Bondgenotenlaan te Leuven	19
Figuur 3: Ligging van de meetplaatsen in Leuven	20
Figuur 4: Meetplaats ML09 in het Vrijbroekpark in Mechelen	21
Figuur 5: Meetplaats ML10 langs de binnenring R12 in Mechelen.....	21
Figuur 6: Ligging van de meetplaatsen in Mechelen	22
Figuur 7: Meetplaats AA07 nabij het Osbroekpark in Aalst	23
Figuur 8: Meetplaats AA08 in de Burchtstraat te Aalst.....	23
Figuur 9: Ligging van de meetplaatsen in Aalst	24
Figuur 10: Meetplaats KO12 bij de sportterreinen van KV Kortrijk.....	25
Figuur 11: Meetplaats KO13 in de Doorniksewijk in Kortrijk	25
Figuur 12: Ligging van de meetplaatsen in Kortrijk	26
Figuur 13: Meetplaats HS08 in het Kapermolenpark in Hasselt.....	27
Figuur 14: Meetplaats HS09 in de Koningin Astridlaan in Hasselt	27
Figuur 15: Ligging van de meetplaatsen in Hasselt	28
Figuur 16: Leckel SEQ 47/50, het referentietoestel voor de bemonstering van PM ₁₀	29

[illegible]

1 INLEIDING

De afgelopen jaren is de aandacht voor fijn stof (PM_{10} en $PM_{2,5}$)³ in de omgevingslucht sterk toegenomen. Dit is enerzijds te wijten aan de daling van de concentraties van andere vervuulende stoffen (SO_2 , dioxines, zware metalen, ...) en anderzijds aan de toegenomen kennis in verband met de nadelige effecten van fijn stof. Op tal van plaatsen in Europa, en met name in Vlaanderen, benaderen of overschrijden meerdere meetplaatsen het maximaal aantal toegelaten overschrijdingsdagen van de daggrenswaarde voor PM_{10} . Daarnaast blijkt uit gezondheidskundig onderzoek dat er geen veilige ondergrens is voor fijn stof. Bij een levenslange blootstelling aan de huidige stofconcentraties zou een inwoner van Vlaanderen gemiddeld iets meer dan één gezond levensjaar verliezen⁴. Eind 2013 classificeerde het IARC fijn stof bovendien als kankerverwekkend voor de mens⁵. Dit alles maakt fijn stof momenteel het belangrijkste milieugerelateerde gezondheidsprobleem.

Omdat de aandacht voor het fijnstofprobleem een vrij recent fenomeen is, staat de kennis in verband met deze vervuilende stof op veel vlakken nog in zijn kinderschoenen. Toch zijn er aanwijzingen dat de **samenstelling** van het stof een belangrijk effect heeft op de veroorzaakte schade. Het bepalen van de samenstelling van fijn stof gebeurt om verschillende redenen:

- In eerste instantie leert de samenstelling ons iets over het ontstaan van fijn stof. Deze informatie kunnen we gebruiken bij het **identificeren van bronnen**.
- Het meten van de samenstelling is van groot belang voor het **verbeteren van luchtkwaliteitsmodellen**. Verschillende modellen berekenen de totale fijnstofconcentraties namelijk door de som te maken van de gemodelleerde concentraties van de verschillende bestanddelen.
- Een goede kennis van de niveaus en de trends van deze bestanddelen is van groot belang bij de ontwikkeling en onderbouwing van eventuele **streef- en/of grenswaarden voor bepaalde bestanddelen van PM₁₀**.
- Verder kan het helpen om een onderscheid te maken tussen **natuurlijk en door de mens** gemaakt stof en tussen **primair** (rechtstreeks uitgestoten) en **secundair** stof (dat achteraf ontstaat uit gassen).
- De medische wereld vraagt ook meer gegevens over de exacte samenstelling van fijn stof. Enkel wanneer er genoeg gegevens zijn, kan men in **gezondheidsstudies** verbanden onderzoeken tussen de verschillende bestanddelen en hun schadelijke effecten.

³ PM: particulate matter, PM₁₀ en PM_{2,5} zijn zwevende deeltjes kleiner dan 10 µm en 2,5 µm

⁴ Buekers J., Torfs R., Deutsch F., Lefebvre W., Bossuyt M. (2012), Inschatting ziektelast en externe kosten veroorzaakt door verschillende milieufactoren in Vlaanderen, studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij, MIRA, MIRA/2012/06, VITO, 2012/MRG/R/187

⁵ http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf

In vier vorige studies voerde VMM al chemische karakterisering van PM₁₀ in Vlaanderen uit. Het eerste onderzoek⁶ diende om een algemeen beeld te krijgen. Het tweede onderzoek⁷ richtte zich specifiek naar enkele *hotspots* in Vlaanderen. In de derde studie⁸ onderzocht de VMM enerzijds de bijdrage van fijn stof afkomstig van houtverbranding en anderzijds de samenstelling van fijn stof op 4 locaties in de provincie Antwerpen. De vierde studie⁹ keek specifiek naar de situatie in steden. In Antwerpen, Gent, Brugge en Oostende onderzocht de VMM telkens de verschillen in samenstelling tussen een achtergrondlocatie, een invalsweg en een *street canyon*.

Deze vijfde studie onderzoekt of we de bevindingen van de vorige studies ook in andere steden en op een ander moment terugvinden. Deze keer onderzoeken we fijn stof in **vijf middelgrote steden** in Vlaanderen. Verder beperkten we ons ook tot twee types locatie per stad: een achtergrond in een parkomgeving waar we de laagste lokale bijdrage verwachtten en een *hotspot* op een drukke verkeerslocatie.

⁶ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-chemische-karakterisatie-van-fijn-stof-in-vlaanderen-2006-2007>

⁷ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-chemische-karakterisatie-van-fijn-stof-in-vlaanderen-2008-2009>

⁸ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-chemische-karakterisering-van-fijn-stof-in-vlaanderen-2010>

⁹ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-stedencampagne>

2 PROJECTBESCHRIJVING

2.1 Inleiding

Dit hoofdstuk beschrijft de praktische opzet van het project. Het bevat onder meer een beschrijving en foto's van de meetplaatsen, de gebruikte toestellen en de uitgevoerde chemische analyses. Verder komt ook de dataverwerking aan bod en bespreken we de weerkundige omstandigheden tijdens de meetdagen.

2.2 Meetplaatsen

De VMM onderzocht tijdens deze studie fijn stof (PM10) in vijf middelgrote steden: Mechelen, Leuven, Kortrijk, Hasselt en Aalst. In elke stad gingen we op zoek naar een achtergrondmeetplaats in een parkomgeving met een minimale lokale bijdrage en een *hotspot* waar we een maximale lokale bijdrage verwachtten. De *hotspots* waren telkens straten met veel verkeer en aan beide zijden vrij hoge aaneengesloten bebouwing. Dit zijn de zogenaamde *street canyons*. Het was vooral de bedoeling om binnen de steden de grootte en samenstelling van de lokale bijdrages te bestuderen. Omdat de lokale omstandigheden op de verschillende meetplaatsen nooit exact gelijk zijn, is het niet mogelijk om de resultaten van de steden onderling met elkaar te vergelijken.

Tabel 1: Overzicht van de codes voor de verschillende meetplaatsen

Stad	Achtergrond	Hotspot
Leuven	LU09	LU10
Mechelen	ML09	ML10
Aalst	AA07	AA08
Kortrijk	KO12	KO13
Hasselt	HS08	HS09

Hierna volgen foto's van de meetplaatsen en kaarten met de locaties per stad.

[illegible]

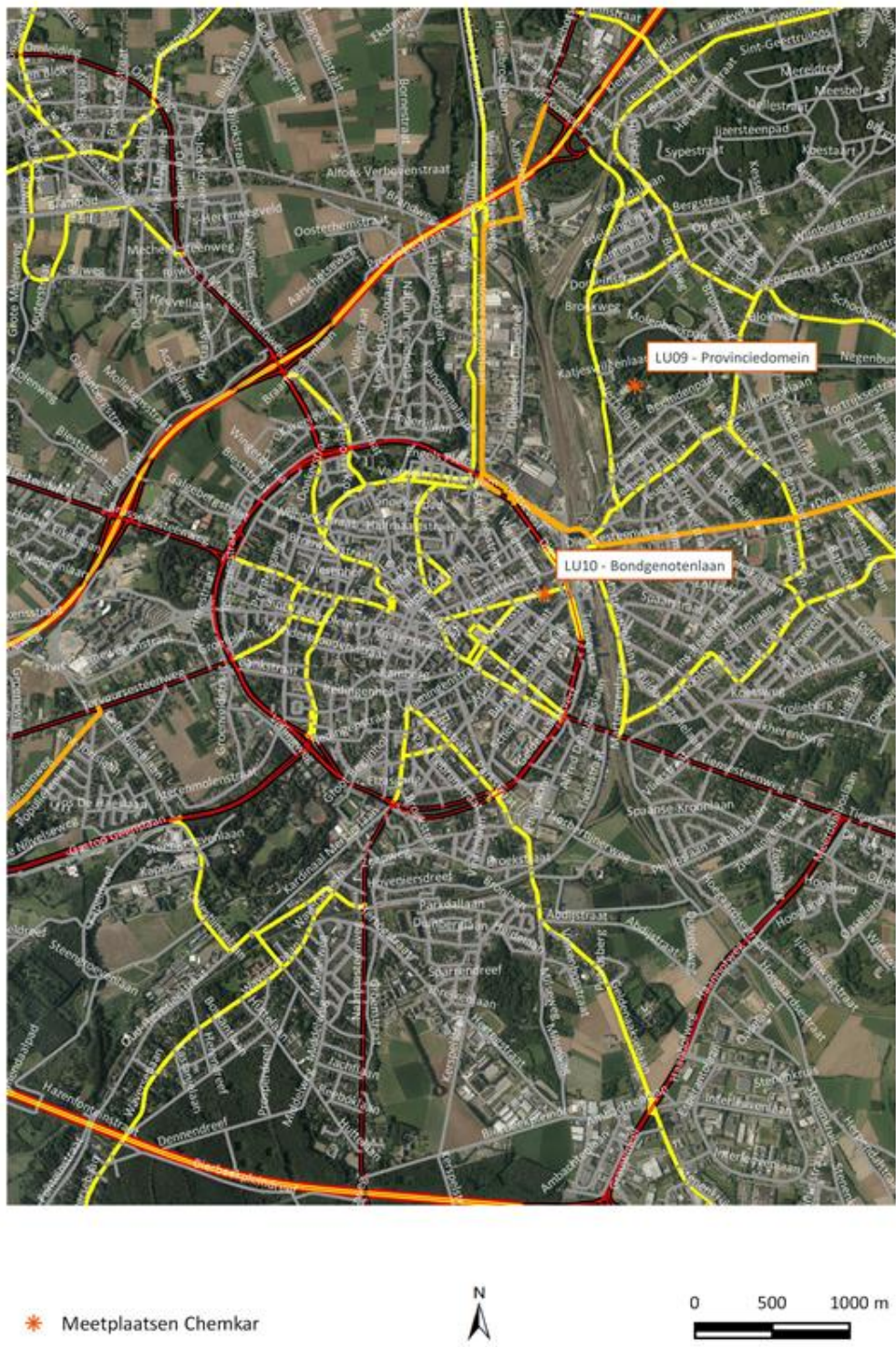
Meetplaats LU09 bevond zich in het provinciedomein Kessel-Lo ten noordoosten van de stadskern en op ongeveer 1 kilometer van de stadsring R23.

A photograph of a park area. A paved path curves from the bottom left towards the center. To the right of the path, there is a wooden bench and a dark green trash bin. Further right, a fenced-in utility area contains a wooden cabinet and some equipment. The background is filled with lush green trees, including a large weeping willow on the left.

Meetplaats LU10 bevond zich in het centrum van Leuven in de Bondgenotenlaan. Een straat met veel busverkeer die uitkomt op het treinstation van Leuven.

A wide-angle photograph of a city street in Copenhagen, showing a mix of historic and modern buildings, a clear blue sky, and people walking and cycling. A modern, glass-enclosed bicycle rack is visible in the foreground on the right.

Figuur 3: Ligging van de meetplaatsen in Leuven



Meetplaats ML09 bevond zich in het Mechelse Vrijbroekpark ten westen van de stadskern. De meetplaats lag ongeveer 1 kilometer ten oosten van de E19 en ongeveer 1 kilometer ten westen van de Mechelse binnenring R12.

A photograph of a green lawn in front of a dark wooden building and a chain-link fence. The background is filled with dense green trees, and the foreground is framed by autumn-colored leaves.

Meetplaats ML10 bevond zich langs de drukke Mechelse binnenring R12 nabij het kruispunt met de Leopoldstraat.

Figuur 6: Ligging van de meetplaatsen in Mechelen



2.2.5 AA07

Meetplaats AA07 bevond zich aan de zuidelijke rand van het Osbroekpark in Aalst. De meetplaats lag op ongeveer 500 meter van de E40.

Figuur 7: Meetplaats AA07 nabij het Osbroekpark in Aalst



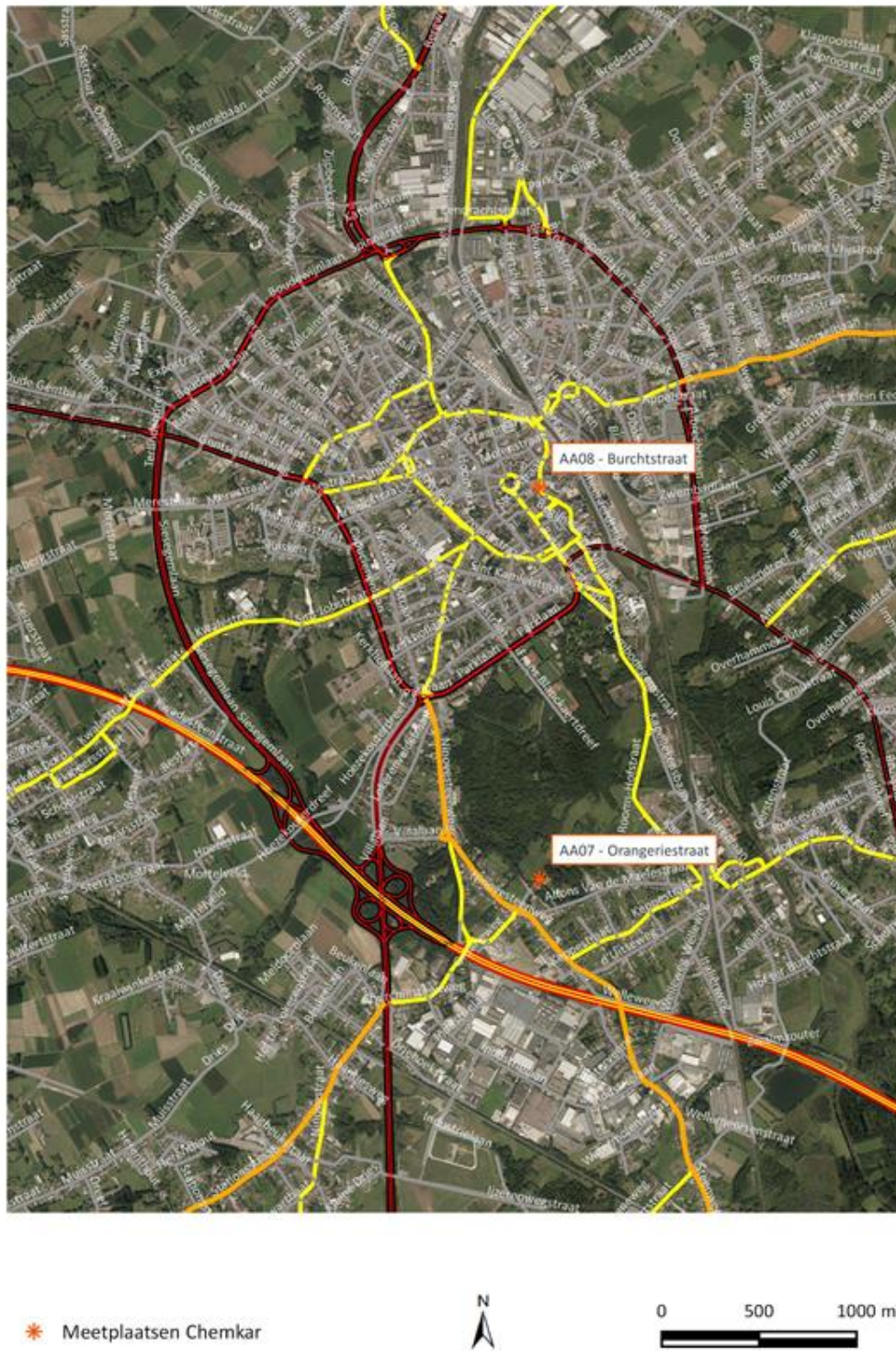
2.2.6 AA08

Meetplaats AA08 bevond zich in het centrum van Aalst in de Burchtstraat.

Figuur 8: Meetplaats AA08 in de Burchtstraat te Aalst



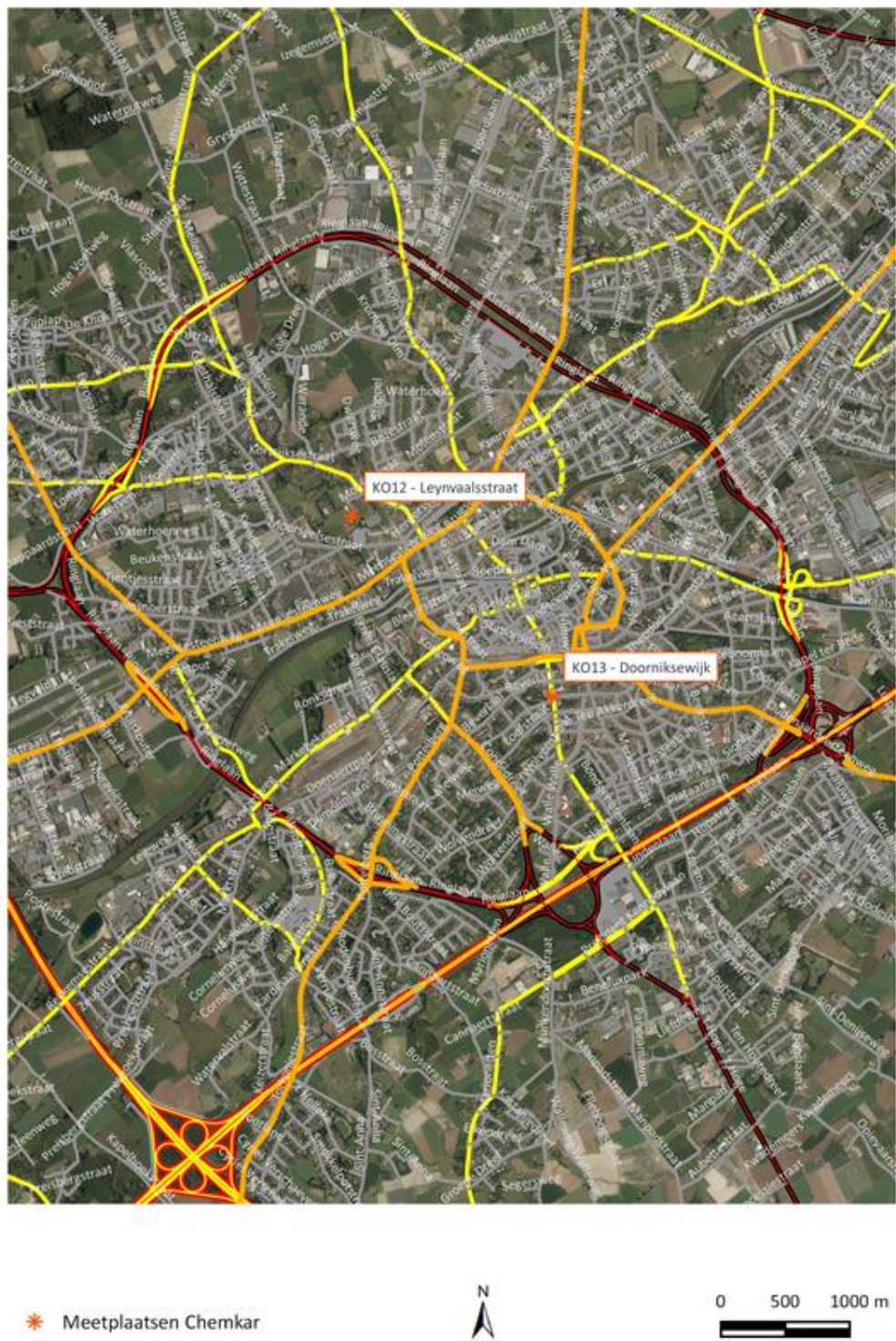
Figuur 9: Ligging van de meetplaatsen in Aalst



Meetplaats KO12 bevond zich ten noordwesten van de stadskern nabij de oefenterreinen van KV Kortrijk. De meetplaats lag op ongeveer 1,5 kilometer van de ring rond Kortrijk (R8).

De meetplaats KO13 bevond zich in de Doorniksewijk nabij het kruispunt met de toekomststraat. Dit is een drukke invalsweg naar het stadscentrum van de stad.

Figuur 12: Ligging van de meetplaatsen in Kortrijk



2.2.9 HS08

Meetplaats HS08 bevond zich in het Kapermolenpark ten noordoosten van de stadskern. De meetplaats lag op ongeveer 350 meter van de buitenring (R71) en op ongeveer 750 m van de binnenring van Hasselt (R70).

Figuur 13: Meetplaats HS08 in het Kapermolenpark in Hasselt



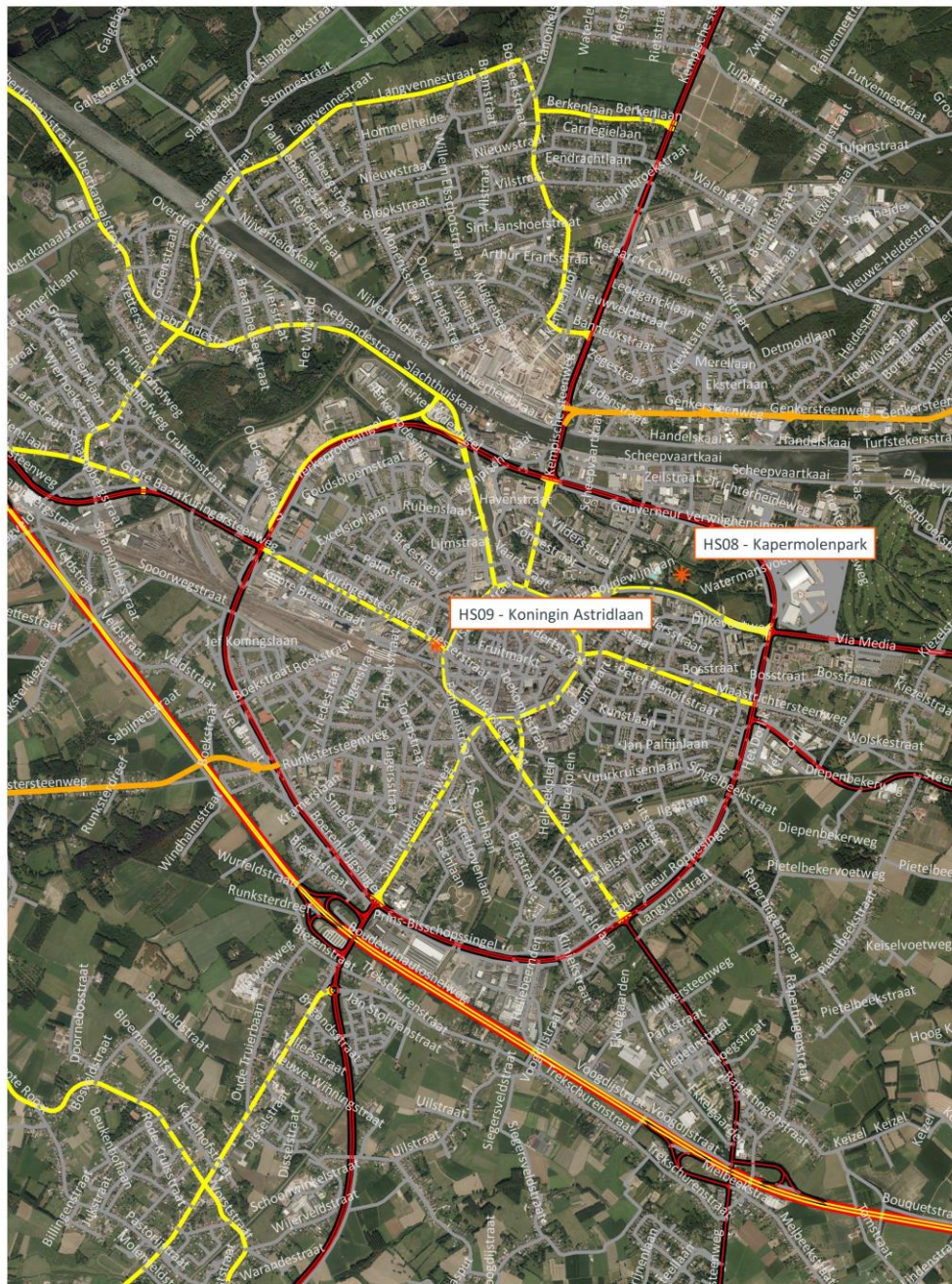
2.2.10 HS09

Meetplaats HS09 bevond zich langs de Koningin Astridlaan op een 50-tal meter van de binnenring (R70).

Figuur 14: Meetplaats HS09 in de Koningin Astridlaan in Hasselt



Figuur 15: Ligging van de meetplaatsen in Hasselt



★ Meetplaatsen Chemkar



0 500 1000 m

2.3 Bemonstering

2.3.1 Tijd en frequentie

Van 30 juni 2013 tot en met 1 juli 2014 voerde VMM elke derde dag een simultane bemonstering uit op alle meetplaatsen. Van alle filters bepaalden we de massa en dus de PM₁₀-concentratie. Op de helft van de filters, dus om de zesde dag, voerden we een volledige chemische karakterisering uit om de samenstelling te achterhalen. In totaal analyseerden we per meetplaats 62 filters.

2.3.2 Toestel en filter

De bemonstering op filters gebeurde op alle meetplaatsen met een Leckel SEQ47/50 (zie Figuur 16) volgens de instellingen van Tabel 2.

Tabel 2: Eigenschappen en instellingen van de Leckel SEQ 47/50 sampler

debiet	2,3 m ³ /u
filter	kwartsvezelfilter (Pall Tissuquartz 2500 QAT-UP)
filterdiameter	47mm
capaciteit (# filters)	16
bemonsteringstijd	24u
inlaatkop	PM ₁₀ (EU-type)

Figuur 16: Leckel SEQ 47/50, het referentietoestel voor de bemonstering van PM_{10}



De VMM koos bewust voor één campagne verspreid over een heel jaar in plaats van enkele korte, dag-op-dag campagnes. Korte campagnes zijn praktisch wel eenvoudiger maar uit vorige fijnstofstudies bleek dat de resultaten vaak minder 'robuust' zijn. Bij korte, geconcentreerde campagnes is de kans veel groter dat

- Op basis van het gemiddelde gewicht vóór en na de bemonstering berekenden we de massatoename en concentratie in de lucht.

Figuur 17: Handschoenkast waarin de wegingen gebeurden



De bewaring van de punches voor EC/OC analyse gebeurde in de vriezer (bij -18°C). De delen die bestemd waren voor andere analyses gingen in de koelkast (bij 6°C).

Veldblanco's zijn filters die dezelfde weg afleggen als de bemonsterde filters, maar waar geen lucht door gaat. Ze zitten tijdens de bemonstering dus vooraf al in de koker met de bemonsterde filters. De concentraties in de veldblanco kunnen het gevolg zijn van:

[illegible]

- onzuiverheden in de blanco filters;
- onzuiverheden in de analysereagentia;
- adsorptie van gasen (bijvoorbeeld passieve adsorptie van organische gasen of water op de filtervezels).

Tabel 4: Medianen van de veldblanco's

Noot: De VMM (en de andere Europese netwerken) trekken geen blanco waarden af bij de normale rapportage van totale fijnstofconcentraties. De voornaamste reden hiervoor is dat dit niet voorzien is in de Europese PM standaard EN12341:2014. Bovendien bestaat er ook nog twijfel of een ‘passieve’ blanco (waar dus geen lucht is doorgezogen) wel een juiste afspiegeling is van de effecten die er optreden bij een bemonsterde filter waar een vrij groot volume lucht door gaat. In deze studie trokken we de blanco’s wel af om een duidelijker beeld te hebben van de ‘netto’ bijdragen van de verschillende bestanddelen en het belang van bepaalde bronnen.

Hoewel de analyse met ICP-MS verschillende voordelen heeft, moet men bij de keuze van de destructiemethode wel een compromis maken. Ofwel kiest men voor een 'klassieke' destructie met salpeterzuur en peroxide, ofwel voor een meer 'extreme' destructie op basis van waterstoffluoride. In deze studie kozen we – net als bij de drie vorige projecten – voor de eerste optie omdat dit voor de meeste elementen veel lagere detectielimieten geeft. Het enige nadeel hierbij is dat bepaalde 'minerale' elementen zoals Al, Si en Ti niet 100% in oplossing gaan. Wanneer waterstoffluoride gebruikt wordt, gaan deze elementen wel volledig in oplossing, maar stijgen de detectielimieten, omdat er meer handelingen moeten uitgevoerd worden met minder zuivere reagentia. Verschillende bronnen vermelden typische opbrengsten van circa 70% voor Al, Si en Ti. Omdat deze elementen nodig zijn voor de berekening van mineraal stof, werd er daarom in die berekeningsformule (zie 2.5.2) een correctie toegepast. De individuele data per element zijn niet omgerekend.

Alle gegevens werden gecontroleerd op onrealistische uitbijters. Naast standaard statistische testen gebruikten we hiervoor ook ons eigen inzicht om in te schatten of uitbijters realistisch waren of niet. Dit is namelijk sterk afhankelijk van component tot component. Zware metalen vertonen bijvoorbeeld vaker extreme waarden dan secundaire anorganische ionen.

[illegible]

op één plaats op alle andere dagen gemiddeld 10% onder het gemiddelde lag, dan voegden we die dag een meetwaarde toe die 10% minder was dan het gemiddelde van die dag. Deze manier van werken is belangrijk bij de verdere statistische analyse. Het is immers nodig zo weinig mogelijk bruikbare data te verliezen.

2.5 Berekening van verschillende fracties

De massabijdrage van enkele belangrijke fracties berekenden we met formules die op basis van één of meerdere elementen ('tracers') de massa van de betreffende fractie schatten. Er zijn verschillende formules gekend die soms tot afwijkende resultaten kunnen leiden. Het volgende deel bevat enkel een korte duiding bij dit gegeven. De in dit rapport gebruikte formules beschouwen we als de best mogelijke schatting op basis van de momenteel beschikbare informatie.

2.5.1 Organische massa (OM)

Het vermenigvuldigen met een factor laat toe om het koolstofgehalte om te rekenen naar de totale hoeveelheid organische massa en brengt dus ook de aanwezigheid van O-, N- en H-atomen in de organische moleculen in rekening.

$$OM = 1,4 OC$$

De factor 1,4 is al vele jaren standaard bij dit soort analyses. Een recenter onderzoek¹⁰ stelt een factor van $1,6 \pm 0,2$ voor bij stedelijk fijn stof en zelfs $2,1 \pm 0,2$ bij stof van echte achtergrondplaatsen (deze laatste is echter zeker niet bruikbaar voor een 'geïndustrialiseerde' regio als Vlaanderen). Het zou dus kunnen dat de OM bijdrage ietwat onderschat is. Het gebruikte analyseprotocol geeft doorgaans wel wat hogere OC waarden (en lagere EC) vergeleken met andere methoden/technieken. Hierdoor kan een mogelijke onderschatting van de omrekeningsfactor (deels) gecompenseerd worden door een soort overschatting van OC. Tot er meer informatie beschikbaar is, lijkt het dus best om vast te houden aan de standaardfactor van 1,4. In vroegere Chemkar-studies werd deze factor ook gebruikt.

2.5.2 Mineraal stof

Onderstaande formule berekent de totale hoeveelheid mineraal stof aan de hand van de concentraties van enkele van de meest voorkomende bodemelementen. De formule brengt onder andere de aanwezigheid van O-atomen in rekening voor de in de formule opgenomen elementen en andere atomen en molecules zoals K, MgO, Na₂O, H₂O en CO₃²⁻. De formule¹¹ is afkomstig van het gerenommeerde IMPROVE-netwerk in de Verenigde Staten en kan men als de referentieformule beschouwen.

$$\text{Mineraal stof} = 2,2 \text{ Al}^{\circ} + 2,49 \text{ Si}^* + 1,63 \text{ Ca} + 2,42 \text{ Fe} + 1,94 \text{ Ti}^{\circ}$$

¹⁰ Turpin BJ and Lim HJ, Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, Aerosol Science and Technology 2001, Vol 35, 602-610

¹¹ http://vista.cira.co.state.edu/improve/publications/graylit/023_SoilEquation/Soil_Eq_Evaluation.pdf

De formule blijft wel een benadering omdat de bodemsamenstelling kan variëren naargelang de locatie waar het stof in de lucht terecht kwam. Daarnaast zijn de indicatorelementen niet altijd van zuiver bodemstof afkomstig. De definitie van mineraal stof en het hier berekende aandeel is daarom ook iets **ruimer dan zuiver bodemstof** dat afkomstig is van de aardkorst. De verbindingen die vrijkomen door slijtage van voertuigen en wegdek (oxiden, carbonaten,...) kunnen we met onze analyses niet onderscheiden van de mineralen van puur bodemstof.

In 2.4.4 gaven we al aan dat we de opbrengst van enkele elementen op circa 70% schatten bij de gebruikte analysemethode. Om hiervoor te corrigeren vermenigvuldigen we de concentraties van Al en Ti met een factor 1,43 (= 0,70⁻¹).

$$Al^{\circ} = 1,43 Al$$

$$Ti^{\circ} = 1,43 Ti$$

Uit het eerste Chemkar-onderzoek bleek dat er een zeer goede correlatie was tussen Al en Si. Daarom besloten we om in de vervolgstudies enkel nog Al te bepalen op kwartsvezelfilters. Het schrappen van Si uit de analyselijst maakte het dus mogelijk om met slechts één type filter (en één toestel) te werken. Voor de bepaling van Si moet men namelijk met teflonfilters werken omdat Si nu eenmaal één van de hoofdbestanddelen van kwarts is. De concentratie van Si leiden we af uit die van Al via onderstaande formule. De factor 3,42 geeft de typische (en vrij constante) verhouding weer tussen Si en Al in de aardkorst¹².

$$Si^* = 3,42 Al^{\circ}$$

2.5.3 Zeezout

$$zeezout = Cl^{-} + 1,45 Na^{+}$$

De formule voor de berekening van zeezout is gebaseerd op de vrij constante samenstelling van zeezout¹³. Ze berekent de totale hoeveelheid zeezout door middel van de concentratie van wateroplosbaar natrium en wateroplosbaar chloride. De factor 1,45 schat de aanwezigheid van alle andere ionen behalve Cl⁻ (bijvoorbeeld SO₄²⁻, Mg²⁺, ...). De reden waarom Cl⁻ apart wordt meegerekend is dat dit ion kan verdwijnen uit het fijn stof door reactie met gasvormig HNO₃ waarbij vast NaNO₃ en vluchtig HCl ontstaat. Zeezout waarbij een aanzienlijk deel van het chloride vervangen is door nitraat noemen we 'verouderd' zeezout.

In 6.2 gaan we dieper in op de bijdrage van zeezout aan PM₁₀.

2.5.4 Niet-zeezout-sulfaat

$$nssSO_4^{2-} = SO_4^{2-} - 0,231 Na^{+}$$

Hoewel we sulfaat vooral als een secundaire anorganische component beschouwen, is een klein deel ervan afkomstig uit zeezout. Om hiervoor te corrigeren gebruiken we de concentratie van Na⁺. In de praktijk bedraagt de zeezoutbijdrage aan sulfaat echter nooit meer dan enkele procenten.

¹²Taylor S.R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28, 1273-1285.

¹³Riley JP en Chester R, Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, 1971, New York.

Tegenwoordig bestaan er verschillende technieken om op vrij geavanceerde, automatische wijze fijn stof in lucht te bepalen. De EU-standaardmethode is echter nog steeds gebaseerd op een heel 'klassiek' principe: gedurende 24 uur wordt lucht door een vooraf gewogen filter gezogen aan een gekend debiet ($2,3 \text{ m}^3/\text{u}$). Uit de massatoename en het totale debiet berekent men dan de concentratie fijn stof in de lucht.

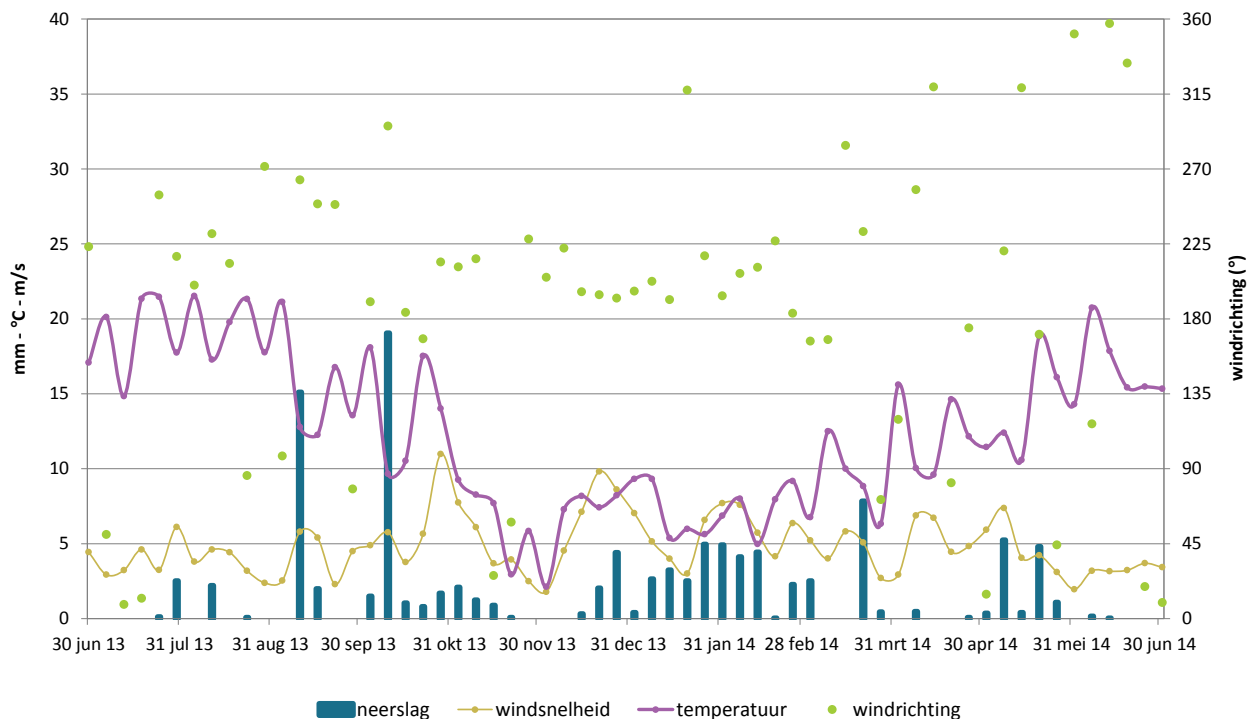
- De voorgeschreven conditioneringstijd (= 48 u) voor de filters bij de EU standaard onder bepaalde omstandigheden te kort is. Soms gaan filters op het veld nog extra water – en dus massa – opnemen.
- Verschillende merken van kwartsvezelfilter anders kunnen reageren en andere adsorptiekenmerken hebben (zodat de verschillen in gemeten massa soms kunnen oplopen tot circa 20%).

Momenteel werkt werkgroep CEN TC264/WG15 aan een nieuwe versie van de EU-standaardmethode die de beschreven problemen zo goed mogelijk moet aanpakken. Dit is geen eenvoudige opdracht omdat er moet gezocht worden naar een compromis tussen de wetenschappelijk beste methode (met de laagste onzekerheid) en de meest praktische methode met een breed draagvlak over de verschillende lidstaten.

Tot slot doen deze artefacten zich ook voor bij gezondheidstudies over fijn stof. De huidige grens- en richtwaarden, die deels vastgelegd zijn op basis van dergelijke studies, zijn dus ook gebaseerd op de referentiemethode, met al zijn artefacten en onzekerheden.

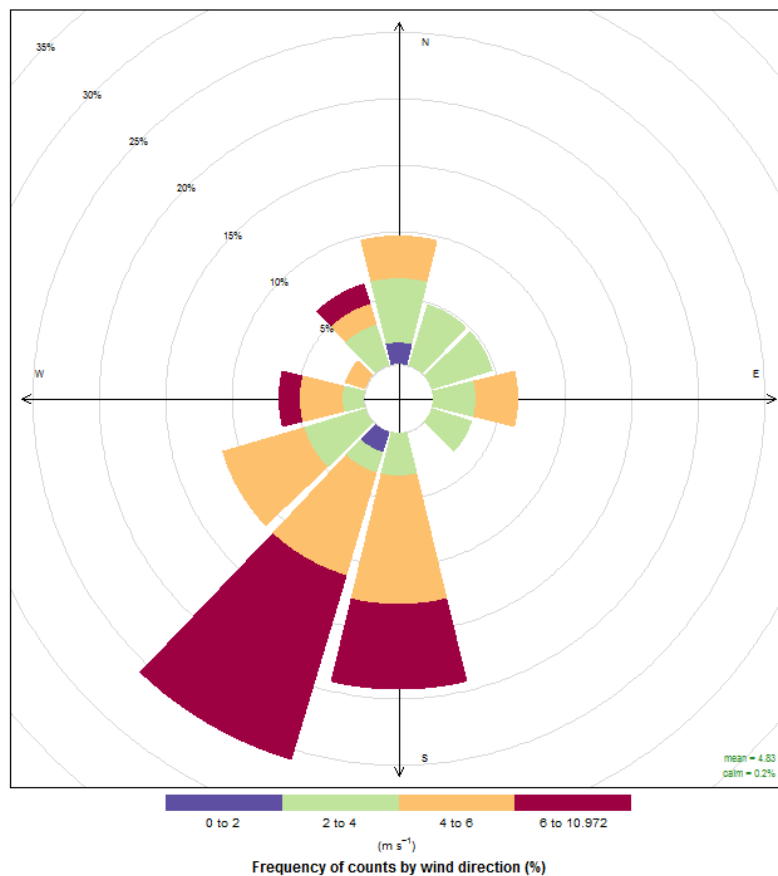
Een grafisch overzicht van de meteowaarden tijdens het project is te zien in Figuur 18.

Figuur 18: Overzicht van de weerkundige data van alle Chemkar meetdagen



Figuur 19 toont onder de vorm van een windroos het aantal dagen per windsector en per windsnelheid voor het volledige project. We zien dat de wind heel vaak uit de zuidwestelijke of zuidelijke richting waaide. Dit is een vrij normale situatie voor Vlaanderen. We weten dat lucht van over de oceaan doorgaans erg gunstig is voor de luchtkwaliteit. Maritieme lucht bevat doorgaans weinig fijn stof, zorgt voor veel verdunning en zorgt vaak voor regen die de vervuiling wegwast. Bij lucht van over het vasteland zien we net het tegenovergestelde. Over de volledige dataset zijn er 41 dagen met ‘westelijke’ en 21 dagen met ‘oostelijke’ wind. We kunnen dus stellen dat er **dubbel zoveel dagen zijn met “gunstige” meteo dan dagen met “ongunstige” meteo**. Verder valt ook de erg zachte winter op. Volgens het KMI was de winter van 2014 (= december 2013 tot februari 2014) de op één na zachtste winter sinds het begin van de metingen in 1833¹⁴.

¹⁴ <http://www.meteo.be/meteo/view/nl/18606670-2014.html>



2.6.2 Vergelijking met weersomstandigheden bij de vorige Chemkar projecten

Het vergelijken van meetresultaten van verschillende perioden is een moeilijke zaak. De vorming en het voorkomen van de verschillende fracties van fijn stof zijn sterk afhankelijk van het weer. Deze afhankelijkheid is erg complex en er valt niet eenvoudig voor te corrigeren. Om toch een algemeen, kwalitatief beeld te krijgen van de weersomstandigheden op de bemonsteringsdagen hebben we enkele weerkundige data van het huidige en de vorige projecten samengevat in Tabel 5. De parameters in de tabel staan min of meer in verband met de concentraties van fijn stof. Zo weten we dat dagen met hoge fijnstofconcentraties zich vaak voordoen bij wind uit oostelijke richting en/of wanneer er weinig wind is. Op dagen met neerslag is er doorgaans veel minder fijn stof in de lucht. De cijfers laten niet toe om de data om te rekenen naar bijvoorbeeld een “gemiddeld jaar” (als dat al zou bestaan), maar het is wel mogelijk om in te schatten of de huidige periode vergelijkbaar was met die van vorige studies.

Uit de tabel blijkt dat het huidige project voor verschillende data in de lijn van de vorige projecten ligt. Het percentage dagen met lage windsnelheid is wel erg laag in verhouding tot de vorige vier projecten. Dit zal zonder twijfel tot meer verdunning geleid hebben. Hoewel het aantal dagen met neerslag normaal is, valt in Figuur 18 wel op dat deze vooral in de wintermaanden vielen. De gemiddelde temperatuur ligt door de zachte wintermaanden ook vrij hoog. Omdat de concentraties in de winter gewoonlijk hoger zijn dan in de zomermaanden zal dit zachte, natte weer ook een gunstig effect gehad hebben op de luchtkwaliteit. **De**

projectperiode valt dus te omschrijven als “gunstig voor de luchtkwaliteit” In dezelfde periode zagen we trouwens ook in het vaste VMM-meetnet opvallend lage meetresultaten en relatief weinig smogdagen.

Tabel 5: Vergelijking van enkele weerkundige parameters voor de vijf Chemkar projecten

Project	periode	% wind uit [NO-ZO]	% dagen met wind < 3m/s	% dagen met neerslag	gemiddelde temperatuur (°C)
Chemkar 1	Sep 2006- Sep 2007	13%	26%	67%	12,5
Chemkar 2	Okt 2008 – Nov 2009	18%	20%	52%	11,3
Chemkar 3	Feb 2010 – Feb 2011	13%	26%	71%	10,3
Chemkar 4	Jun 2011 – Jul 2012	11%	24%	60%	11,3
Chemkar 5	Jun 2013 – Jul 2014	15%	15%	65%	12,4

[illegible]

3 OVERZICHT VAN DE DATASET

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk geven we de basisresultaten van het onderzoek weer zonder veel interpretatie of verdere berekeningen. Het hoofdstuk bevat het jaarverloop van alle gemeten componenten op alle meetplaatsen met telkens een *boxplot*¹⁵ per meetplaats. Verder tonen we ook de gemiddelden per meetplaats en de relatieve verschillen tussen de meetplaatsen.

3.2 Jaarverloop en boxplots per component

Het volgende deel toont de jaarverlopen en *boxplots* van de gemeten componenten. De datareeksen bevatten alle data die we gebruikten voor verdere berekeningen.

3.2.1 PM₁₀ (totale massa)

Het jaarverloop van PM_{10} toont dat de concentraties doorgaans op alle plaatsen parallel verlopen. Dit komt door het grote aandeel van secundair stof in PM_{10} . Secundair stof vormt zich door reacties van primair uitgestoten gassen. Deze processen vergen doorgaans uren of zelfs dagen waardoor er een grote regionale spreiding ontstaat. De concentraties worden als het ware uitgesmeerd over een groot grondgebied.

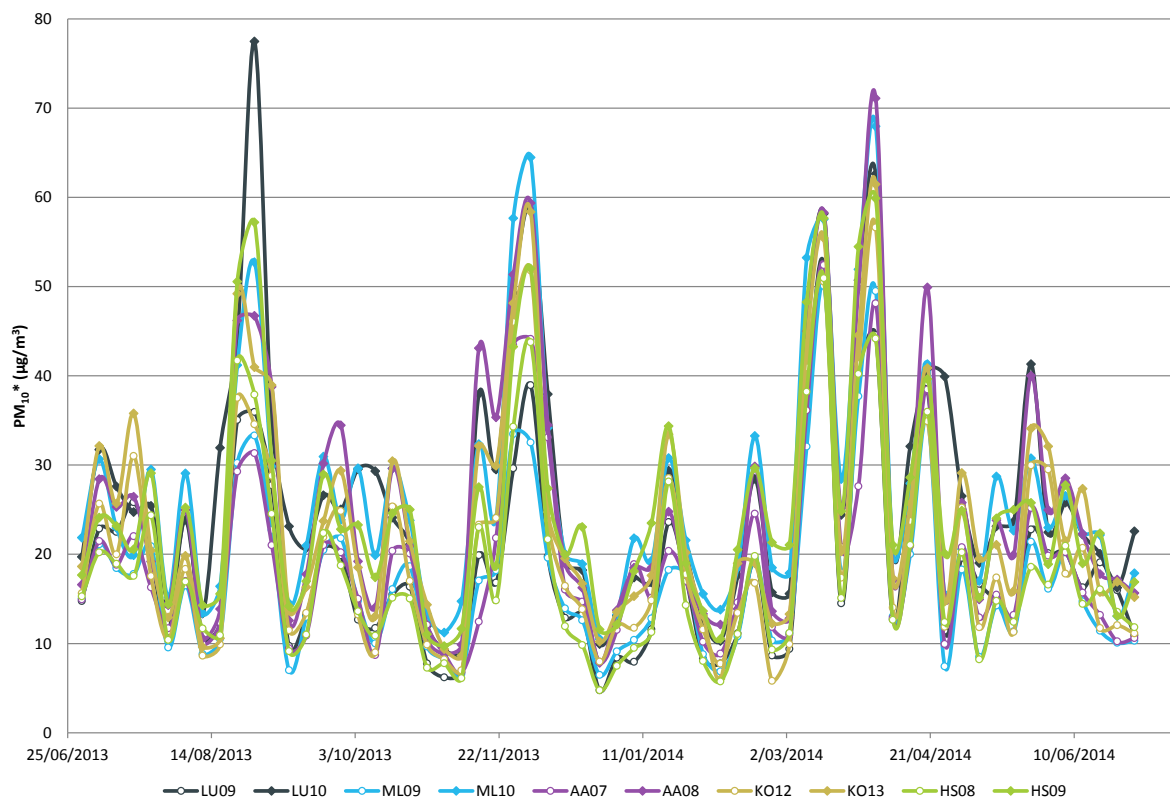
Naast de algemene, regionale trend merken we wel lokale bijdragen die soms aanzienlijk kunnen oplopen. Het lokale verschil tussen achtergrond en *hotspot* is in alle steden duidelijk zichtbaar in de *boxplot*. Deze lokale toenames zijn nog veel duidelijker bij bepaalde aparte, doorgaans primaire componenten die we hierna bespreken.

¹⁵ De boxplots werden getekend volgens de meest courante methode waarbij:

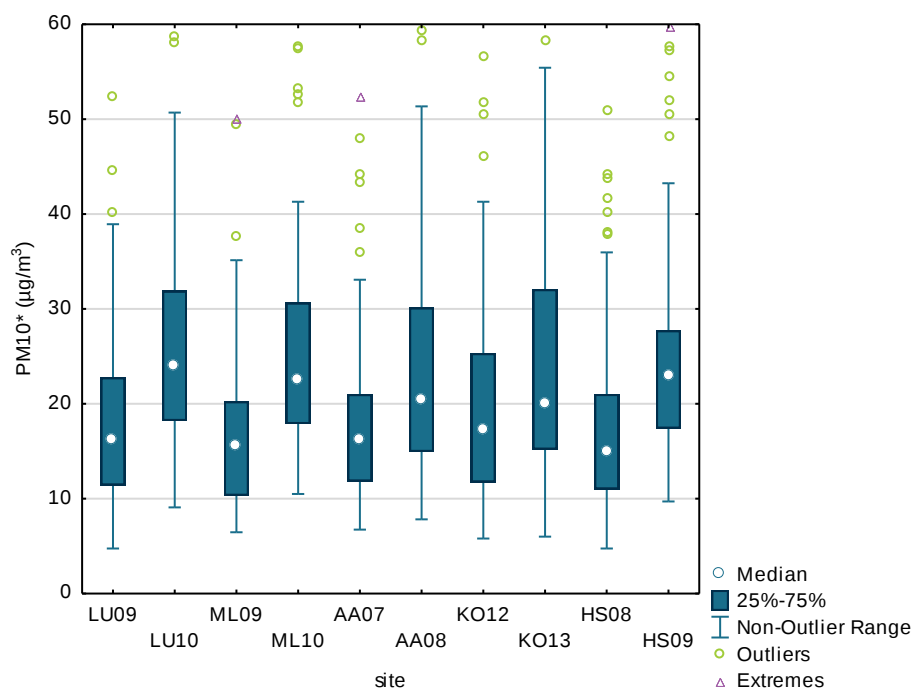
- box = 25% en 75% percentiel, met binnenin de mediaan. De lengte van de box noemt men de interkwartielafstand;
- whisker (non-outlier range) = hoogste en laagste waarde die geen uitbijter is;
- uitbijter (outlier) = waarde die tussen 1,5 keer en 3 keer de interkwartielafstand van de box gelegen is;
- extreem = waarde die meer dan 3 keer de interkwartielafstand van de box gelegen is.

Voor de schaal van de boxplot kozen we de range waar alle whiskers binnen lagen. Soms zijn de extremen dus niet in de boxplots te zien. In de jaarverlopen zijn de extremen wel allemaal weergegeven.

Figuur 20: Jaarverloop van netto PM₁₀ voor alle meetplaatsen



Figuur 21: Boxplot van netto PM₁₀ voor alle meetplaatsen



3.2.2 Elementaire koolstof

Elementaire koolstof (EC) kan men beschouwen als de concentratie aan ‘roetdeeltjes’ in de lucht. EC is dan ook een component die we in verband brengen met de verbranding van fossiele brandstoffen en dan vooral met (diesel)verkeer. Er zijn verschillende aanwijzingen dat EC een zeer grote rol speelt in de gezondheidsschade van fijn stof. EC is daarom ook een van de belangrijkste bestanddelen bij chemisch onderzoek van fijn stof.

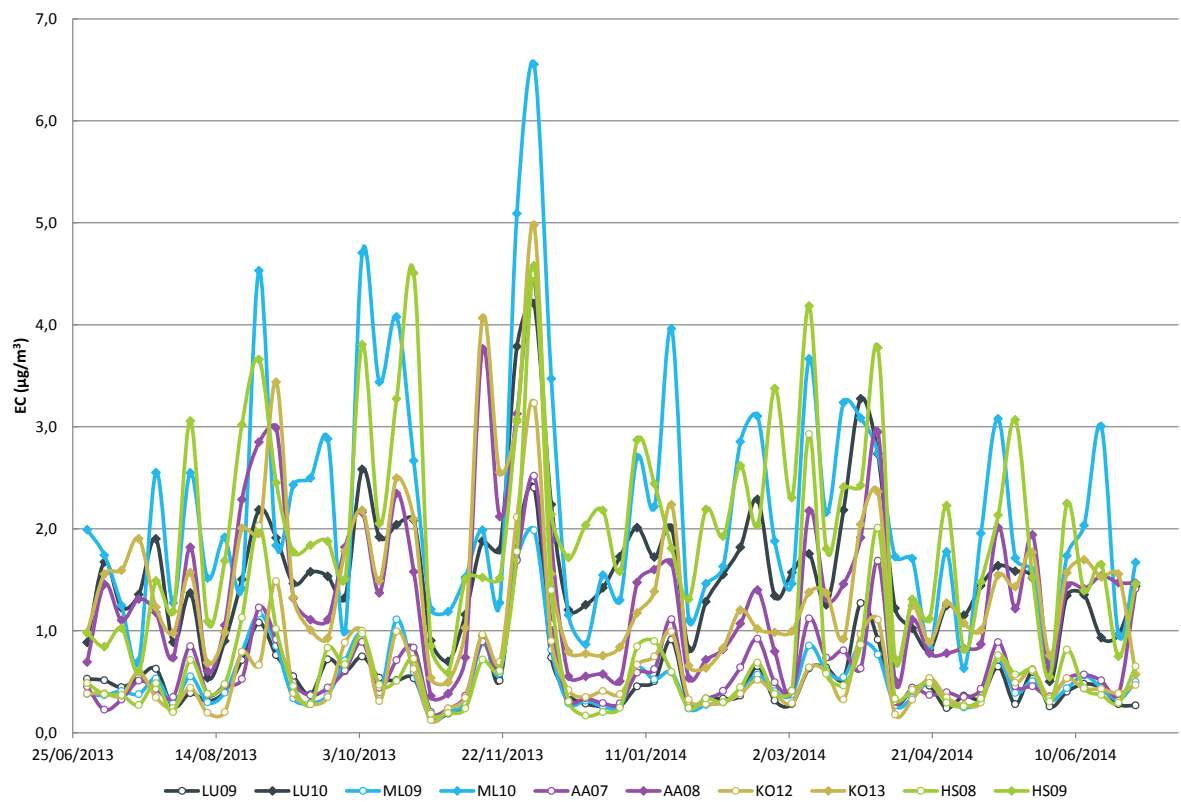
In het jaarverloop is duidelijk te zien dat de EC-concentraties op de verschillende meetplaatsen veel minder gecorreleerd zijn dan bij totaal PM₁₀. Dit geeft aan dat de EC-problematiek vooral een lokale problematiek is. Dit blijkt ook uit de *boxplot*. In alle steden zijn de EC-concentraties 3 tot 4 keer hoger op de *hotspot* dan op de achtergrond.

De hoogste waarden maten we doorgaans op de *hotspots* in Mechelen en Hasselt. Dit heeft mogelijk te maken met de nabijheid van verkeerslichten waar voertuigen dus vaker stilstaan en/of optrekken en voor extra uitstoot zorgen.

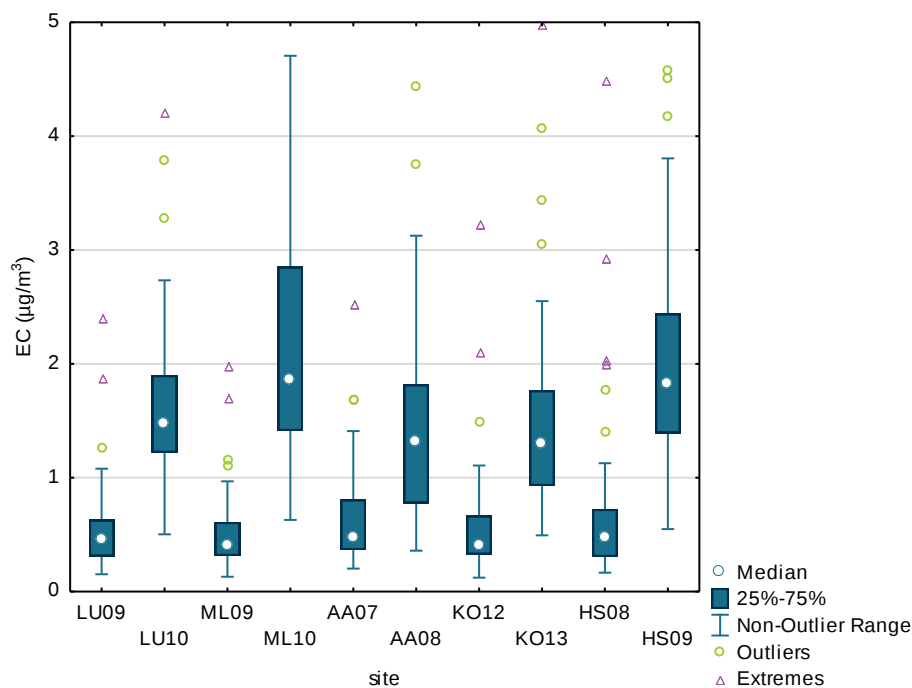
Tot slot moeten we opmerken dat EC vooral 'een maat' is voor de verkeersbijdrage aan PM_{10} . De totale verkeersbijdrage aan PM_{10} is een stuk hoger omdat verkeer ook zorgt voor de uitstoot van organische massa en bepaalde metalen. Bovendien doet verkeer ook heel wat mineraal stof opwaaien. Daarnaast levert verkeer ook een belangrijke secundaire bijdrage. Verkeer stoot heel wat NO_x -gasen uit die nitraatdeeltjes vormen en een relatief groot aandeel in PM_{10} hebben. Al deze zaken maken het niet eenvoudig om de totale bijdrage van verkeer aan PM_{10} te bepalen.

[illegible]

Figuur 22: Jaarverloop van elementaire koolstof (EC) voor alle meetplaatsen



Figuur 23: Boxplot van elementaire koolstof (EC) voor alle meetplaatsen



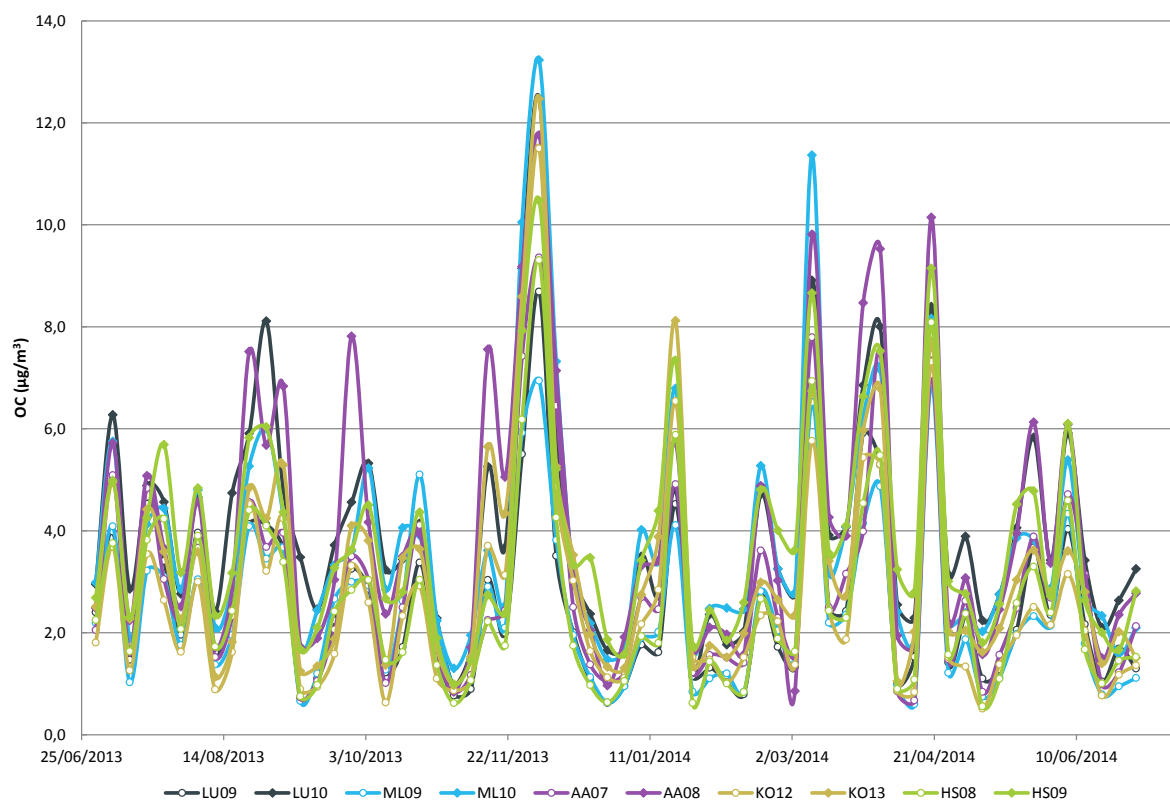
3.2.3 Organische koolstof (OC)

In tegenstelling tot elementaire koolstof kan organische koolstof (OC) op heel wat verschillende manieren in de lucht terechtkomen. OC is zonder twijfel de meest complexe en minst begrepen van alle fracties van fijn stof. Naast een deel 'primaire' OC (POC) dat rechtstreeks in de lucht komt bij verbrandingsprocessen, bijvoorbeeld uit plantendeeltjes, is een aanzienlijk deel van secundaire aard. Het secundaire OC (SOC) ontstaat door reacties en condensatie van organische gassen in de lucht. Omdat deze chemische reacties een zekere tijd nodig hebben en afhankelijk zijn van andere processen in de atmosfeer heeft SOC eerder een 'regionaal karakter'. Dit verklaart ook waarom de relatieve verschillen tussen de meetplaatsen kleiner zijn en er een grotere onderlinge correlatie is dan bij EC.

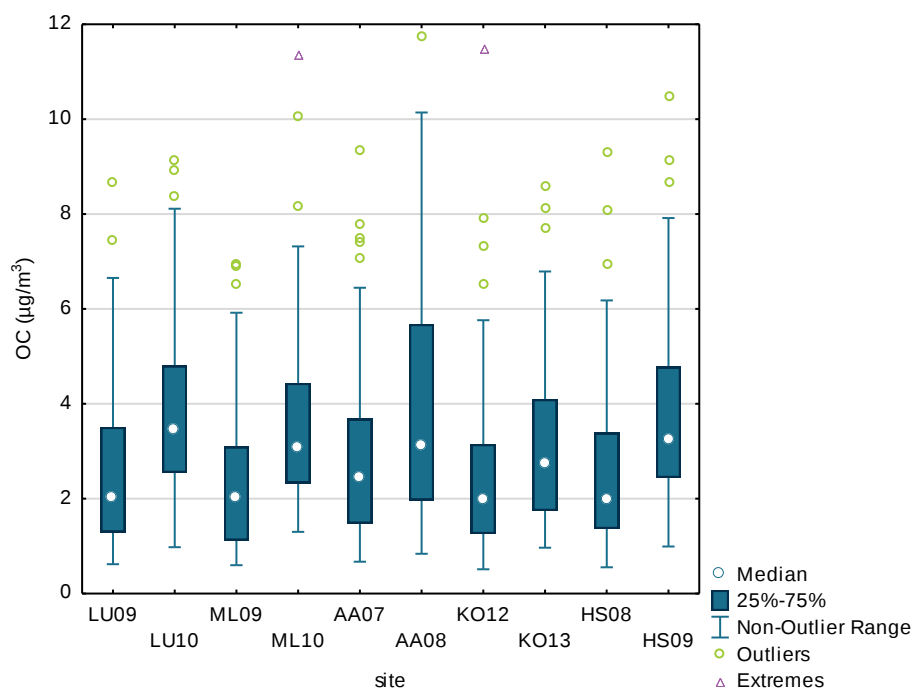
Het jaarverloop en de *boxplot* tonen aan dat OC inderdaad een combinatie is van een regionale achtergrond (met waarschijnlijk een belangrijk deel SOC) met lokale verhogingen door verkeer. Ook bij OC zien we telkens de hoogste waarden op de *hotspots*, maar de relatieve verschillen zijn kleiner dan bij EC.

////////////////////////////////////

Figuur 24: Jaarverloop van organische koolstof (OC) voor alle meetplaatsen



Figuur 25: Boxplot van organische koolstof (OC) voor alle meetplaatsen



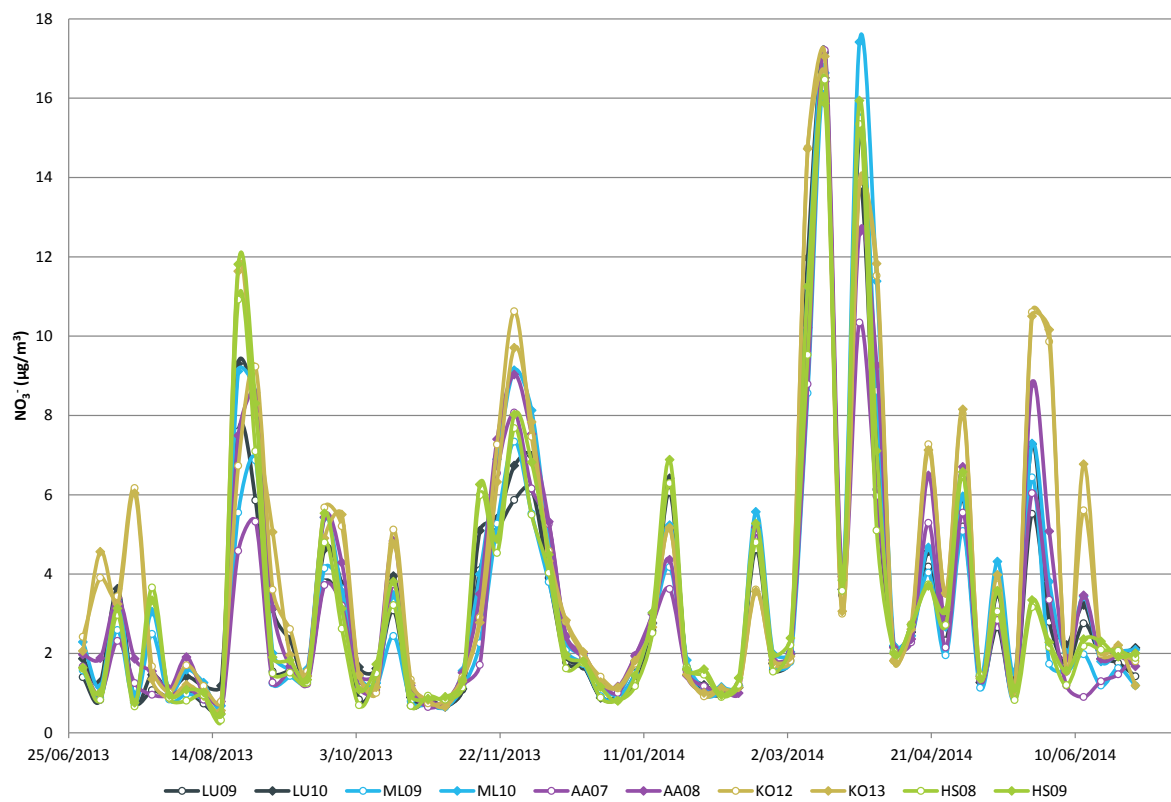
3.2.4 Nitraat (NO_3^-)

Nitraat is qua massa een van de belangrijkste componenten van PM_{10} . Het komt vooral voor onder de vorm van ammoniumnitraat, dat ontstaat door de reactie van gasvormige stikstofoxiden (NO_x) met ammoniak (NH_3). Daarnaast komt het ook voor als natriumnitraat, dat ontstaat na reactie van salpeterzuur (HNO_3) met zeezout ($NaCl$). Omdat nitraatverbindingen vooral voorkomen als secundair stof, dat ontstaat over een tijdsperiode van uren/dagen, zien we amper lokale uitschieters. De concentraties zijn binnen een relatief kleine regio als Vlaanderen daarom ook op alle meetplaatsen sterk vergelijkbaar.

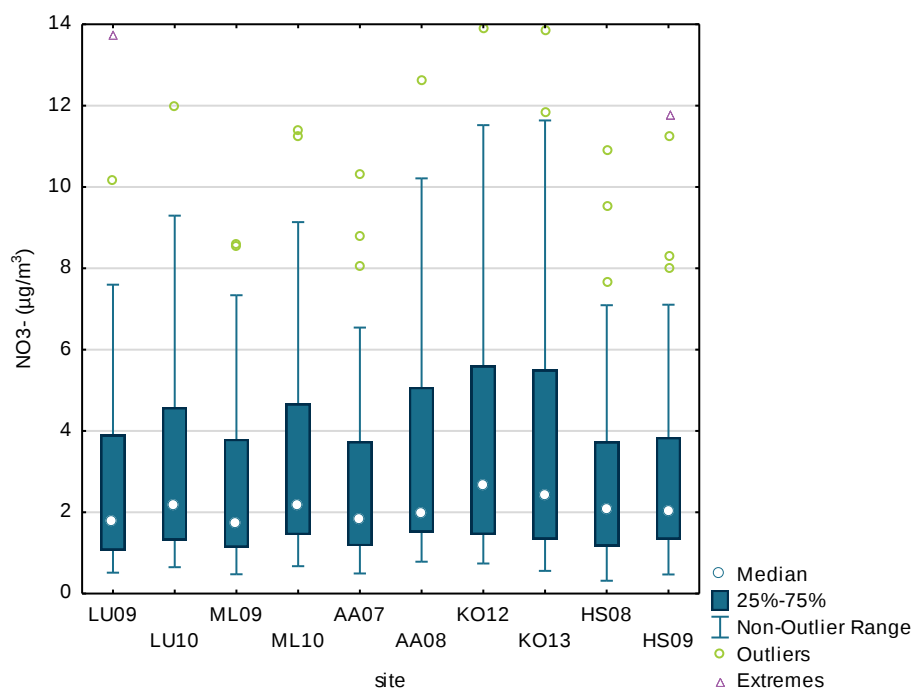
Eind mei zien we wel relatief grote lokale verschillen met toenemende concentraties van oost naar west. Hier zien we dat er bij uitmiddeling over 24 uren soms toch regionale verschillen kunnen zijn binnen Vlaanderen.

[illegible]

Figuur 26: Jaarverloop van nitraat (NO_3^-) voor alle meetplaatsen



Figuur 27: Boxplot van nitraat (NO_3^-) voor alle meetplaatsen



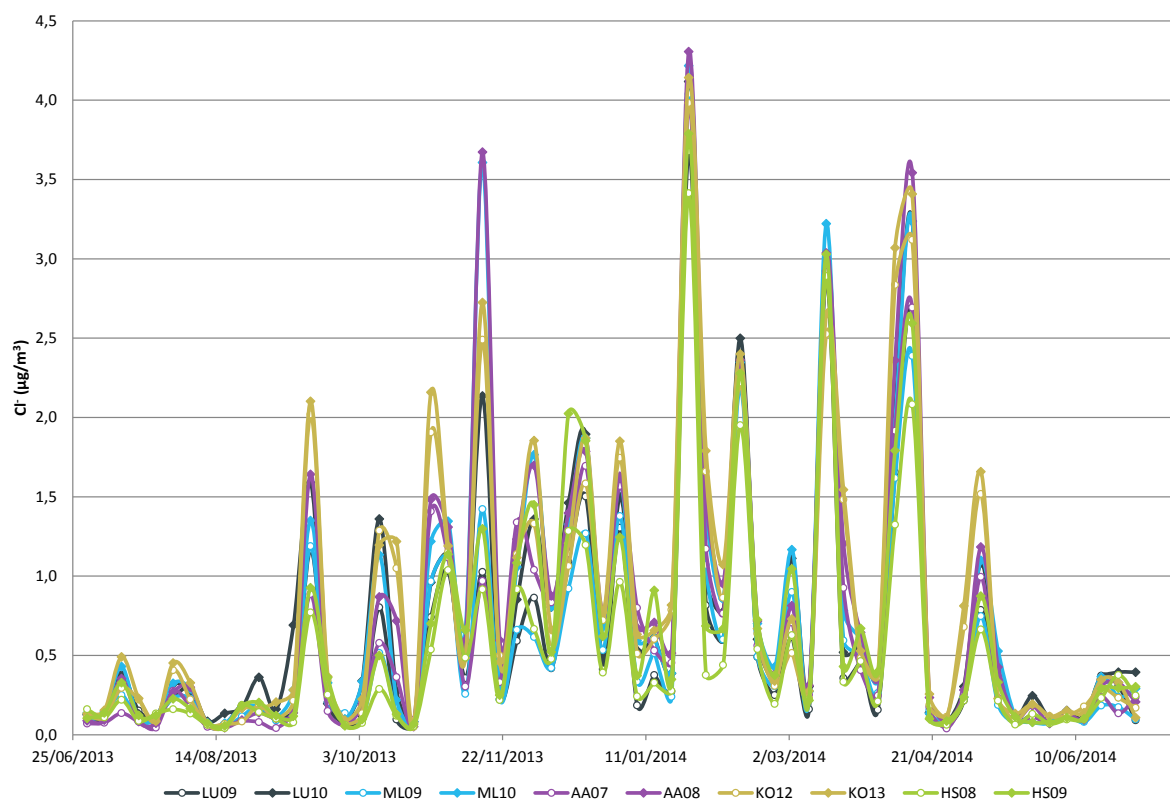
3.2.5 Chloride (Cl^-)

Chloride is hoofdzakelijk afkomstig van zeezout. Omdat het kan wegreageren met zuren in de lucht zoals salpeterzuur (HNO_3), is het dus vooral een tracer voor 'vers' zeezout. Naarmate zeezout langer in de lucht aanwezig is, treedt er verlies van chloride op.

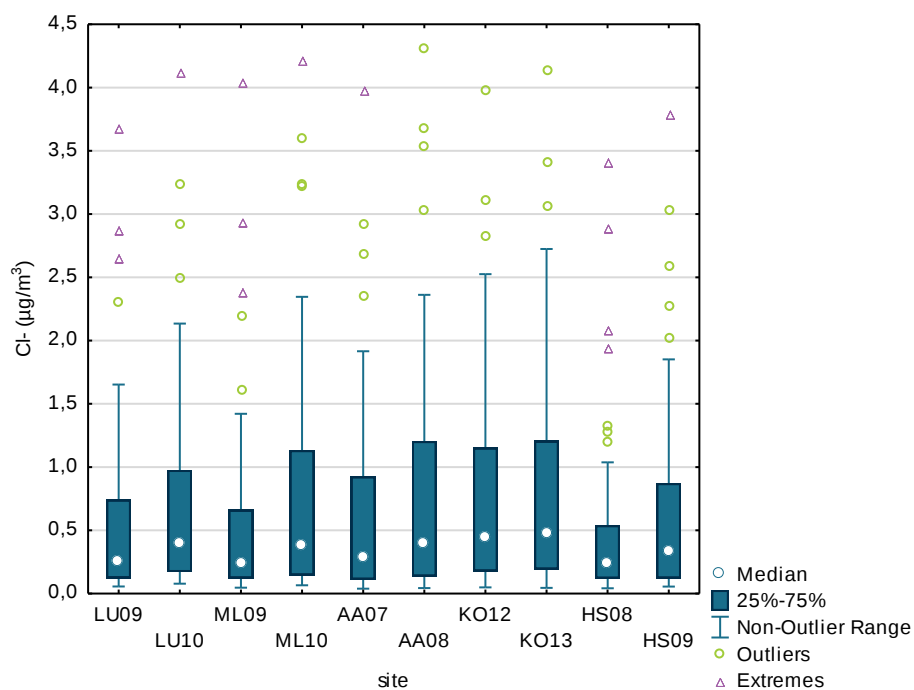
De *boxplot* toont ook dat de concentraties zeezout doorgaans iets hoger zijn op de *hotspots* in vergelijking met de achtergrond. Dit lijkt aan te geven dat verkeer ook een kleine hoeveelheid zeezout doet heropwaaien.

[illegible]

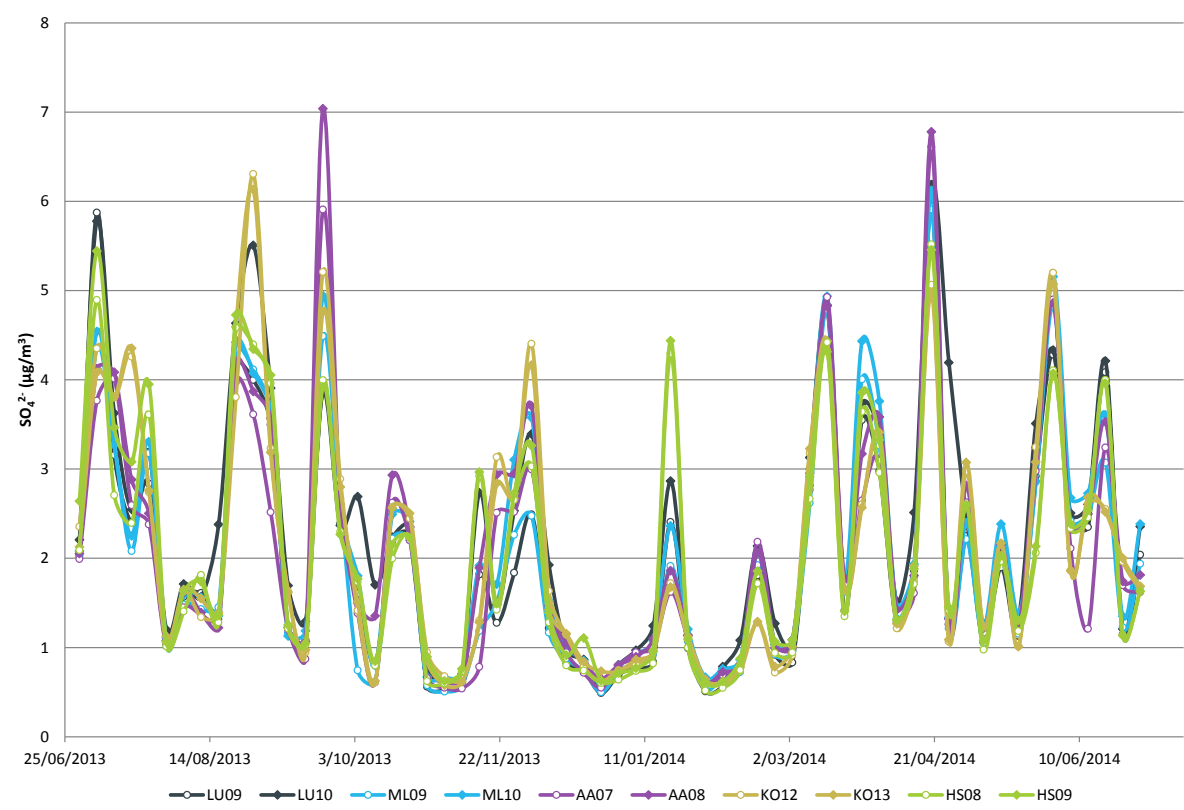
Figuur 28: Jaarverloop van chloride (Cl^-) voor alle meetplaatsen



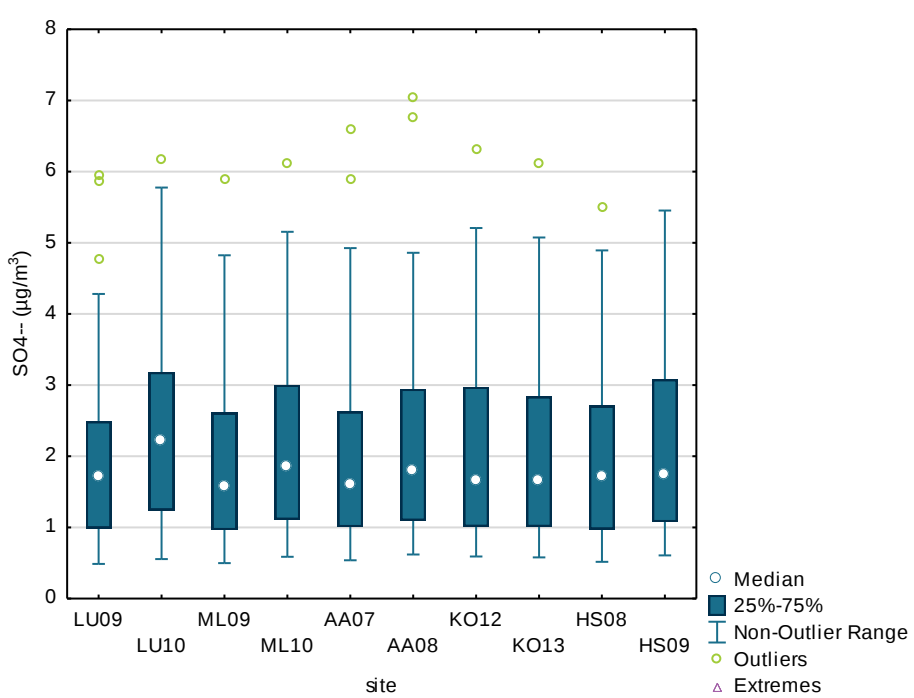
Figuur 29: Boxplot van chloride (Cl^-) voor alle meetplaatsen



Figuur 30: Jaarverloop van sulfaat (SO_4^{2-}) voor alle meetplaatsen



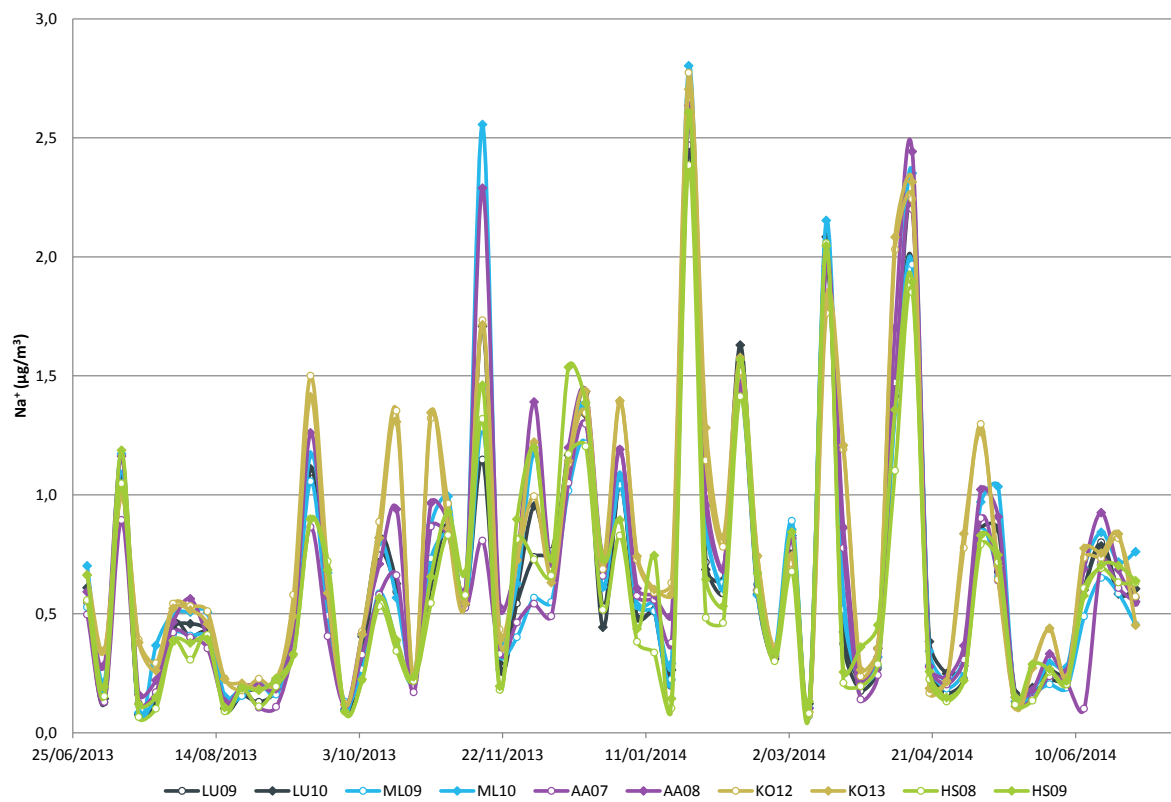
Figuur 31: Boxplot van sulfaat (SO_4^{2-}) voor alle meetplaatsen



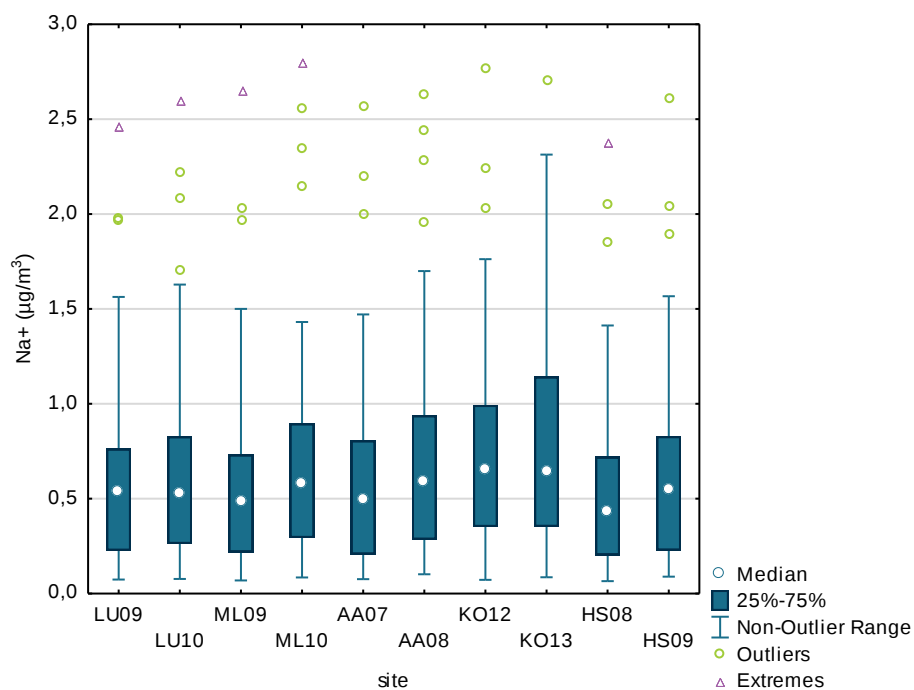
3.2.7 Sodium (Na^+)

Natrium is hoofdzakelijk afkomstig van zeezout en heeft dus ook een regionaal karakter. Daarnaast bevat bodemstof ook een kleine hoeveelheid natrium en kan het op sommige plaatsen uitzonderlijk voorkomen door het gebruik van strooizout. Het jaarverloop en de *boxplot* van natrium lijken sterk op die van chloride. Verder blijken de concentraties ook telkens iets hoger te zijn op de *hotspots* dan op de achtergrond. Omdat we dit ook zien voor chloride kunnen we dus wel stellen dat verkeer zorgt voor het heropwaaien van een deel van het neergevallen zeezout.

Figuur 32: Jaarverloop van natrium (Na^+) voor alle meetplaatsen



Figuur 33: Boxplot van natrium (Na^+) voor alle meetplaatsen



3.2.8 Ammonium (NH_4^+)

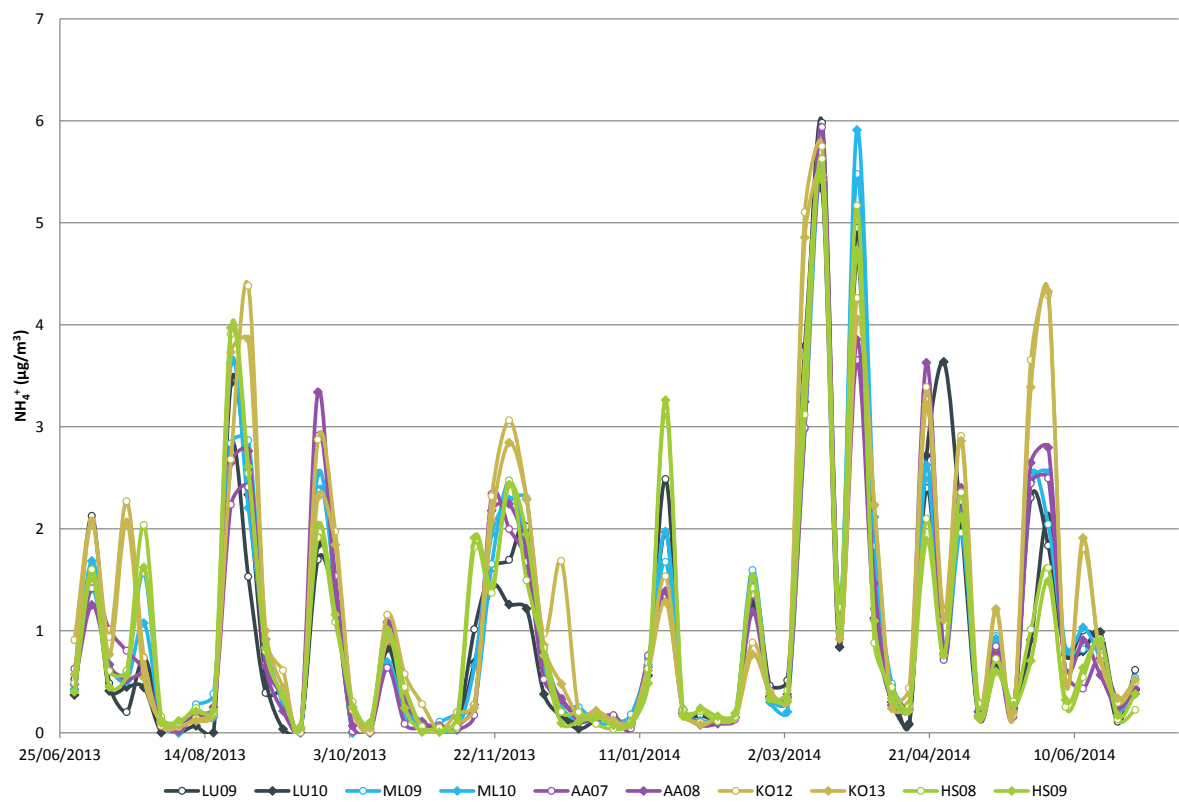
Ammonium is een belangrijke secundaire component die ontstaat uit ammoniak. Het komt vrijwel steeds voor als tegen-ion van nitraat of sulfaat, onder de vorm van NH_4NO_3 (ammoniumnitraat) of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ammoniumsulfaat). Het is dan ook niet verwonderlijk dat het jaarverloop sterk lijkt op dat van nitraat en sulfaat. Net als voor die twee componenten zien we ook hier een regionale trend met weinig verschillen tussen de meetplaatsen.

De iets lagere concentraties op de *hotspots* in vergelijking met de achtergrondlocaties zijn wel opmerkelijk. Dit heeft mogelijk te maken met de hogere concentraties aan andere tegenionen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) op de *hotspots* die in competitie treden met ammonium als tegenion voor nitraat en sulfaat.

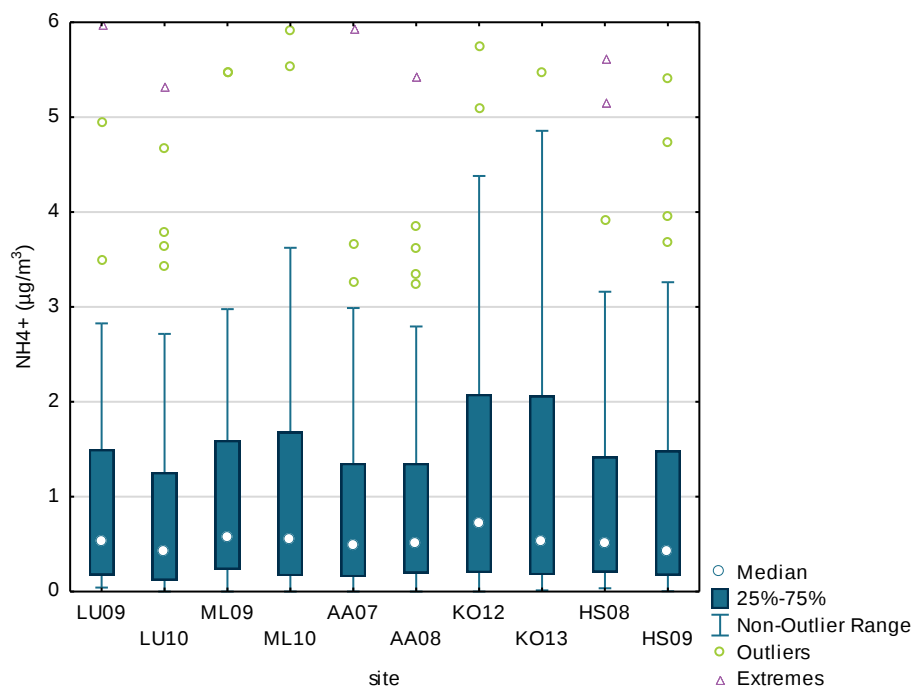
Net als bij nitraat zien we ook eind mei relatief grote lokale verschillen.

[illegible]

Figuur 34: Jaarverloop van ammonium (NH₄⁺) voor alle meetplaatsen



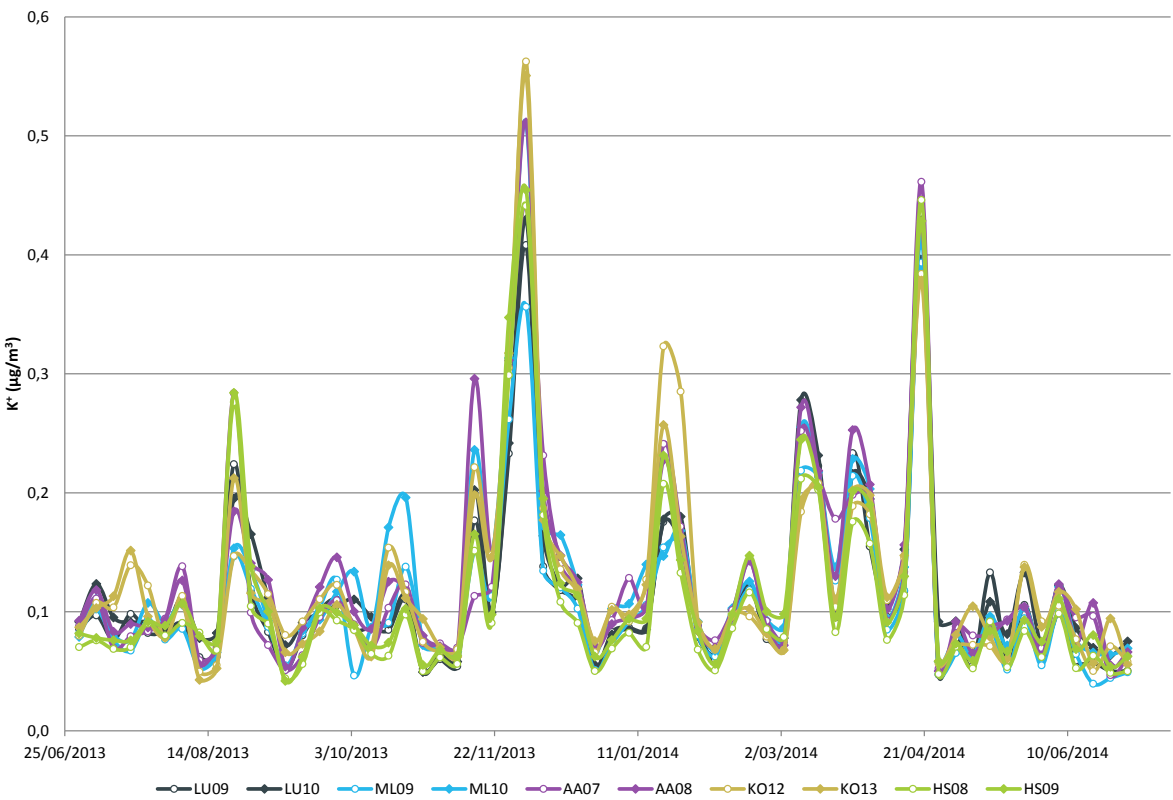
Figuur 35: Boxplot van ammonium (NH₄⁺) voor alle meetplaatsen



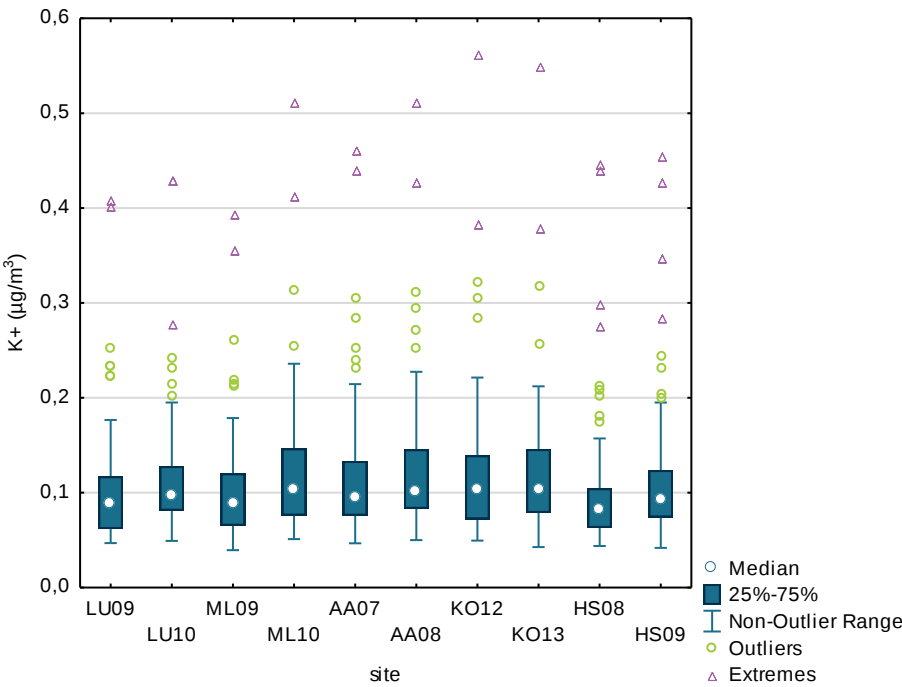
3.2.9 Kalium (K^+)

Kalium komt voor in bodemstof, in zeezout en komt vrij bij de verbranding van biomassa (hout). Doorgaans zijn de concentraties tussen de meetplaatsen vrij vergelijkbaar.

Figuur 36: Jaarverloop van kalium (K^+) voor alle meetplaatsen



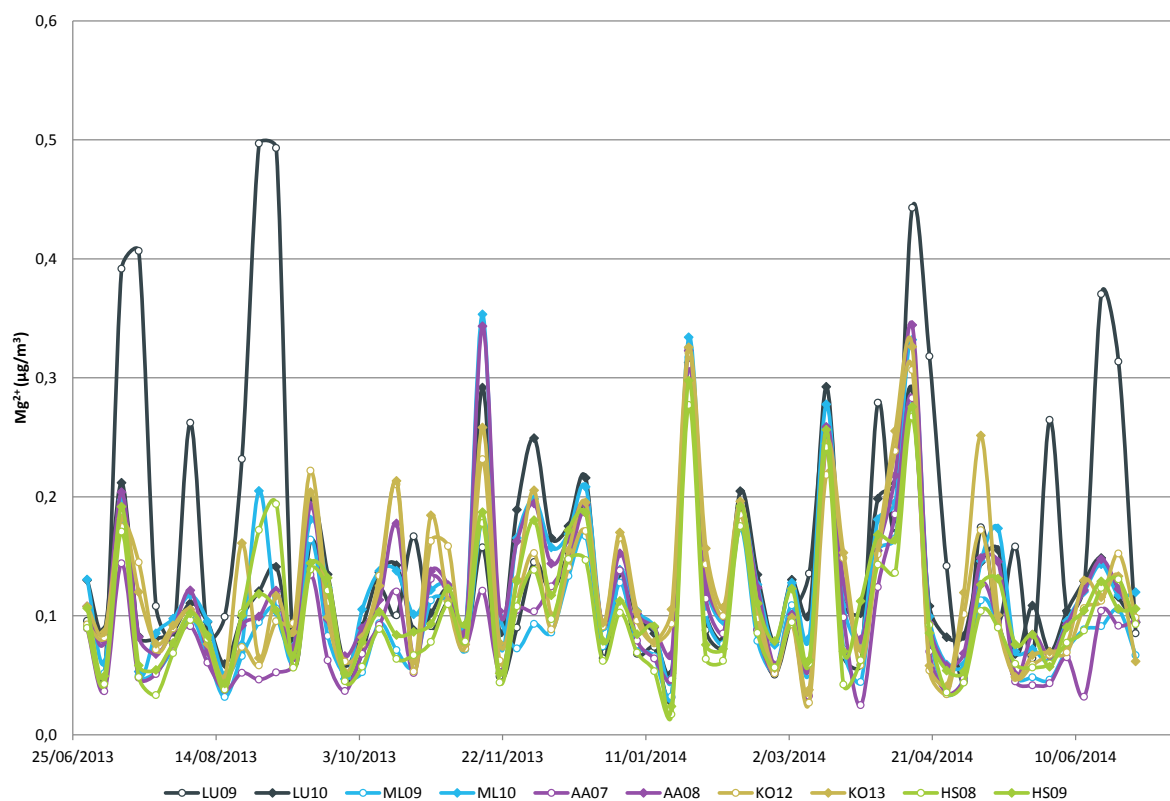
Figuur 37: Boxplot van kalium (K^+) voor alle meetplaatsen



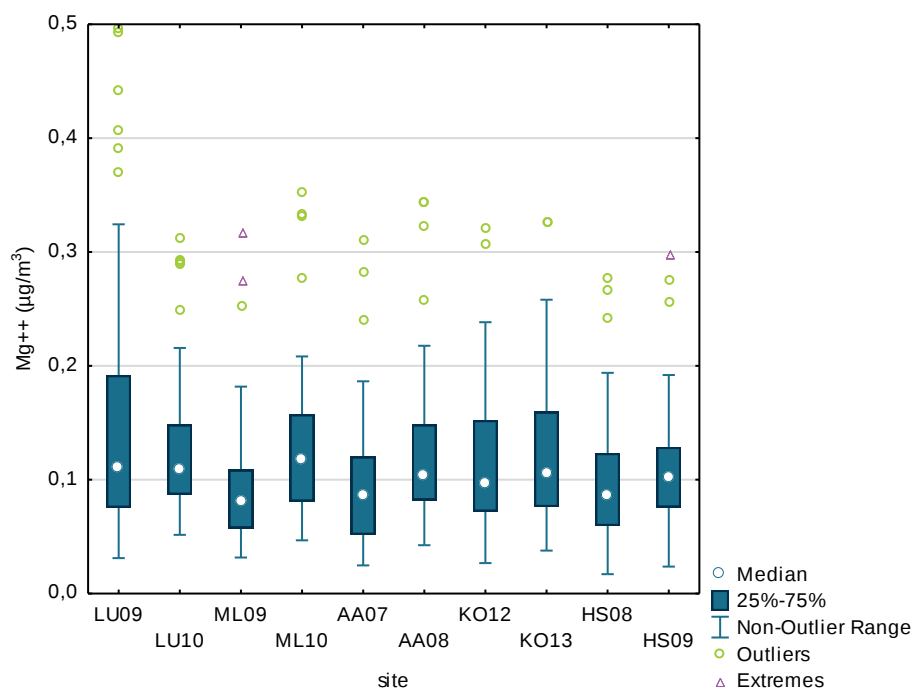
3.2.10 Magnesium (Mg^{2+})

Magnesium is net als natrium en chloride vooral afkomstig uit zeezout. Het jaarverloop en de *boxplot* zijn daarom ook sterk vergelijkbaar. De concentratie is wel bijna een grootteorde lager. Net als bij natrium en chloride zijn de concentraties op de *hotspots* telkens iets hoger dan op de achtergrond. De af en toe lokale verhogingen op meetplaats LU09 zijn opvallend maar het is niet duidelijk wat hun oorsprong is, mogelijk spelen lokale bouwwerken een rol.

Figuur 38: Jaarverloop van magnesium (Mg^{2+}) voor alle meetplaatsen



Figuur 39: Boxplot van magnesium (Mg^{2+}) voor alle meetplaatsen



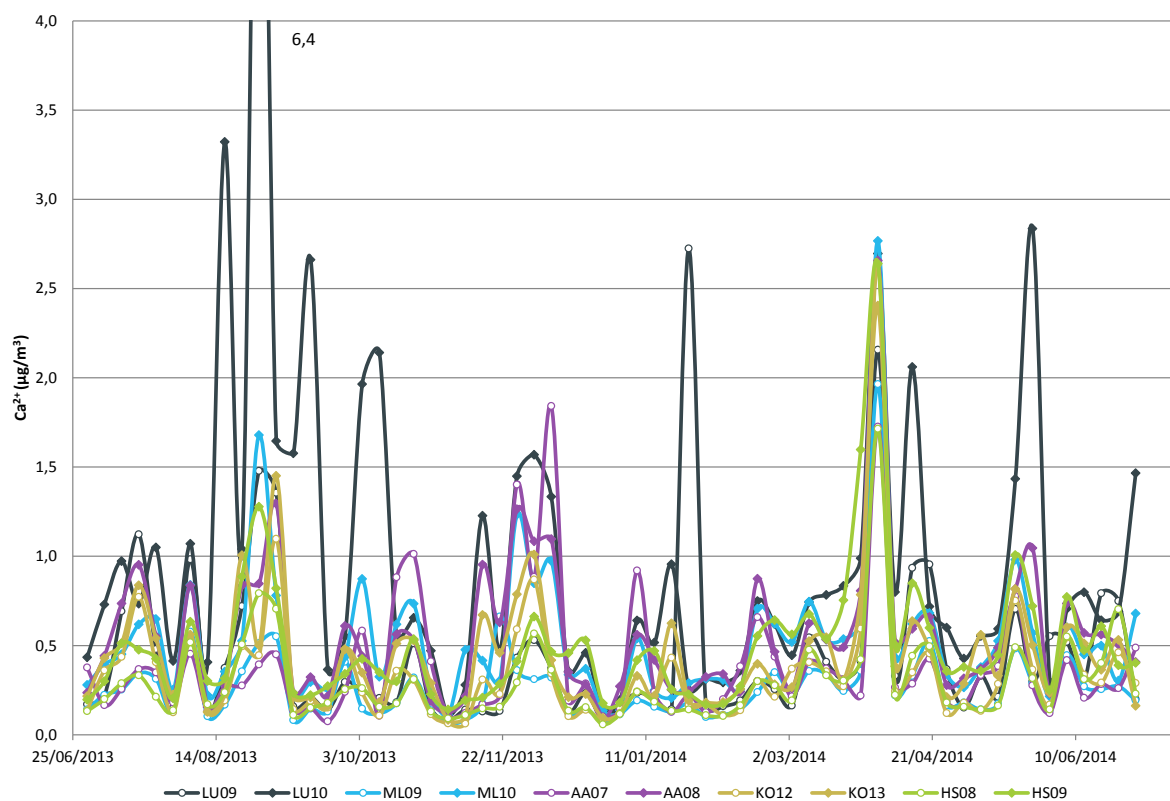
3.2.11 Calcium (Ca^{2+})

Wateroplosbaar calcium is vooral afkomstig van bodemstof, waarin het vooral voorkomt als calciumcarbonaat. Het is ook aanwezig in zeezout, maar dit aandeel is doorgaans klein in vergelijking met het aandeel uit bodemstof.

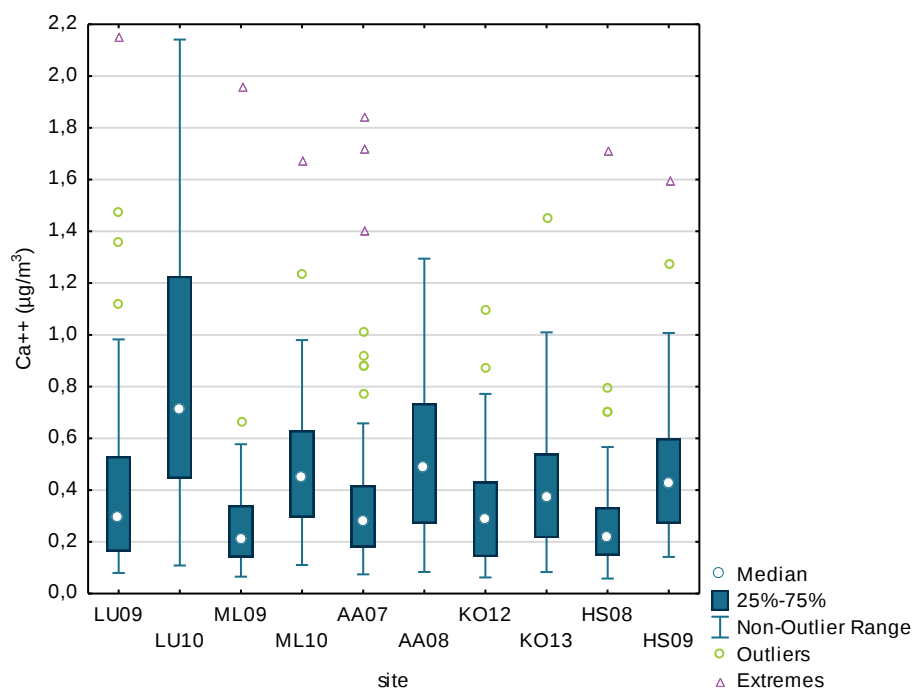
Het jaarverloop en de *boxplot* tonen aan dat er regelmatig lokale verhogingen zijn van calcium op de *hotspots*. Een deel van deze verhogingen is waarschijnlijk te wijten aan het heropwaaien van bodemstof of de slijtage van het wegdek. De hogere pieken bij LU10 zijn vermoedelijk te wijten aan lokale bouwwerken.

[illegible]

Figuur 40: Jaarverloop van calcium (Ca^{2+}) voor alle meetplaatsen



Figuur 41: Boxplot van calcium (Ca^{2+}) voor alle meetplaatsen

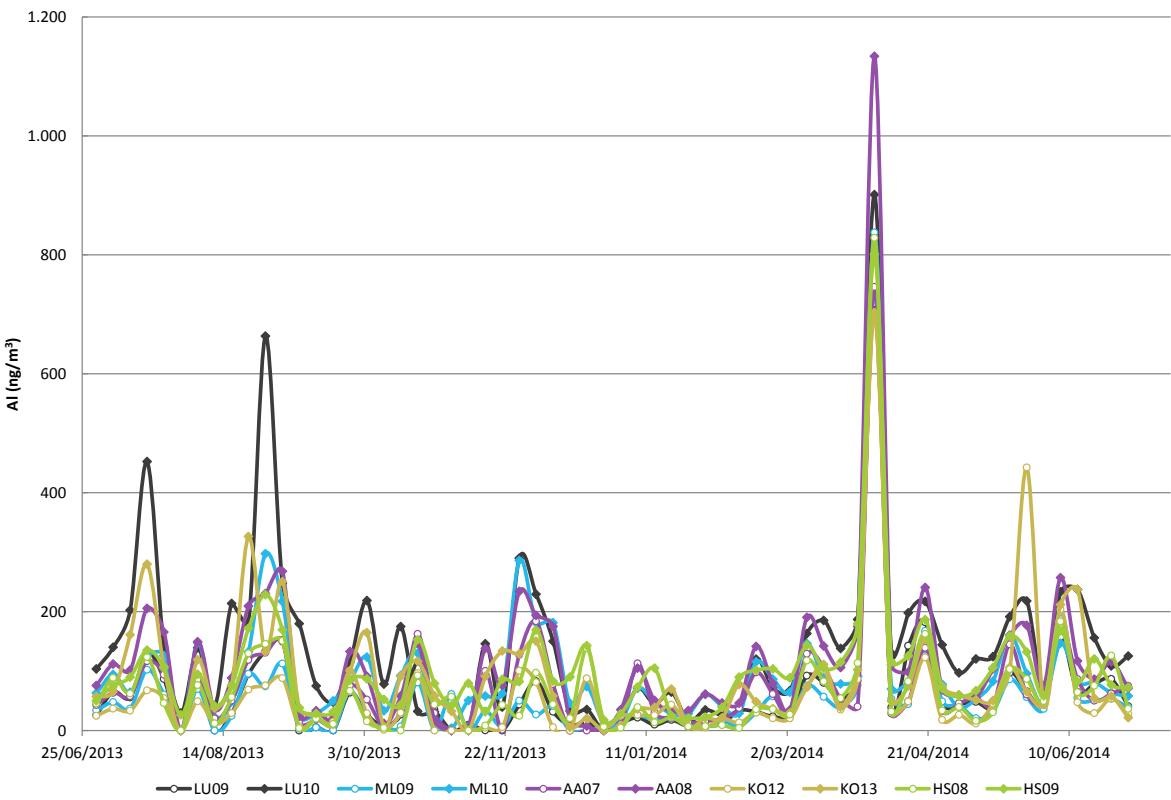


3.2.12 Aluminium (Al)

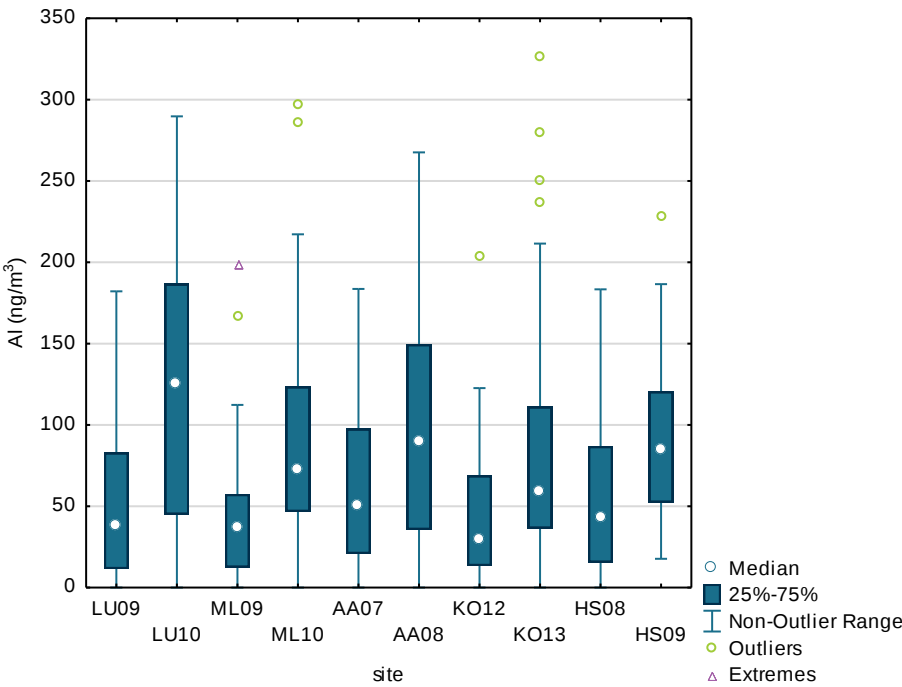
Aluminium komt vrijwel altijd voor als aluminiumoxide en is meestal afkomstig van bodemstof. Omdat bodemstof doorgaans vrij grof is (tussen 2,5 en 10 μm) en minder grote afstanden aflegt dan de fijne fractie (kleiner dan 2,5 μm) is het vaker een lokaal probleem. Dit blijkt ook uit de *boxplot* en de verschillen tussen *hotspot* en achtergrond. Op sommige dagen was de bijdrage echter afkomstig van langeafstandstransport (bijvoorbeeld 2 april 2014, zie ook 5.4).

Verkeer kan op twee manieren aluminium in de lucht brengen: door slijtage van voertuigen (koetswerk) en door het doen opwaaien van bodemstof. Omdat de andere bodemelementen ook telkens duidelijk verhoogd zijn in de *street canyons* kunnen we stellen dat de bijdrage via bodemstof vrijwel zeker de belangrijkste is.

Figuur 42: Jaarverloop van aluminium (Al) voor alle meetplaatsen



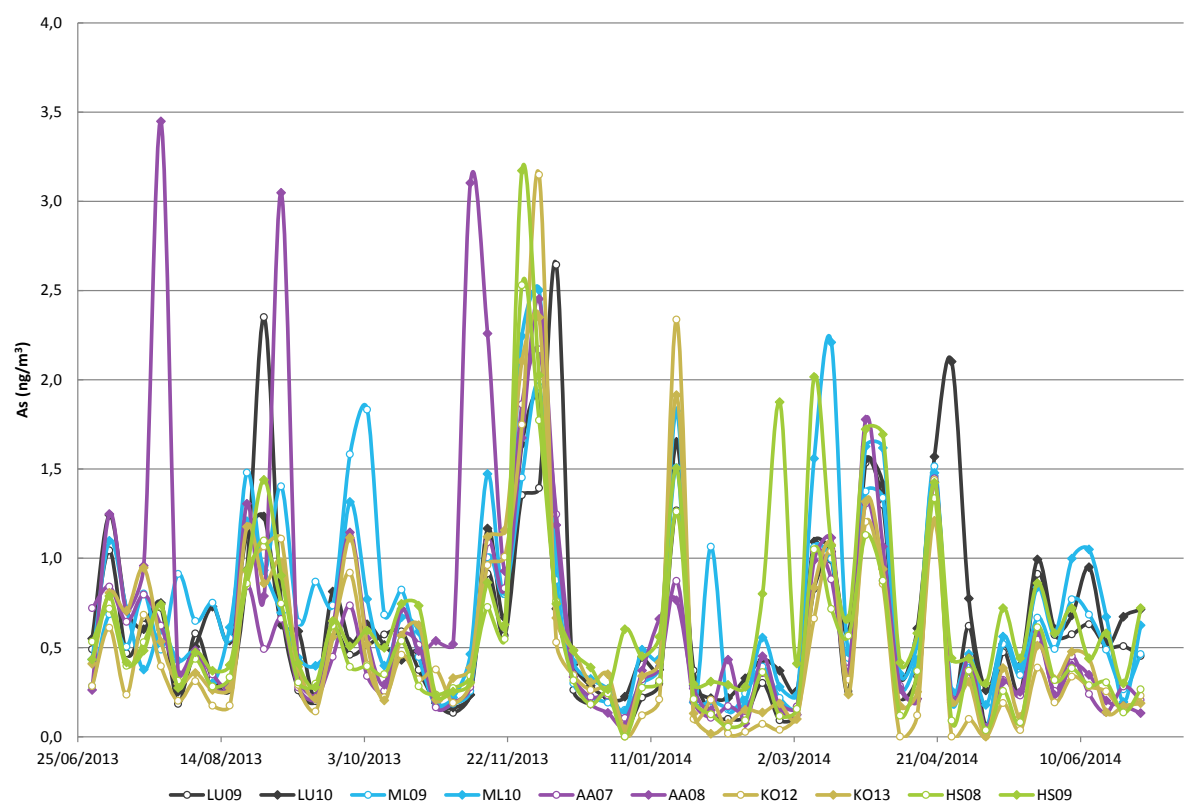
Figuur 43: Boxplot van aluminium (Al) voor alle meetplaatsen



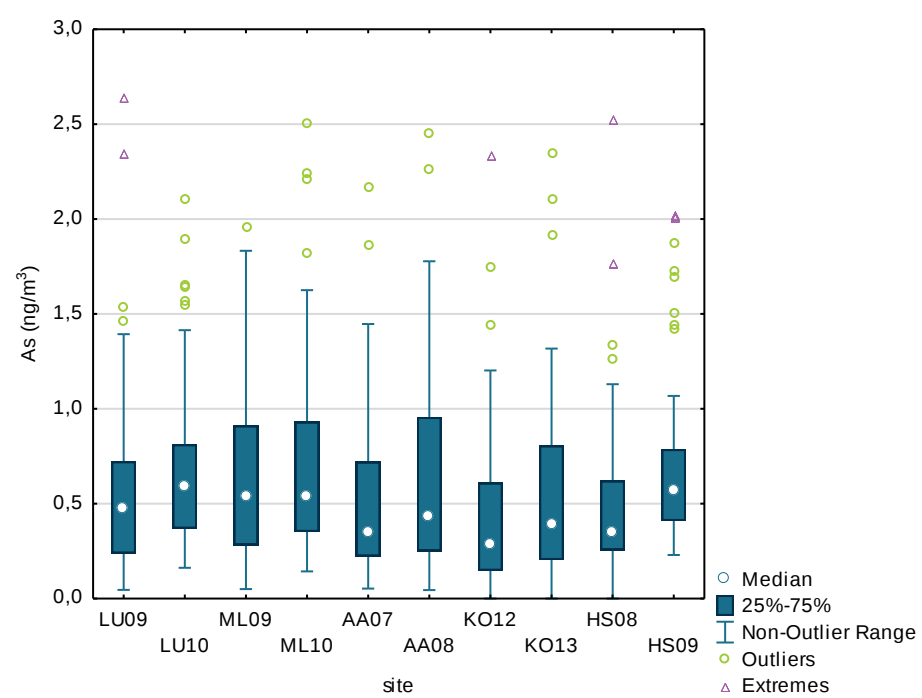
3.2.13 Arseen (As)

Arseen is afkomstig van metallurgie en verbranding van fossiele brandstoffen. Het jaarverloop en de *boxplot* tonen slechts lichte verhogingen op de *hotspot* wat aangeeft dat er een aanzienlijk aandeel regionale bijdrage is. In het begin van de metingen zien we ook enkele piekwaarden in Aalst. De oorzaak hiervan is niet duidelijk en de pieken deden zich ook voor op dagen met verschillende windrichtingen.

Figuur 44: Jaarverloop van arseen (As) voor alle meetplaatsen



Figuur 45: Boxplot van arseen (As) voor alle meetplaatsen



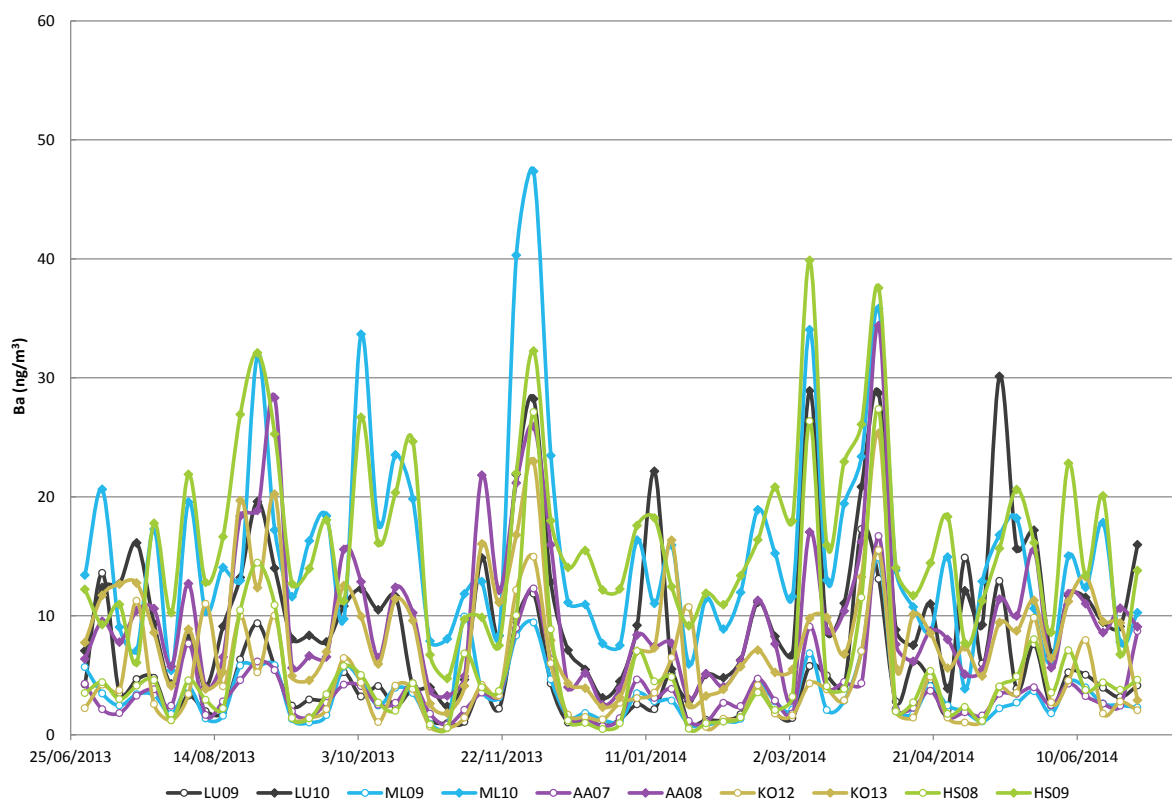
3.2.14 Barium (Ba)

Barium is een zwaar element met een reeks specifieke toepassingen (remschijven, ontstekingskaarsen, lampen, pigment, vuurwerk,...). Daarnaast komt het ook voor in bodemstof.

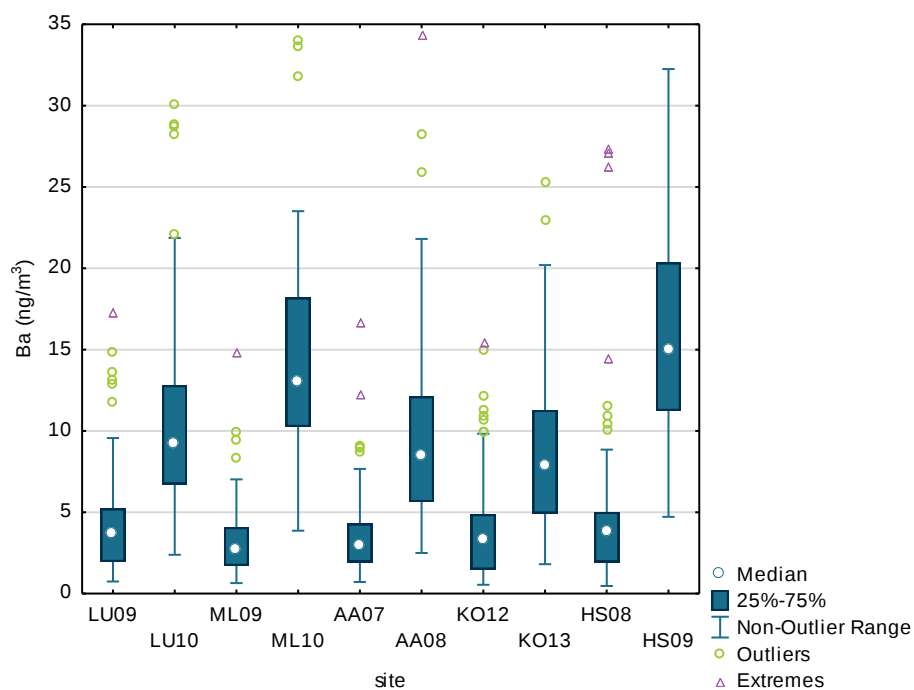
Het jaarverloop en de *boxplot* tonen aan dat er bij barium vooral lokale verhogingen zijn op de *hotspots*. De concentratierange op de achtergronden is in alle steden sterk vergelijkbaar. De lokale verhogingen op de *hotspots* zijn het hoogst in Hasselt en Mechelen. Waarschijnlijk heeft dit te maken met de nabijheid van verkeerslichten wat tot hogere bijdragen van deeltjes van remmen kan leiden. Een vergelijkbaar patroon zien we trouwens ook bij koper.

[illegible]

Figuur 46: Jaarverloop van barium (Ba) voor alle meetplaatsen



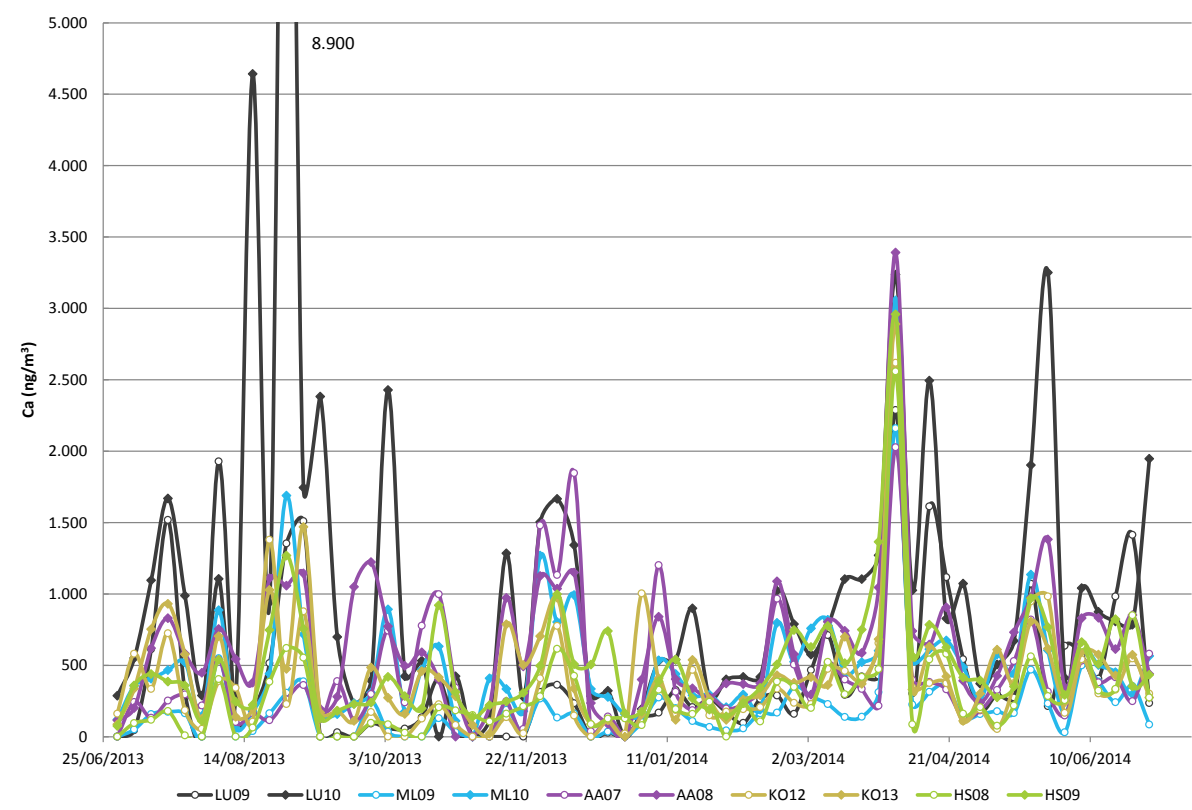
Figuur 47: Boxplot van barium (Ba) voor alle meetplaatsen



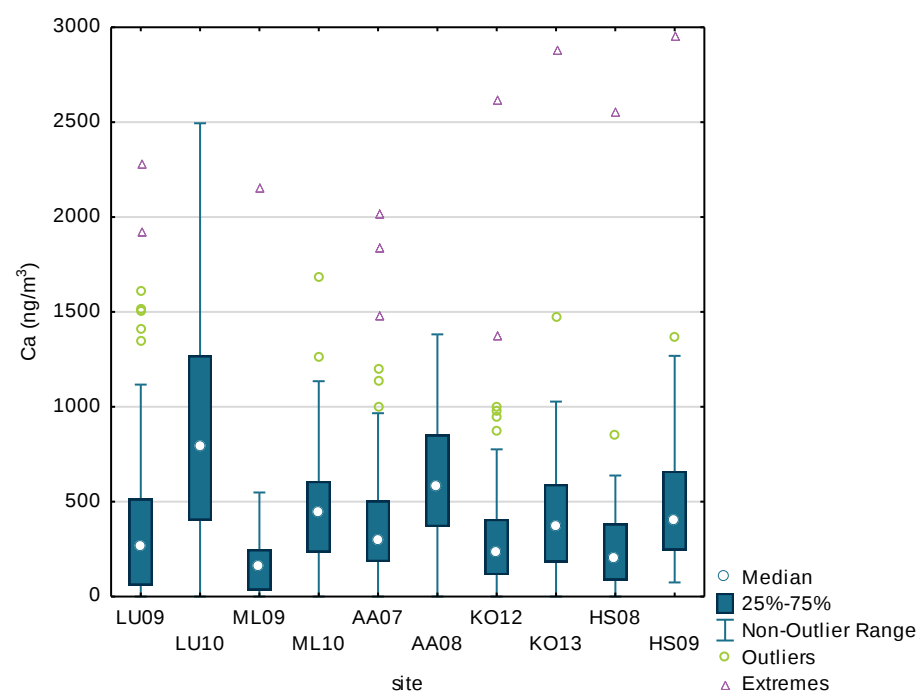
3.2.15 Calcium (Ca)

Elementair calcium is een typisch bodemelement, het komt zowel voor in wateroplosbare vorm, dat we meten als Ca^{2+} , en als wateronoplosbaar Ca. Elementair Ca is in principe de som van beide vormen. Net als voor de andere bodemelementen zien we in het jaarverloop en de *boxplot* dat calcium in de lucht vaak een lokaal fenomeen is met typische verhogingen in de *street canyons*. Dit geeft dus terug aan dat verkeer een belangrijke rol speelt doordat het heel wat bodemstof doet heropwaaien. Verder kan slijtage van het wegdek ook bijdragen aan de concentraties. Naast verkeer kunnen lokale bouwwerken ook voor hoge concentraties zorgen. Bouwwerken liggen vermoedelijk aan de oorzaak van de piekwaarden in Leuven.

Figuur 48: Jaarverloop van calcium (Ca) voor alle meetplaatsen



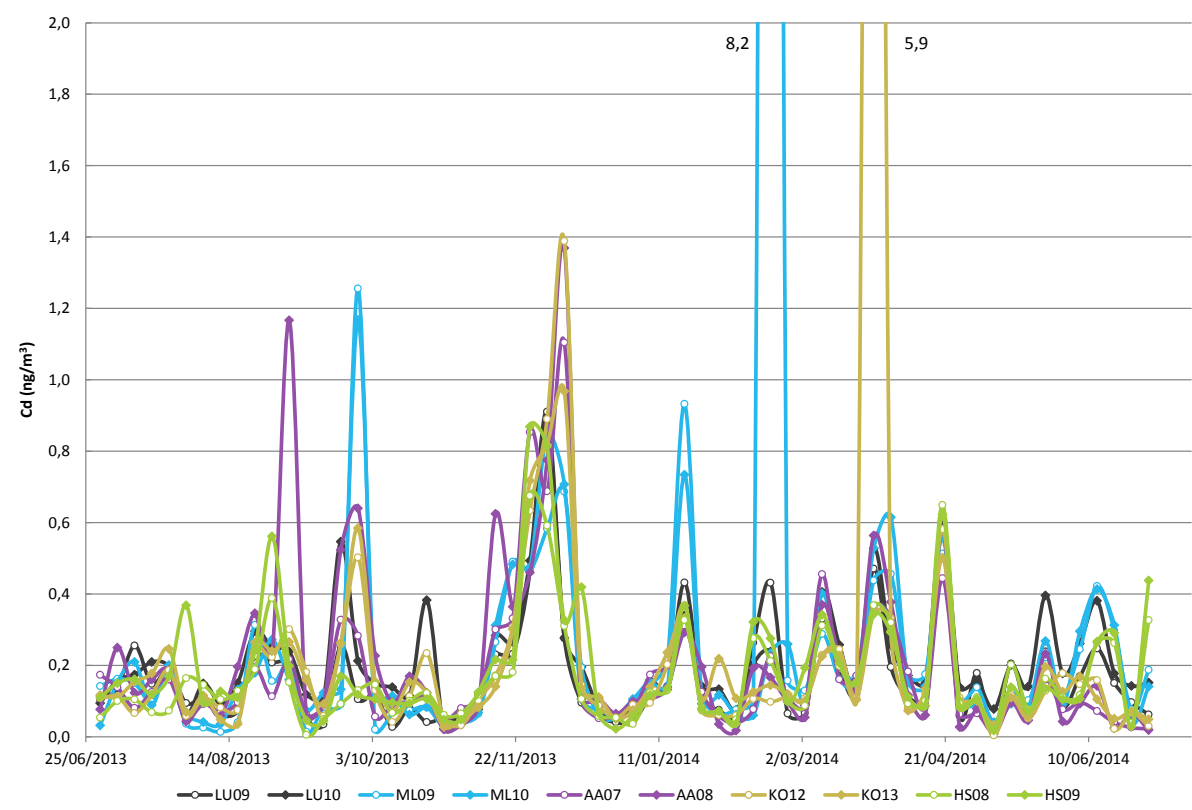
Figuur 49: Boxplot van calcium (Ca) voor alle meetplaatsen



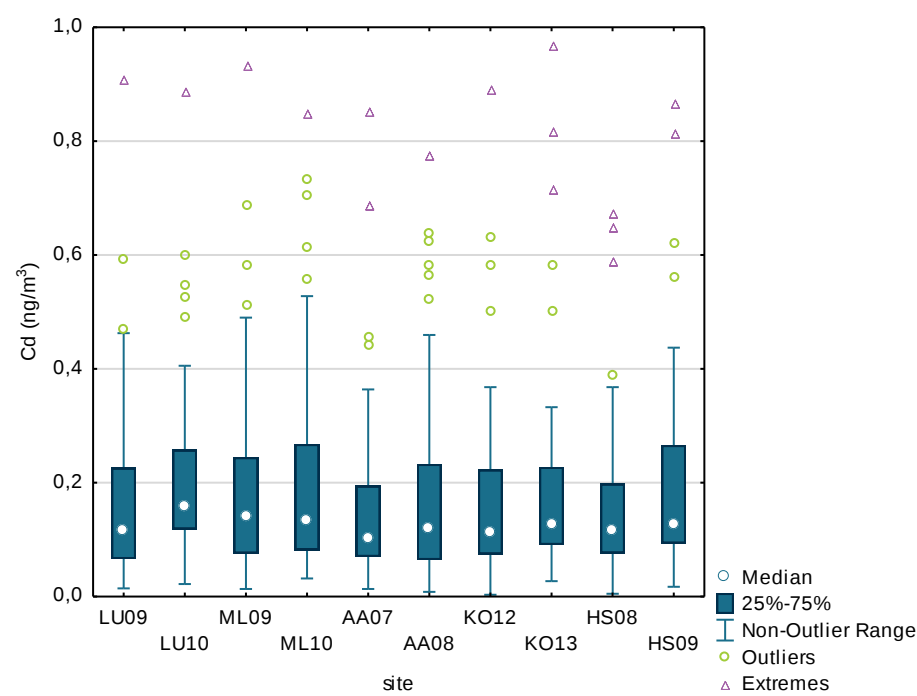
3.2.16 Cadmium (Cd)

Cadmium is een zwaar metaal dat vooral afkomstig is van de non-ferro industrie. Het jaarverloop en de *boxplots* tonen aan dat cadmium doorgaans een regionaal fenomeen is bij de onderzochte meetplaatsen. De oorzaak van de twee piekwaarden in Mechelen en Kortrijk is niet bekend.

Figuur 50: Jaarverloop van cadmium (Cd) voor alle meetplaatsen



Figuur 51: Boxplot van cadmium (Cd) voor alle meetplaatsen

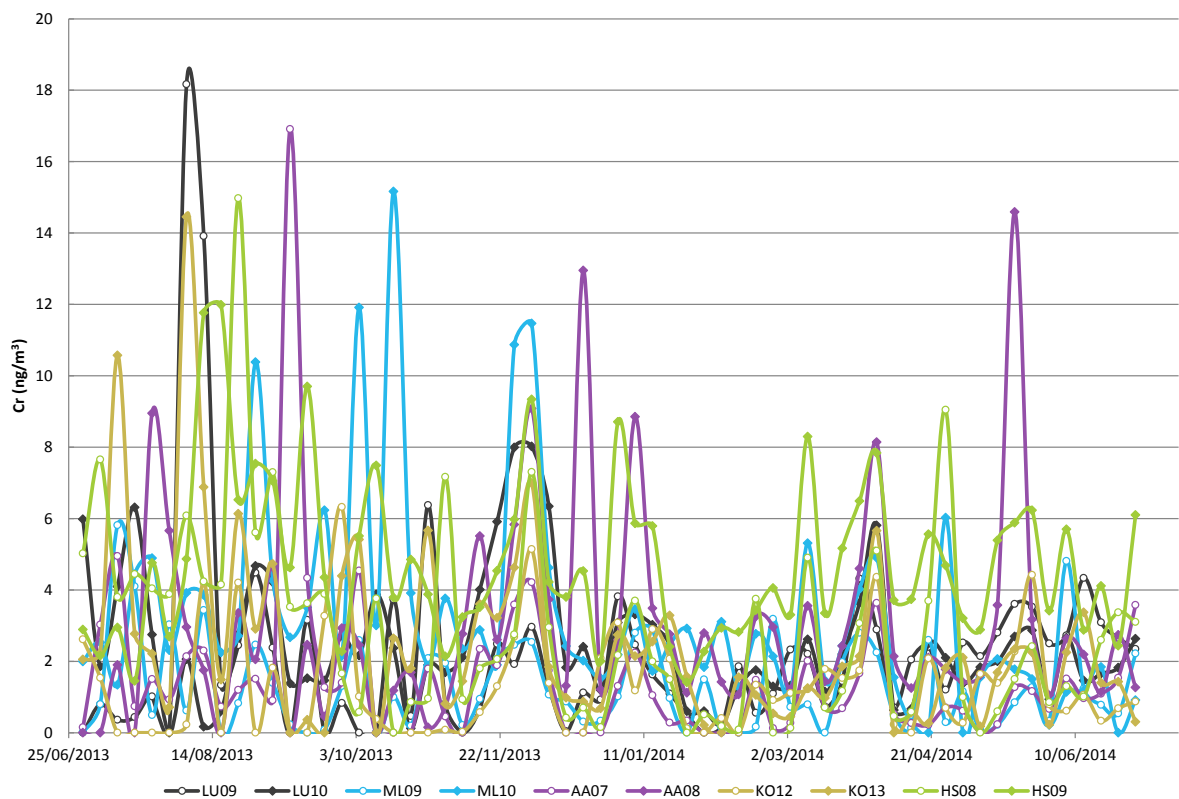


3.2.17 Chroom (Cr)

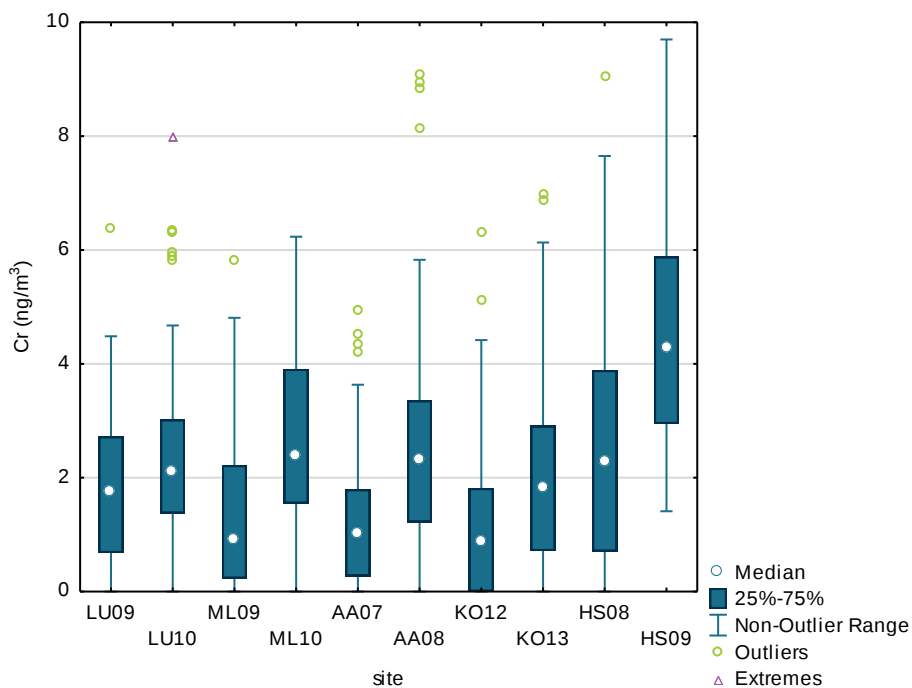
Chroom kan afkomstig zijn van verschillende bronnen (verkeer, metallurgie, kleurstoffen,...). Het jaarverloop en de *boxplot* geeft aan dat er toch een duidelijke verhoging is op de *hotspots*. Dit betekent dat verkeer doorgaans de belangrijkste bron is hier, waarschijnlijk door slijtage van voertuigen.

[illegible]

Figuur 52: Jaarverloop van chroom (Cr) voor alle meetplaatsen



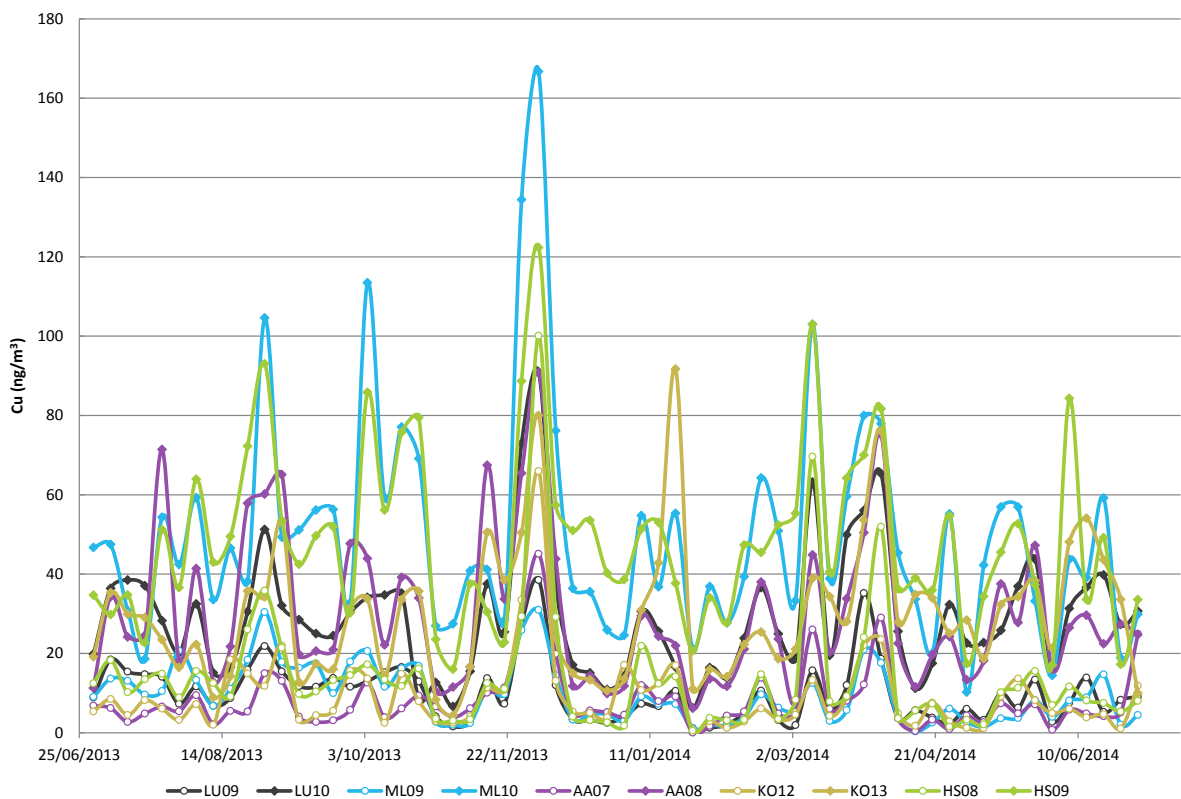
Figuur 53: Boxplot van chroom (Cr) voor alle meetplaatsen



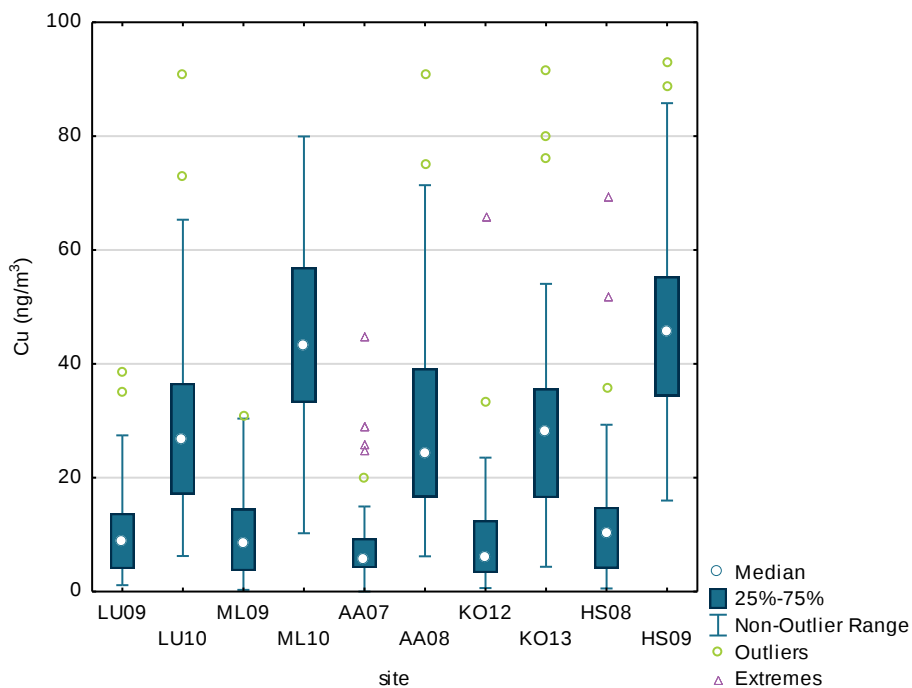
3.2.18 Koper (Cu)

Koper staat bekend als een typische 'tracer' voor verkeer. Het element komt vrij bij de slijtage van remmen. Het jaarverloop en de *boxplot* tonen sterke gelijkenissen met die van elementaire koolstof (EC) en barium. Dit bevestigt dus dat koper een zeer typisch verkeerselement is dat sterk afhankelijk is van de lokale verkeersintensiteit. Zoals eerder al aangeven is het feit dat we de hoogste waarden in Mechelen en Hasselt meten waarschijnlijk te wijten aan de nabijheid van verkeerslichten en de bijhorende remmanoeuvres.

Figuur 54: Jaarverloop van koper (Cu) voor alle meetplaatsen



Figuur 55: Boxplots van koper (Cu) voor alle meetplaatsen

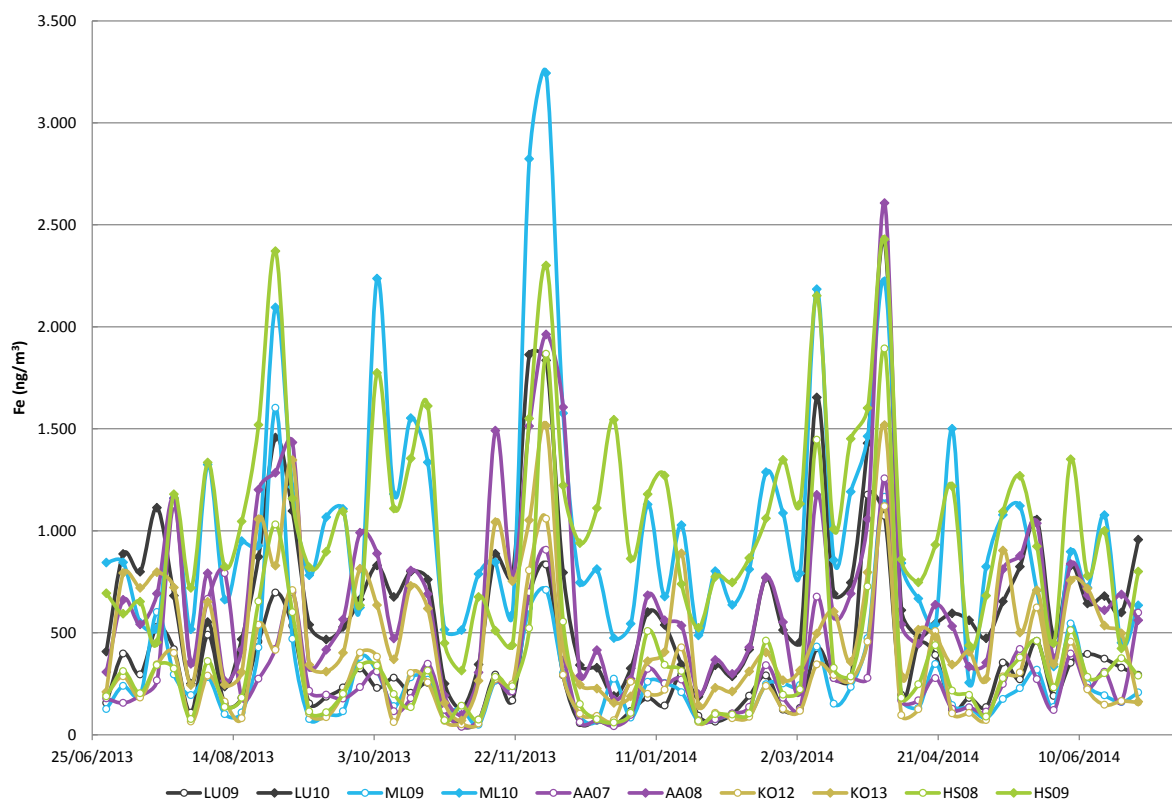


3.2.19 IJzer (Fe)

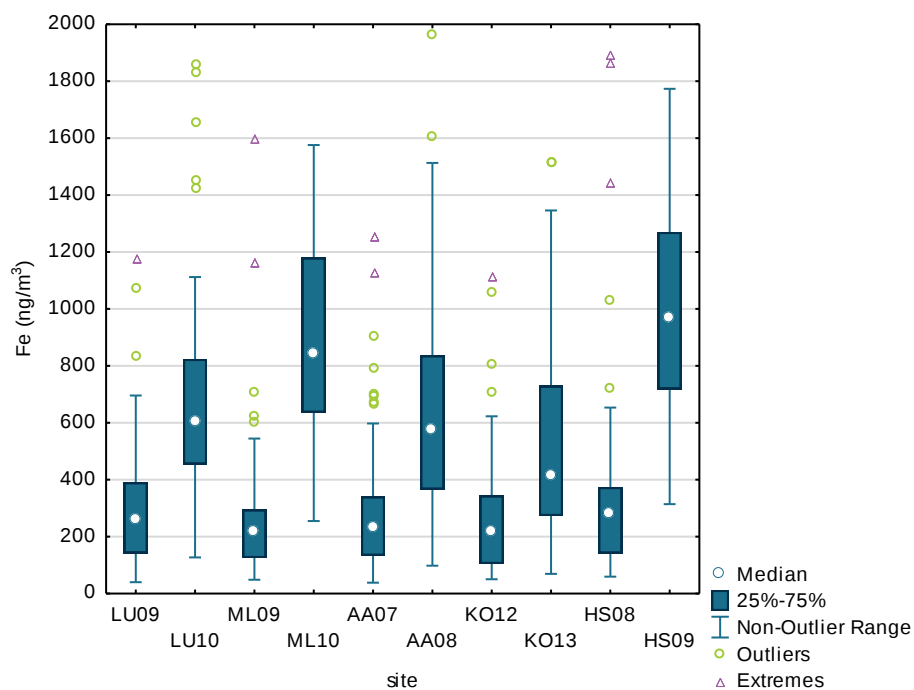
IJzer komt vrijwel altijd voor als ijzeroxide. Dit mineraal stof is doorgaans bodemstof, maar kan ook lokaal afkomstig zijn van ertsen die men gebruikt in de metaalindustrie. Verder is verkeer – naast het doen opwaaien van bodemstof – ook een directe bron van ijzer door de slijtage van voertuigen. De gelijkenis met EC, Ba en Cu geven ook aan dat verkeer de belangrijkste bron op de *hotspots*.



Figuur 56: Jaarverloop van ijzer (Fe) voor alle meetplaatsen



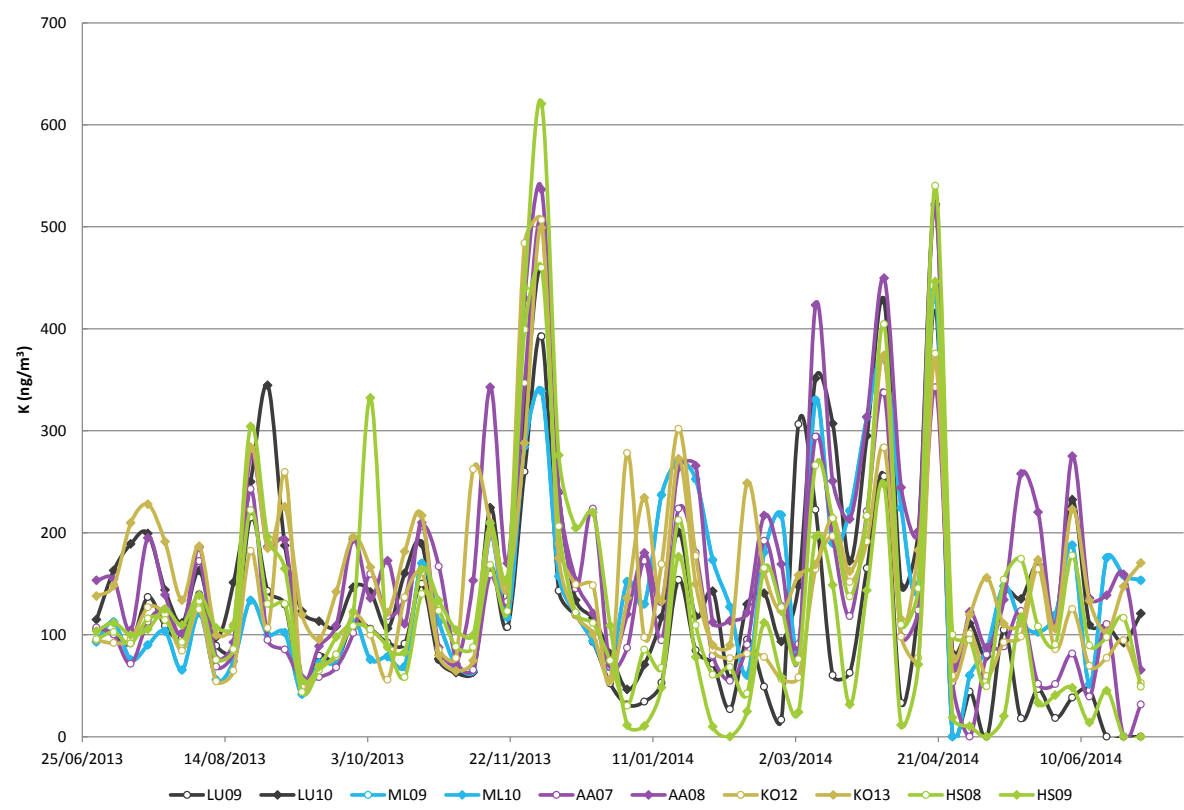
Figuur 57: Boxplot van ijzer (Fe) voor alle meetplaatsen



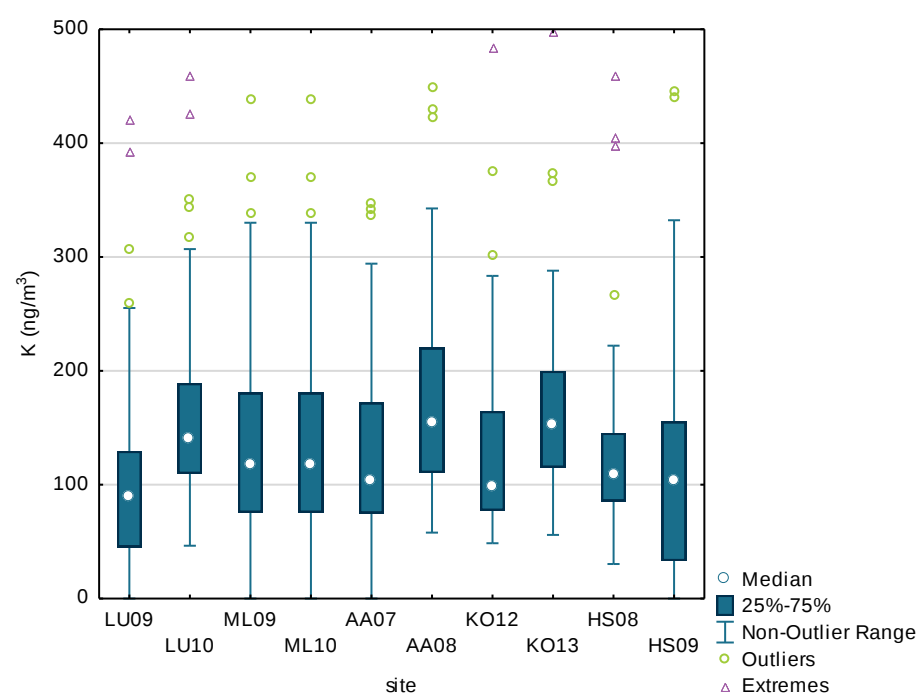
3.2.20 Kalium (K)

Net als bij calcium kan kalium voorkomen in wateroplosbare vorm (als K^+) en wateronoplosbare vorm. Elementair kalium is in principe de som van beide. In vergelijking met K^+ vertoont elementair kalium een minder grote gelijkenis tussen de meetplaatsen. Of dit echt te maken heeft met de aanwezigheid van niet-oplosbaar kalium of eerder met interferentie bij de analyse is niet duidelijk. In de tweede helft van de campagne zijn de laagste waarden ook lager dan bij oplosbaar kalium, iets wat in principe niet kan en dus ook lijkt te wijzen op een grotere onzekerheid op deze analyses.

Figuur 58: Jaarverloop van kalium (K) voor alle meetplaatsen



Figuur 59: Boxplot van kalium (K) voor alle meetplaatsen

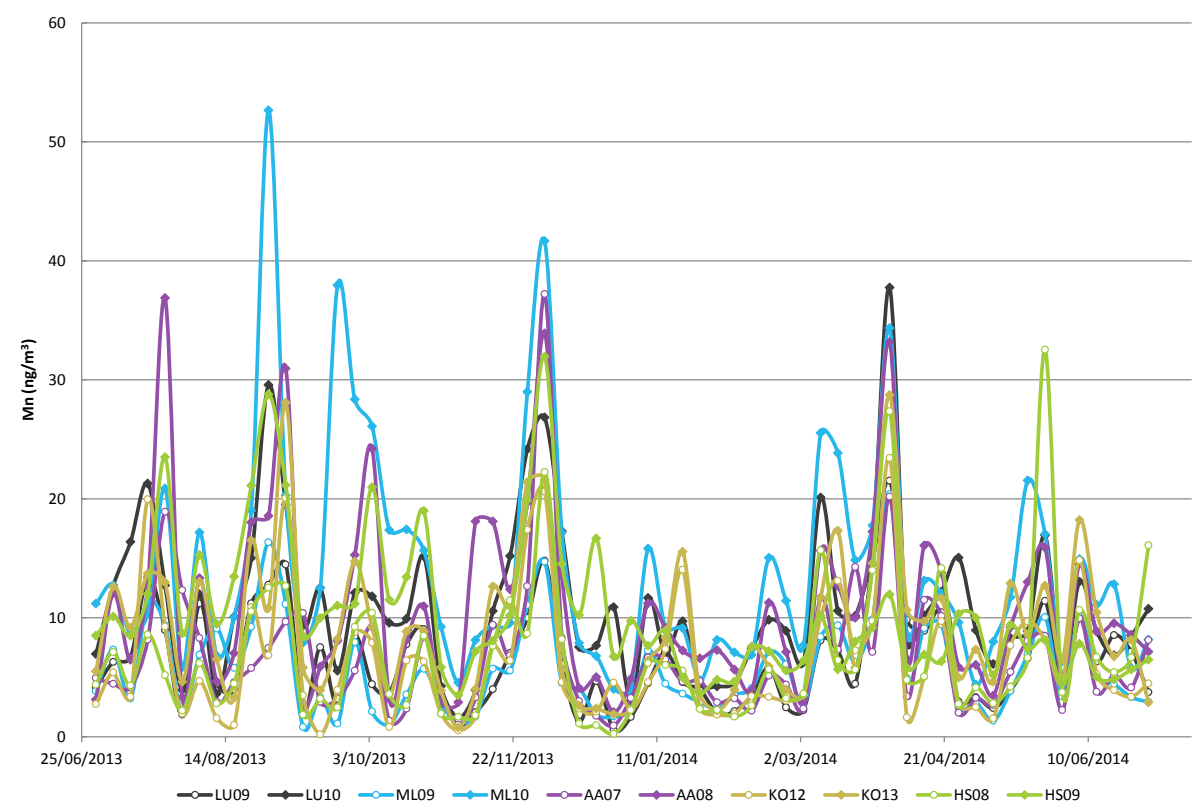


3.2.21 Mangaan (Mn)

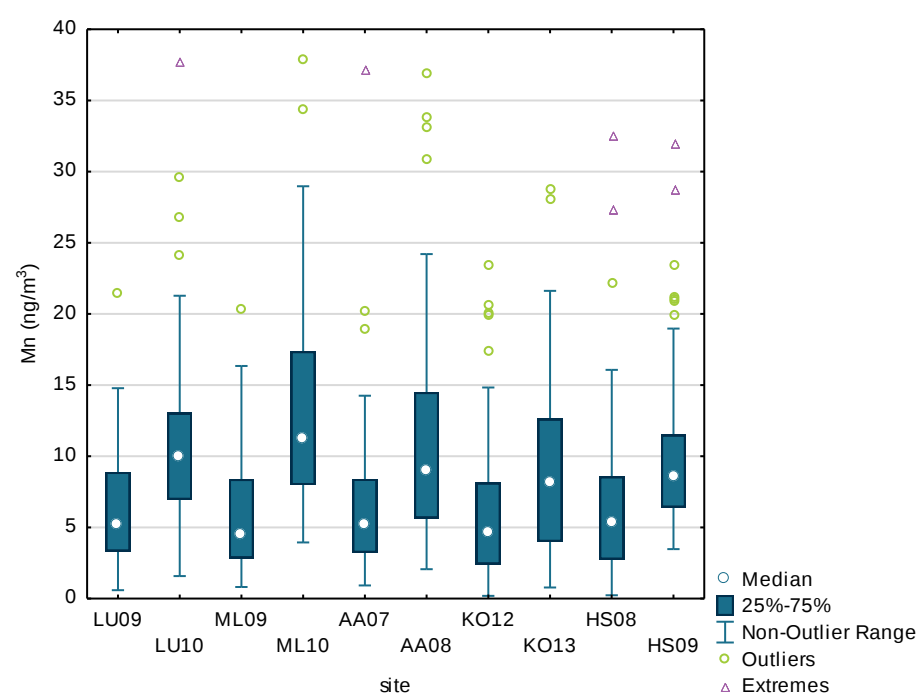
Mangaan is vooral afkomstig van het heropwaaien van mineraal stof. Zoals bij de andere minerale elementen, zien we typische lokale verschillen en de hoogste waarden op de *hotspots*.

[illegible]

Figuur 60: Jaarverloop van mangaan (Mn) voor alle meetplaatsen



Figuur 61: Boxplot van mangaan (Mn) voor alle meetplaatsen

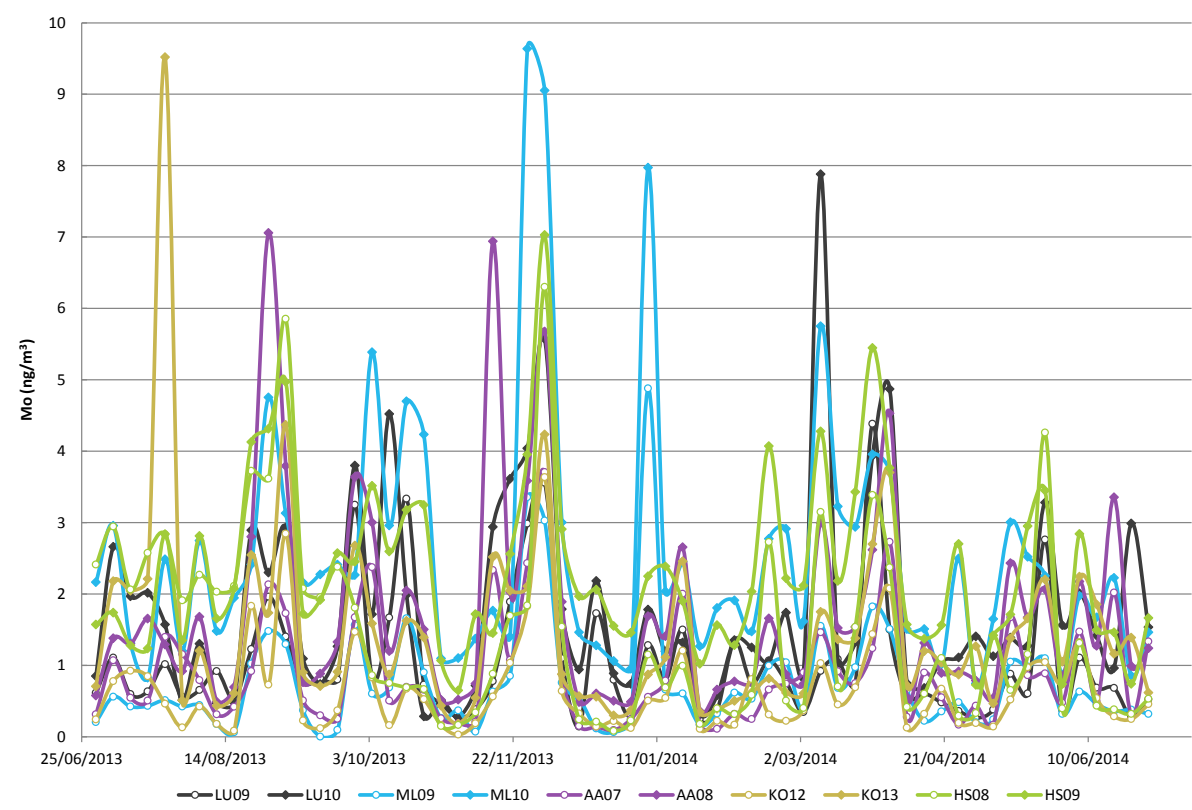


3.2.22 Molybdeen (Mo)

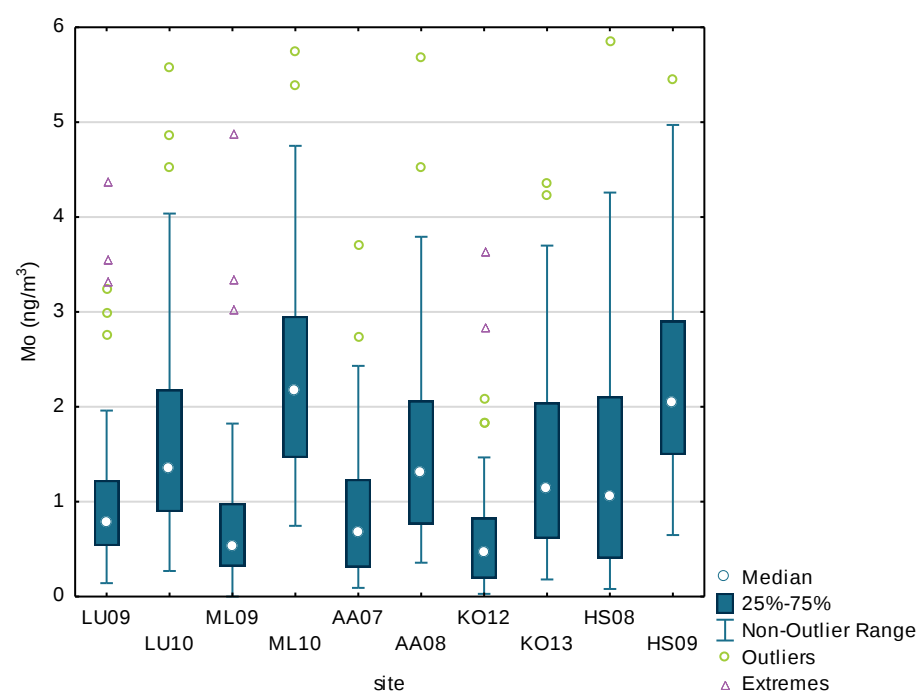
Hoewel molybdeen heel wat verschillende toepassingen heeft, is het doorgaans een goede *tracer* voor diesilverkeer omdat het een smeermiddel is voor dieselmotoren. Naast de verhogingen op de *hotspots* (het meest uitgesproken in Mechelen en Hasselt) valt ook de vrij hoge achtergrond in Hasselt op. Of dit te wijten is aan een lokale bron nabij de meetplaats of een verhoging in de hele regio kunnen we uit de metingen moeilijk afleiden.



Figuur 62: Jaarverloop van molybdeen (Mo) voor alle meetplaatsen



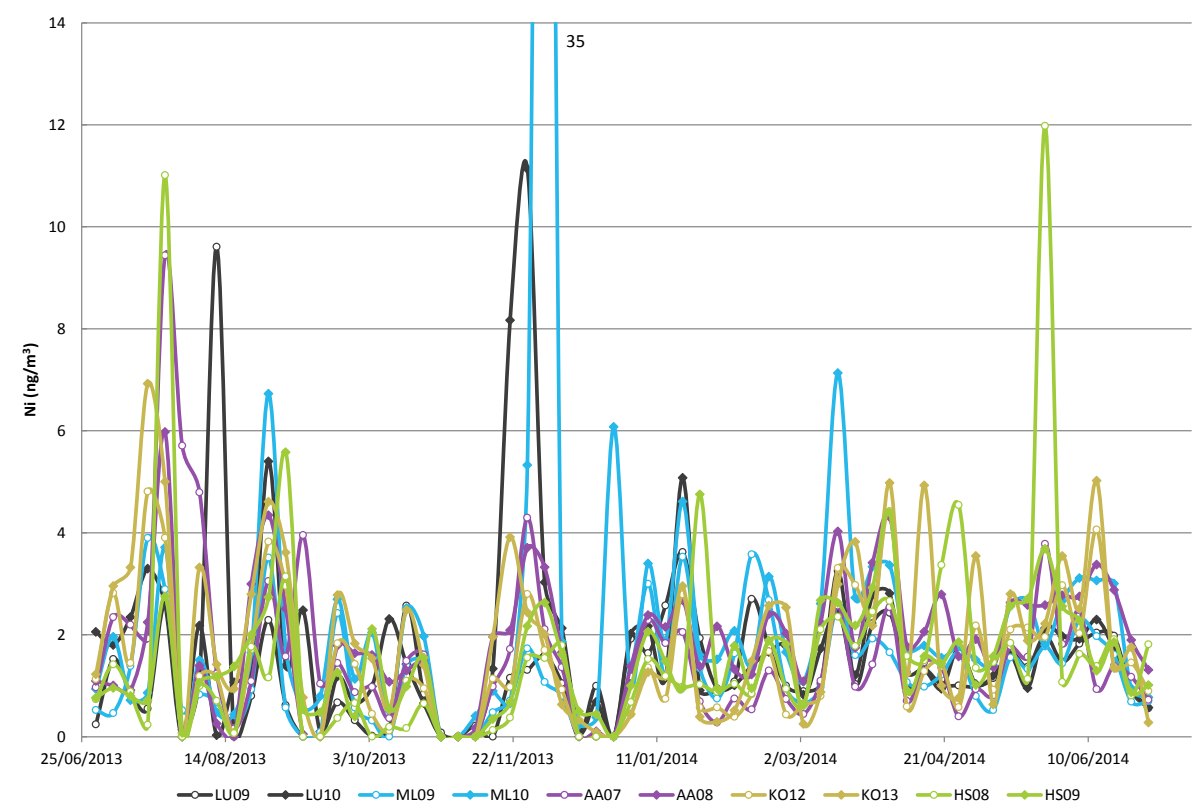
Figuur 63: Boxplot van molybdeen (Mo) voor alle meetplaatsen



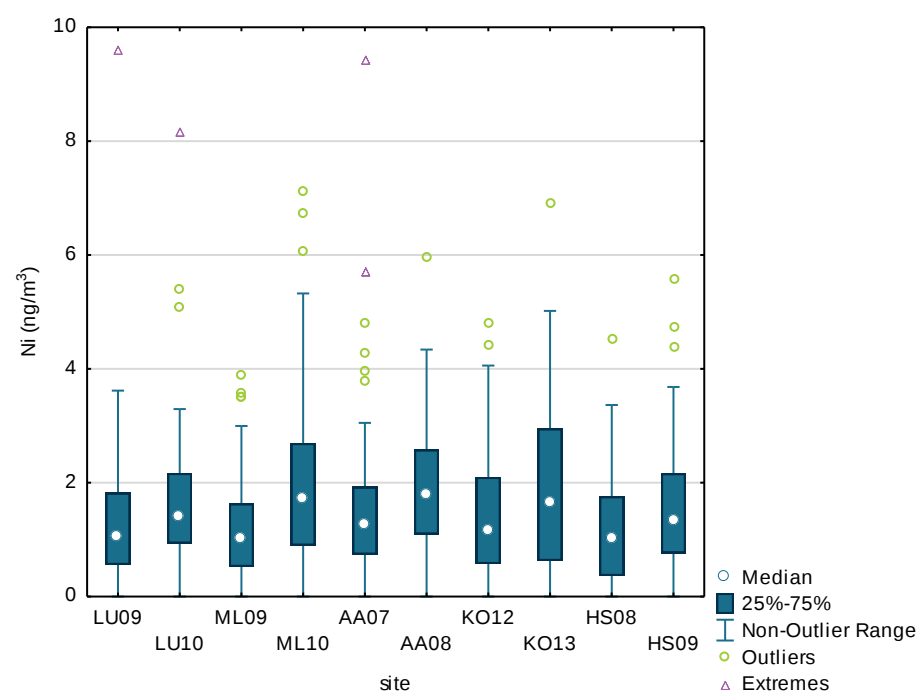
3.2.23 Nikkel (Ni)

Nikkel is vooral afkomstig van de petrochemie en metaalindustrie. Samen met vanadium is het een *tracer* voor de verbranding van zware olie. Het jaarverloop en de *boxplot* tonen een kleine verhoging op de *hotspots* wat aangeeft dat verkeer geen grote bijdrage levert in de onderzochte steden zijn.

Figuur 64: Jaarverloop van nikkel (Ni) voor alle meetplaatsen



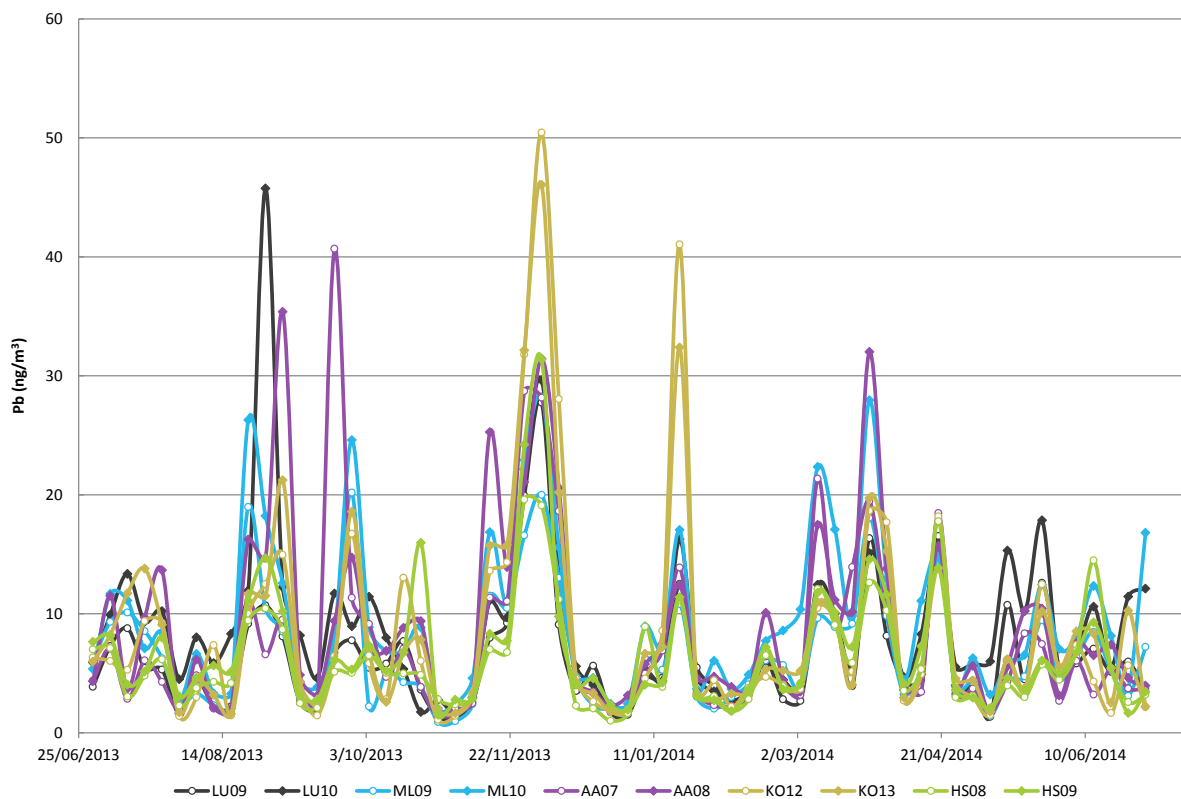
Figuur 65: Boxplot van nikkel (Ni) voor alle meetplaatsen



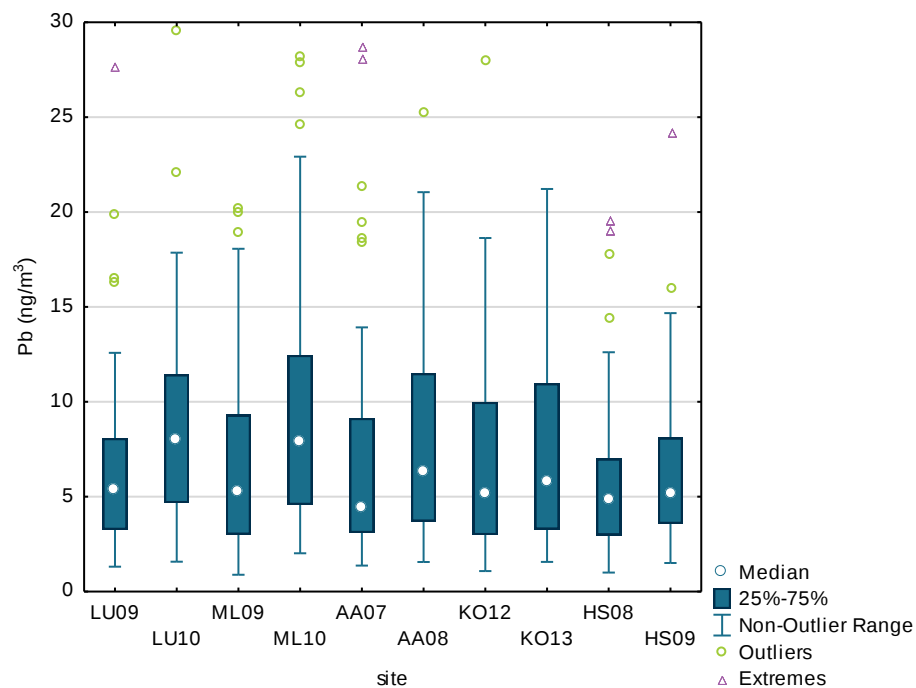
3.2.24 Lood (Pb)

Lood is een zwaar metaal met tal van toepassingen. Naast uitstoot door de metaalindustrie kan ook de verbranding van met loodverf behandeld hout een bron zijn. Het jaarverloop en de *boxplot* tonen aan dat de concentraties vooral regionaal bepaald zijn, met slechts af en toe lokale verhogingen.

Figuur 66: Jaarverloop van lood (Pb) voor alle meetplaatsen



Figuur 67: Boxplot van lood (Pb) voor alle meetplaatsen

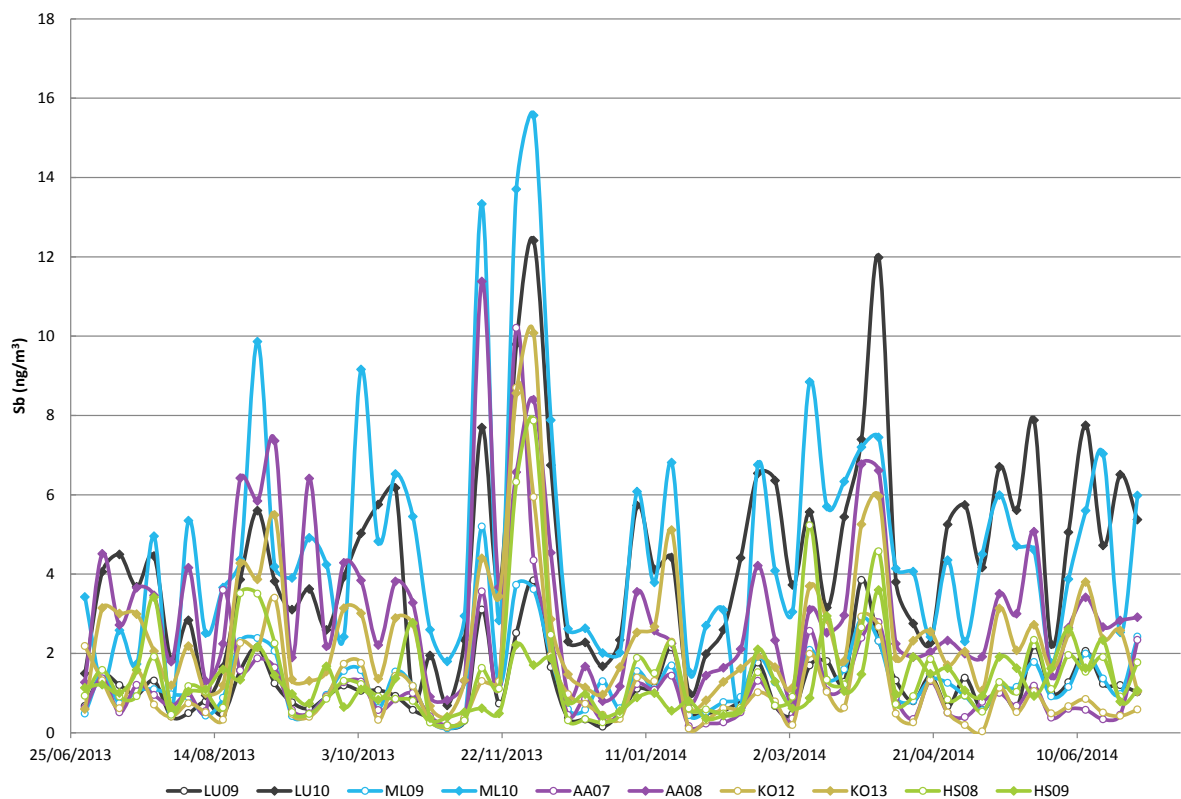


3.2.25 Antimoon (Sb)

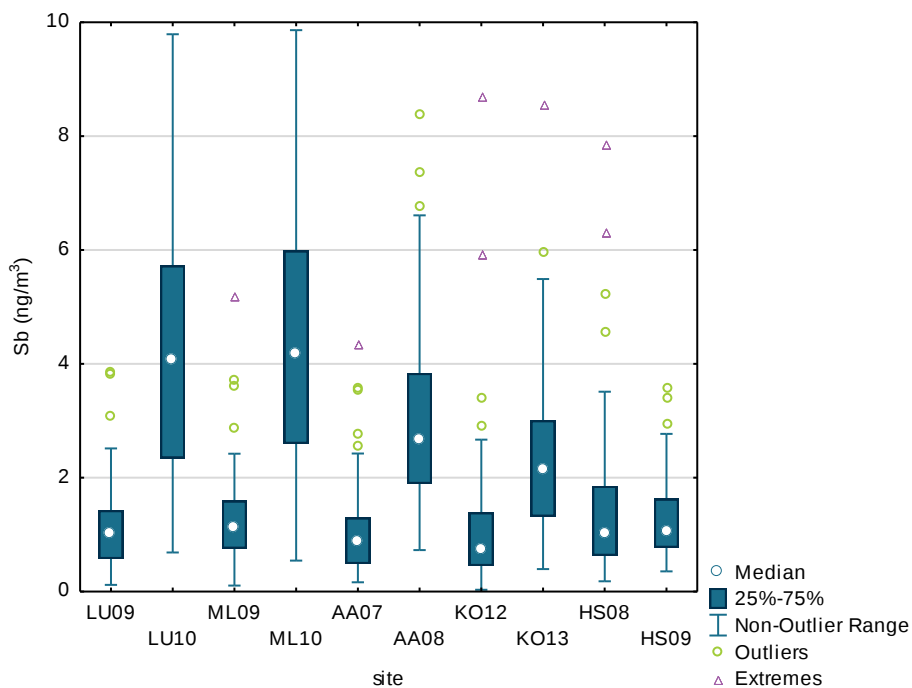
Antimoon kent een hele reeks toepassingen maar is in de lucht vooral afkomstig van verkeer door de slijtage van remmen. Het jaarverloop en de *boxplot* laten ook zien dat verkeer de belangrijkste bron is. Zeer opvallend is dat we in tegenstelling tot EC, koper en barium geen hoge waarden zien op de *hotspot* in Hasselt maar wel in Leuven.

[illegible]

Figuur 68: Jaarverloop van antimoon (Sb) voor alle meetplaatsen



Figuur 69: Boxplot van antimoon (Sb) voor alle meetplaatsen

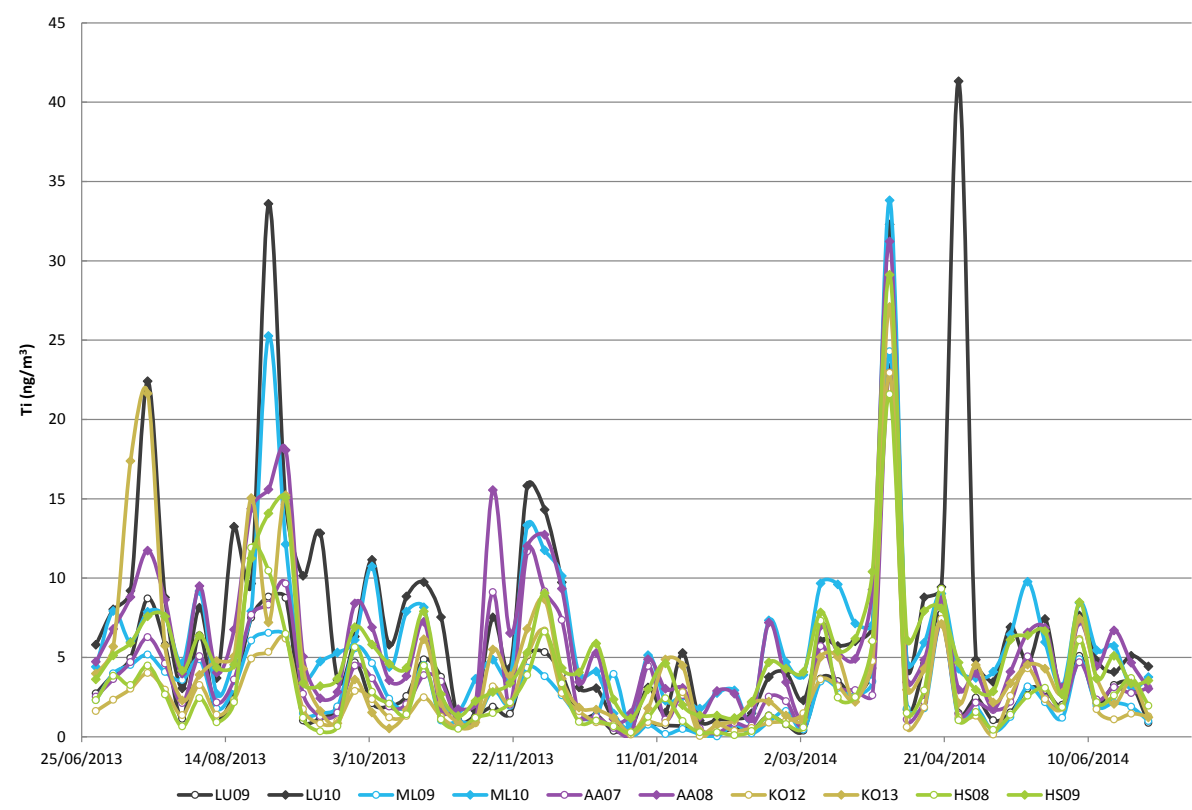


3.2.26 Titaan (Ti)

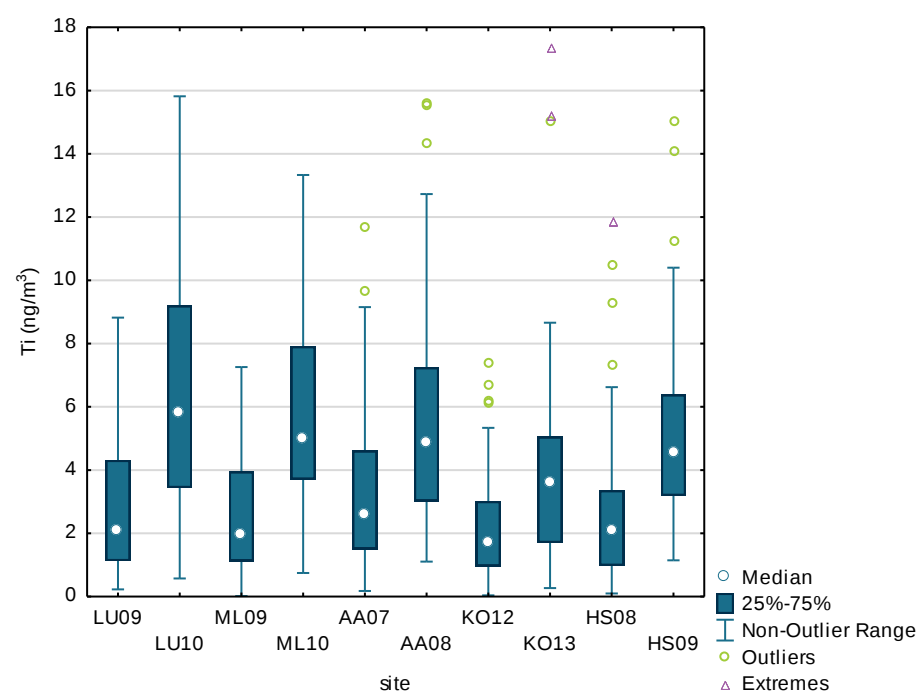
Titaan is een typisch bodemelement. Zoals bij de andere bodemelementen zijn er lokale verschillen en meten we de hoogste concentraties op de *hotspots* wat ook hier het belang van heropwaaiend bodemstof aantoont.



Figuur 70: Jaarverloop van titaan (Ti) voor alle meetplaatsen



Figuur 71: Boxplot van titaan (Ti) voor alle meetplaatsen

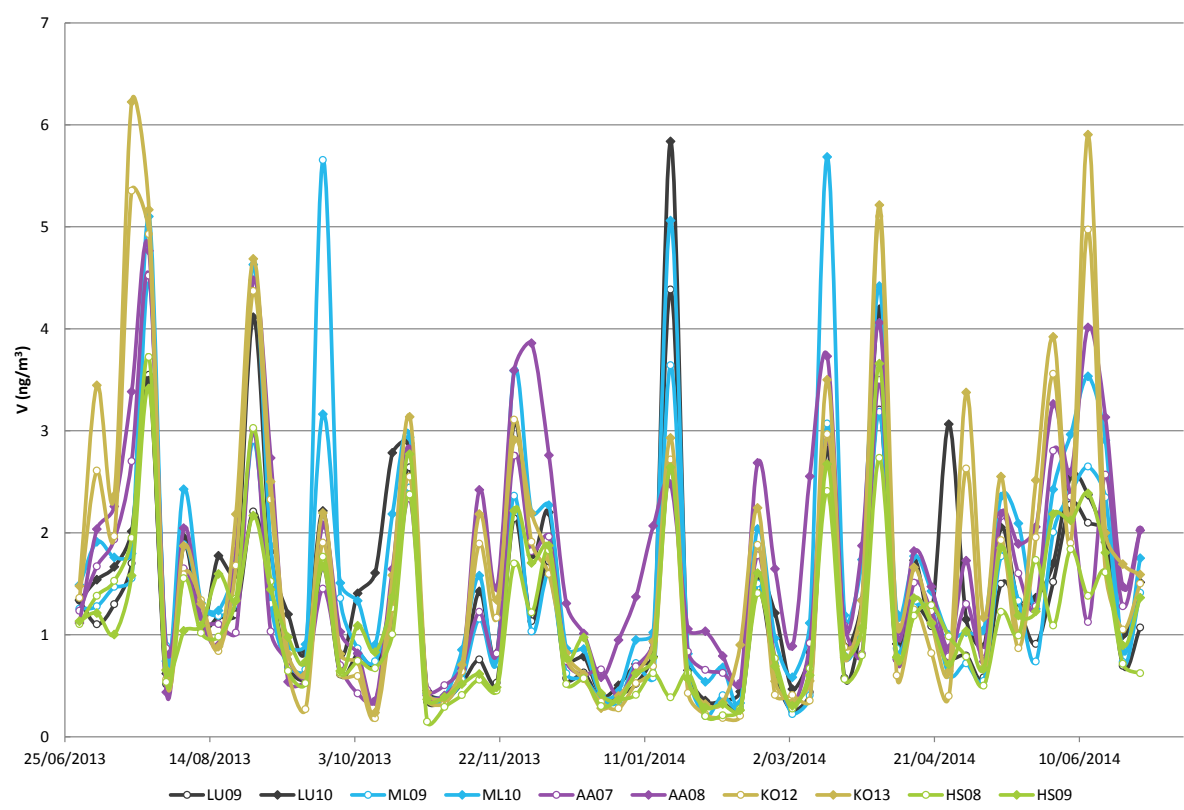


3.2.27 Vanadium (V)

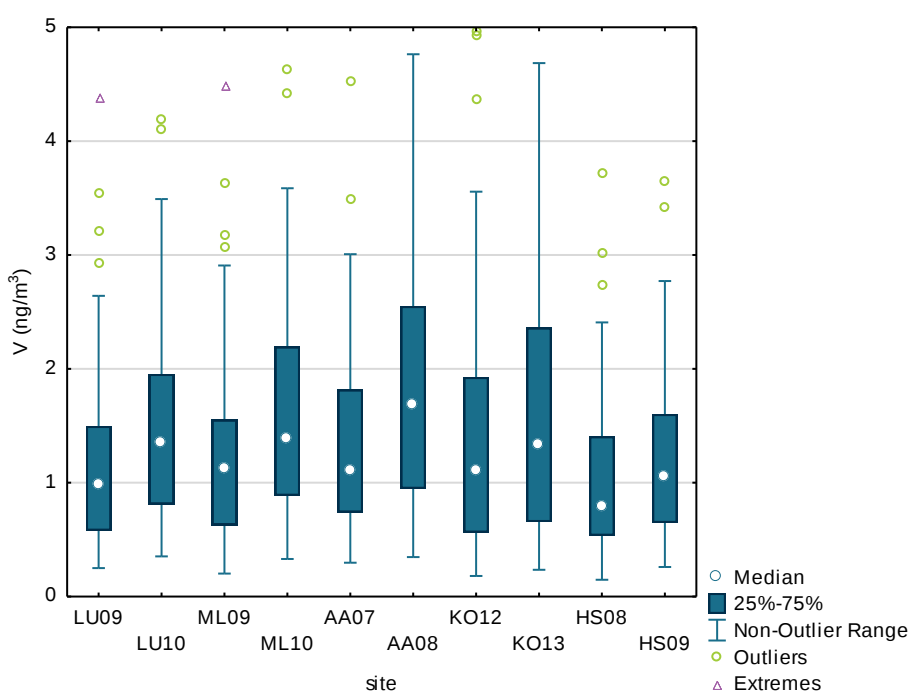
Vanadium is net als nikkel een vrij specifieke *tracer* voor de verbranding van zware olie. In tegenstelling tot nikkel zijn er echter weinig andere noemenswaardige bronnen. Enkel bodemstof kan ook nog voor een kleine bijdrage zorgen. Het jaarverloop en de *boxplot* tonen aan dat de concentraties vooral regionaal beïnvloed worden.

[illegible]

Figuur 72: Jaarverloop van vanadium (V) voor alle meetplaatsen



Figuur 73: Boxplot van vanadium (V) voor alle meetplaatsen

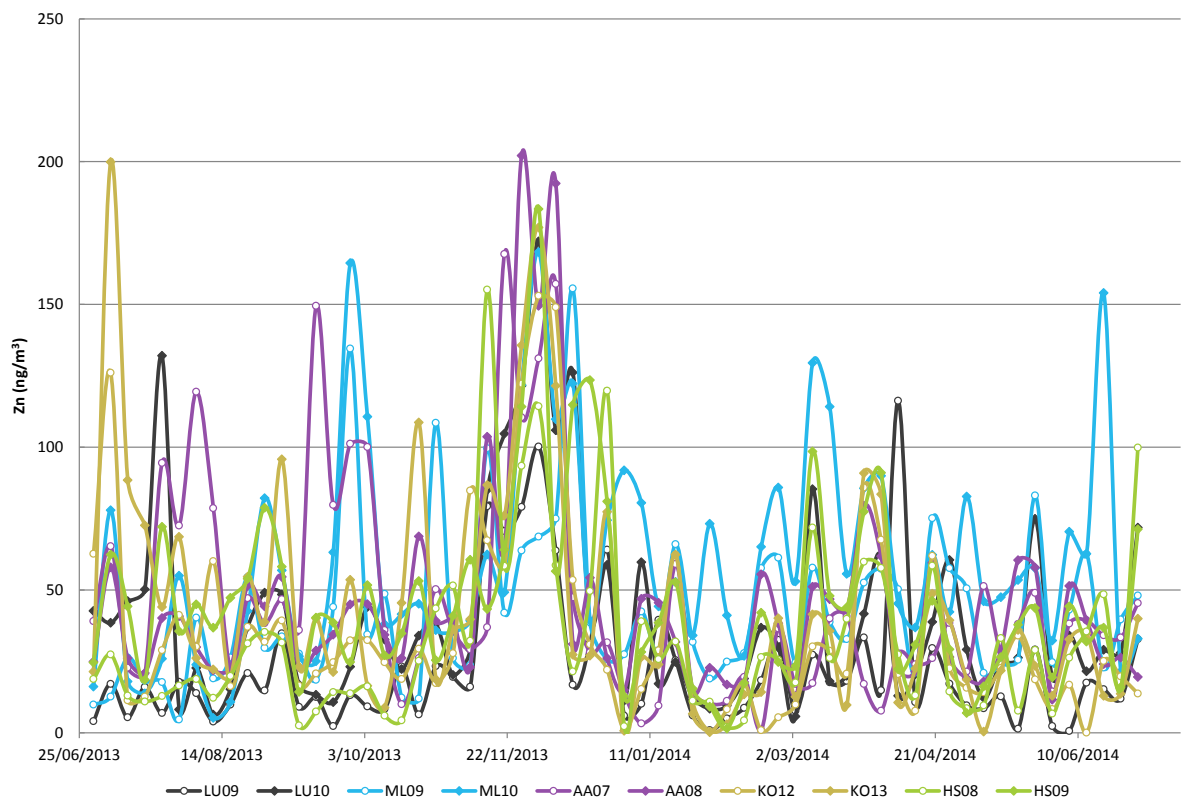


3.2.28 Zink (Zn)

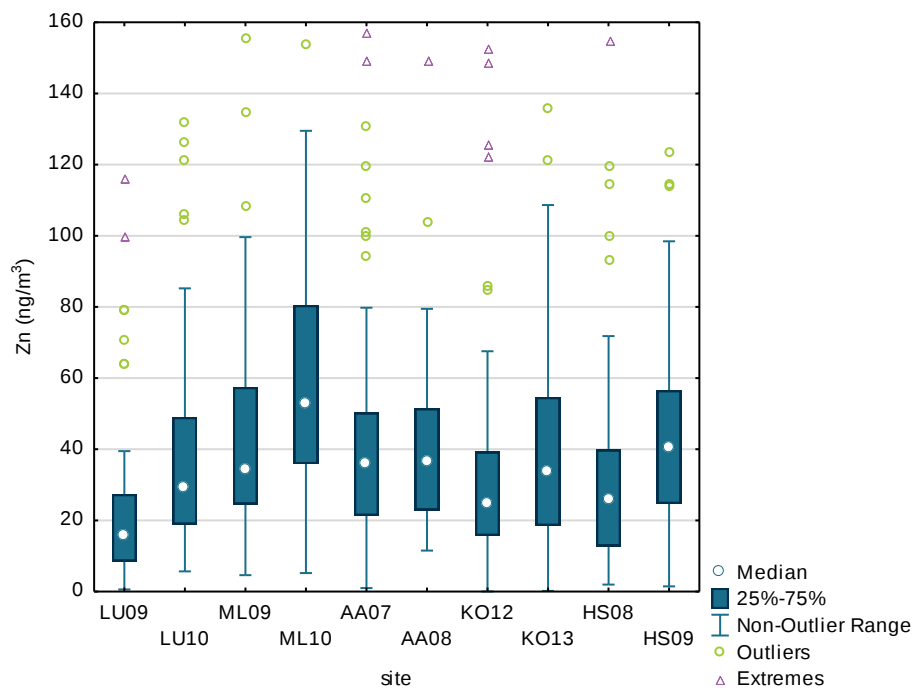
Zink kent verschillende bronnen, naast metallurgie en andere industriële processen is slijtage van autobanden ook een belangrijke bron. Het jaarverloop en de *boxplot* geven aan dat zink in de lucht een vrij lokaal fenomeen is. De hoogste concentraties meten we net als bij EC, koper en barium in Mechelen en Hasselt wat ook lijkt te wijzen op een specifieke extra bijdrage van het afremmen en de bijhorende slijtage nabij verkeerslichten.



Figuur 74: Jaarverloop van zink (Zn) voor alle meetplaatsen



Figuur 75: Boxplot van zink (Zn) voor alle meetplaatsen



3.3 Gemiddelden van de gemeten parameters

3.3.1 PM₁₀, EC/OC en ionen

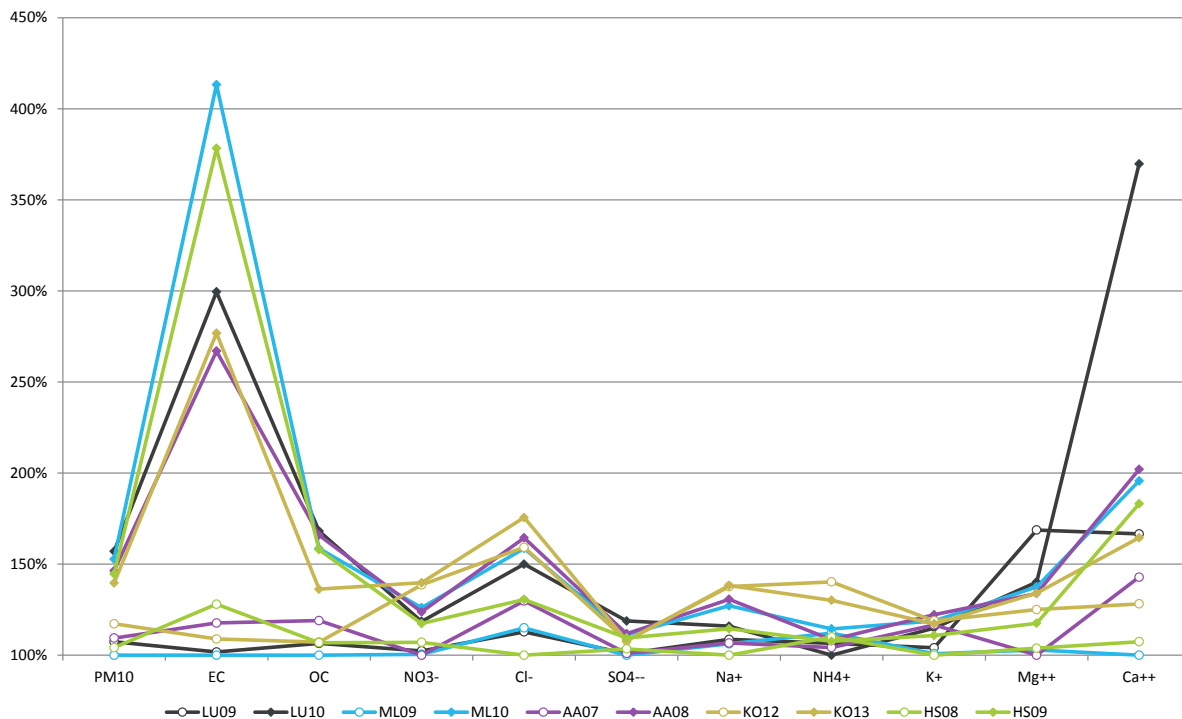
Tabel 6 toont de gemiddelde waarden van PM₁₀, EC/OC en ionen per meetplaats en Figuur 76 drukt deze cijfers uit in verhouding tot de meetplaats met de laagste waarde van de 10 meetplaatsen. Op deze manier is het eenvoudig te zien waar de grootste lokale verhogingen zijn. De belangrijkste vaststellingen zijn:

- De **PM₁₀**-concentraties op de *hotspots* zijn ongeveer 40% hoger dan op de achtergrondlocaties.
- Voor de **secundaire anorganische componenten** (nitraat, sulfaat en ammonium) zijn de relatieve verschillen klein. De hoogste concentraties voor ammonium en nitraat zien we telkens op beide meetplaatsen in Kortrijk.
- De grootste relatieve verschillen zien we voor **EC (roet)**. De hoogste EC-concentraties meten we in de *hotspots* in Mechelen en Hasselt. Gemiddeld meten we daar 3 tot 4 keer meer dan op de achtergrondlocaties. Beide *hotspots* bevonden zich langs een drukke weg in de nabijheid van verkeerslichten.
- Voor wateroplosbaar calcium zijn er ook vrij grote verschillen. De hoogste waarden meten we op de *hotspot* in Leuven en zijn vermoedelijk te wijten aan bouwwerken.

Tabel 6: Gemiddelden van PM₁₀, EC/OC en ionen voor alle meetplaatsen

	PM ₁₀	EC	OC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
LU09	18,7	0,54	2,58	3,02	0,56	2,00	0,61	0,97	0,11	0,16	0,45
LU10	27,3	1,59	4,07	3,49	0,74	2,35	0,65	0,91	0,12	0,13	1,01
ML09	17,4	0,53	2,42	2,96	0,57	1,98	0,59	1,02	0,11	0,10	0,27
ML10	26,6	2,20	3,84	3,71	0,79	2,20	0,71	1,04	0,13	0,13	0,53
AA07	19,1	0,63	2,88	2,95	0,64	2,00	0,60	0,95	0,12	0,09	0,39
AA08	25,5	1,42	4,02	3,64	0,82	2,22	0,73	0,98	0,13	0,13	0,55
KO12	20,4	0,58	2,60	4,08	0,79	2,14	0,77	1,27	0,13	0,12	0,35
KO13	24,3	1,47	3,30	4,12	0,87	2,14	0,77	1,18	0,13	0,13	0,45
HS08	18,1	0,68	2,59	3,15	0,50	2,05	0,56	1,00	0,11	0,10	0,29
HS09	25,2	2,01	3,83	3,46	0,65	2,17	0,64	0,98	0,12	0,11	0,50
Gemiddelde	22,3	1,17	3,21	3,46	0,69	2,13	0,66	1,03	0,12	0,12	0,48

Figuur 76: Verhouding van de gemiddelde concentraties van PM₁₀, EC/OC en ionen per meetplaats, ten opzichte van het laagste gemiddelde



3.3.2 Elementen

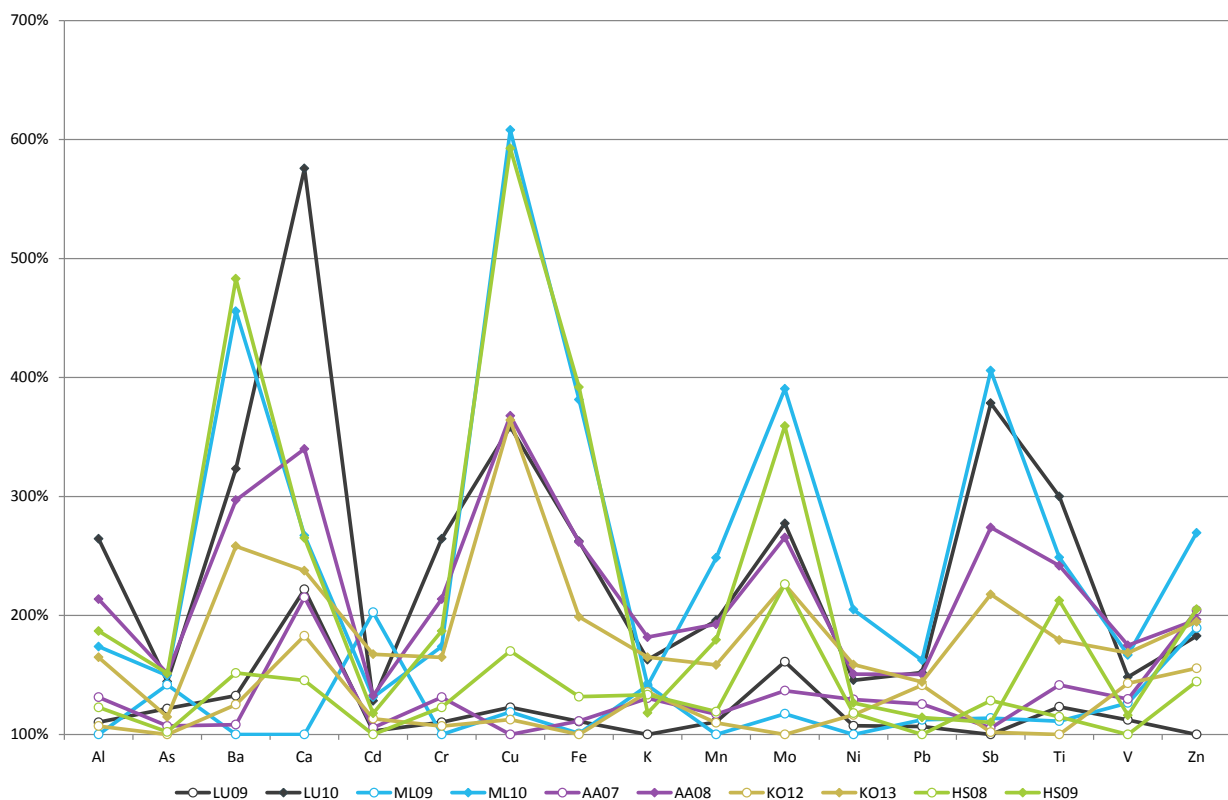
Tabel 7 toont de gemiddelden per meetplaats en Figuur 77 drukt deze cijfers uit in verhouding tot de meetplaats met het laagste gemiddelde van de 10 meetplaatsen. De belangrijkste vaststellingen zijn:

- Op de *hotspots* zien we vaak gemiddelden die een veelvoud zijn van de gemiddelden op de achtergrondplaatsen. Het gaat hierbij om elementen zoals Al, Ba, Ca, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Sb, Ti, Zn.
- Van sommige elementen (Cr, Cu, Ba, Mo, Sb, Zn,...) weten we dat ze **rechtstreeks van verkeer** komen. Hun hoge concentraties op de *hotspots* liggen dus volledig binnen de verwachtingen. Ze zijn het gevolg van meer verkeer en minder verdunning in de *street canyons*.
- Voor Cu, Ba en Mo zien we dat de concentraties op de *hotspots* in Mechelen en Hasselt hoger liggen dan elders. Dit lijkt veroorzaakt door de **nabijheid van verkeerslichten** en het bijhorende rijgedrag (remmen/optrekken).
- Voor **zware metalen** zoals As, Cd en Pb zijn de verschillen tussen *hotspot* en achtergrond kleiner. Voor deze elementen lijkt de regionale bijdrage relatief belangrijker en is verkeer geen of geen belangrijke bron.
- De hoge concentraties van de typische bodemelementen (Al, Fe, Ca, Ti) op de *hotspots* zijn op basis van vorige studies verwacht. Dit bewijst andermaal dat **verkeer voor een bijdrage zorgt door het heropwaaien** van bodemstof.

Tabel 7: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle meetplaatsen

ng/m ³	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Ti	V	Zn
LU09	60	0,58	4,5	425	0,17	2,2	10	297	102	6	1,1	1,3	6,4	1,2	3,2	1,2	23
LU10	144	0,69	11,0	1102	0,21	1,6	29	702	166	11	1,8	1,8	9,1	4,4	7,7	1,6	41
ML09	55	0,68	3,4	191	0,33	1,3	10	270	144	6	0,8	1,2	6,7	1,3	2,9	1,3	43
ML10	95	0,71	15,5	512	0,22	3,3	50	1.020	144	14	2,6	2,5	9,7	4,7	6,4	1,8	61
AA07	72	0,51	3,7	412	0,17	1,5	8	297	133	7	0,9	1,6	7,5	1,2	3,7	1,4	46
AA08	117	0,72	10,1	651	0,22	2,9	30	700	185	11	1,7	1,9	9,0	3,2	6,2	1,8	44
KO12	58	0,48	4,2	350	0,19	1,3	9	267	138	6	0,7	1,4	8,4	1,2	2,6	1,5	35
KO13	90	0,55	8,8	455	0,28	2,4	30	532	168	9	1,5	2,0	8,6	2,5	4,6	1,8	44
HS08	67	0,49	5,1	278	0,17	2,9	14	352	136	7	1,5	1,4	6,0	1,5	3,0	1,1	33
HS09	102	0,72	16,4	508	0,19	4,8	49	1.048	120	10	2,4	1,6	6,8	1,3	5,5	1,2	46
Gemiddelde	86	0,61	8,3	488	0,21	2,4	24	548	144	9	1,5	1,7	7,8	2,3	4,6	1,5	42

Figuur 77: Verhouding van de gemiddelde concentraties van elementen per meetplaats, ten opzichte van het laagste gemiddelde



4 DE GEMIDDELDE SAMENSTELLING VAN FIJN STOF

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk bespreken we de gemiddelde samenstelling van PM₁₀. We bekijken hierbij zowel de resultaten per meetplaats als het algemeen gemiddelde. Verder gaan we ook dieper in op het verschil tussen de *hotspots* en de achtergrondmeetplaatsen.

4.2 Algemeen beeld

Op basis van de eerder besproken formules berekenen we het aandeel van organische massa, zeezout en mineraal stof. Wanneer we dan alle gekende fracties optellen en aftrekken van de totale massa PM₁₀ blijft er steeds een deel onverklaard. Dit klasseren we onder de noemer 'andere'.

4.2.1 Overzicht per meetplaats

De volgende figuren en tabellen geven voor de verschillende meetplaatsen een overzicht van de absolute en relatieve aandelen van de hoofdbestanddelen van PM₁₀. De lokale verschillen bespreken we in detail in 4.3.

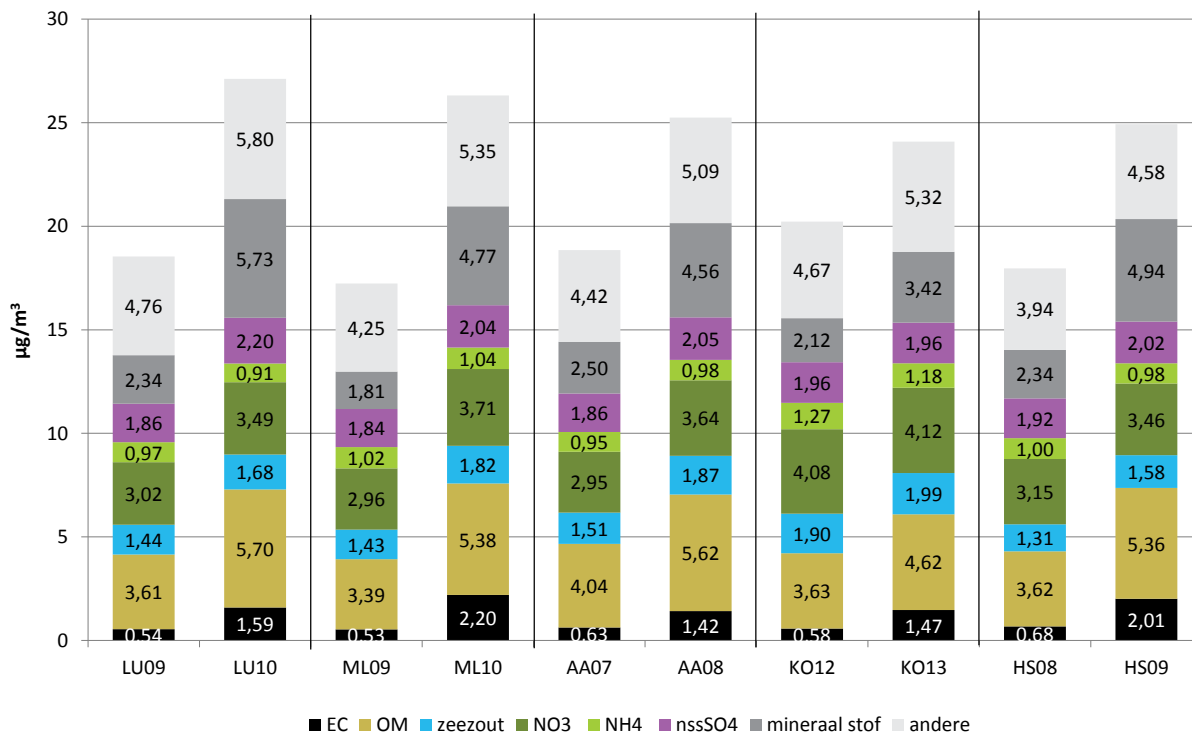
Tabel 8: Gemiddeld aandeel van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle meetplaatsen

(µg/m ³)	PM ₁₀	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	mineraal stof	andere
LU09	18,70	0,54	3,61	1,44	3,02	0,97	1,86	2,34	4,76
LU10	27,35	1,59	5,70	1,68	3,49	0,91	2,20	5,73	5,80
ML09	17,42	0,53	3,39	1,43	2,96	1,02	1,84	1,81	4,25
ML10	26,61	2,20	5,38	1,82	3,71	1,04	2,04	4,77	5,35
AA07	19,05	0,63	4,04	1,51	2,95	0,95	1,86	2,50	4,42
AA08	25,50	1,42	5,62	1,87	3,64	0,98	2,05	4,56	5,09
KO12	20,42	0,58	3,63	1,90	4,08	1,27	1,96	2,12	4,67
KO13	24,32	1,47	4,62	1,99	4,12	1,18	1,96	3,42	5,32
HS08	18,15	0,68	3,62	1,31	3,15	1,00	1,92	2,34	3,94
HS09	25,19	2,01	5,36	1,58	3,46	0,98	2,02	4,94	4,58
Gemiddelde	22,27	1,17	4,50	1,65	3,46	1,03	1,97	3,45	4,82

Tabel 9: Gemiddeld relatief aandeel (in %) van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle meetplaatsen

	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	mineraal stof	andere
LU09	2,9%	19,3%	7,7%	16,1%	5,2%	9,9%	12,5%	25,4%
LU10	5,8%	20,8%	6,2%	12,8%	3,3%	8,1%	20,9%	21,2%
ML09	3,1%	19,5%	8,2%	17,0%	5,8%	10,6%	10,4%	24,4%
ML10	8,3%	20,2%	6,8%	14,0%	3,9%	7,7%	17,9%	20,1%
AA07	3,3%	21,2%	7,9%	15,5%	5,0%	9,8%	13,1%	23,2%
AA08	5,6%	22,1%	7,4%	14,3%	3,9%	8,0%	17,9%	20,0%
KO12	2,8%	17,8%	9,3%	20,0%	6,2%	9,6%	10,4%	22,9%
KO13	6,1%	19,0%	8,2%	16,9%	4,9%	8,1%	14,1%	21,9%
HS08	3,8%	20,0%	7,2%	17,4%	5,5%	10,6%	12,9%	21,7%
HS09	8,0%	21,3%	6,3%	13,7%	3,9%	8,0%	19,6%	18,2%
Gemiddelde	5,2%	20,2%	7,4%	15,5%	4,6%	8,9%	15,5%	21,6%

Figuur 78: Gemiddeld aandeel van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle meetplaatsen



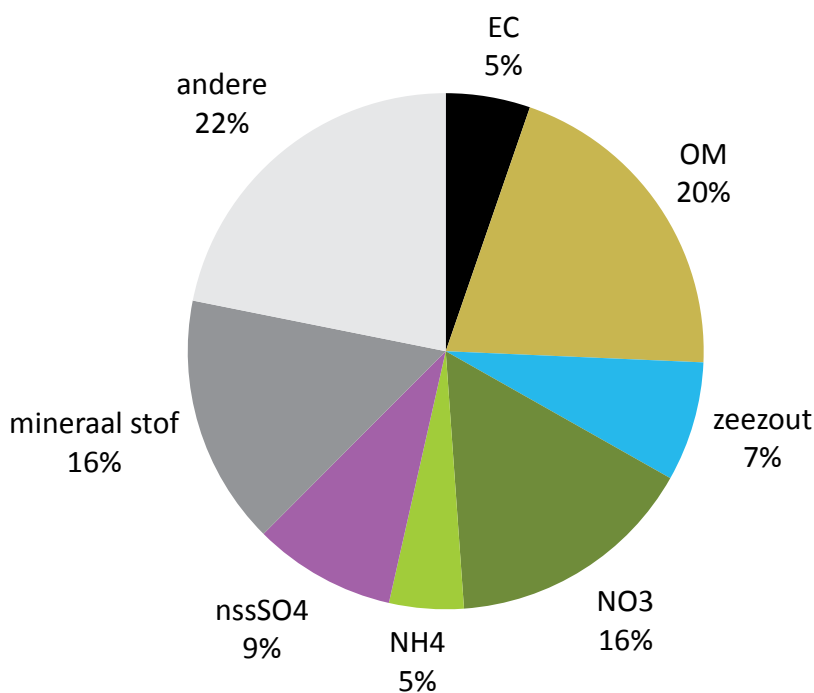
4.2.2 Algemeen gemiddelde

Het algemeen gemiddelde over de volledige studie ziet er als volgt uit:

1. Secundaire anorganische ionen (NO_3^- , SO_4^{2-} en NH_4^+)	⇒ 29%	(6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
2. Organische massa (OM)	⇒ 20%	(4,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3. Mineraal stof	⇒ 16%	(3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
4. Zeezout	⇒ 7%	(1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
5. Elementaire koolstof (roet)	⇒ 5%	(1,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Gemiddeld kunnen we **78% van de totale netto massa** verklaren door de bijdrage van de vijf berekende componenten. Van de resterende 22% (4,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) – wat een vrij normale waarde is bij dit soort onderzoek – is het grootste deel vrijwel zeker water dat gebonden is aan het fijn stof en er per definitie deel van uitmaakt. Daarnaast kan ook de onzekerheid op de gebruikte omrekeningsformules en chemische analyses een rol spelen. Verder is een klein deel (< 0,5%) afkomstig van spoorelementen.

Figuur 79: Gemiddelde samenstelling van PM_{10} voor alle meetplaatsen



4.3 Lokale verschillen

Figuur 80 toont het lokale aandeel bovenop de achtergrond voor PM_{10} op de vijf onderzochte *hotspots*.

Stacked bar chart showing PM₁₀ concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) for five locations: Leuven, Mechelen, Aalst, Kortrijk, and Hasselt. The chart compares the background concentration (achtergrond, green) and the contribution from hotspots (bijdrage hotspot, blue).

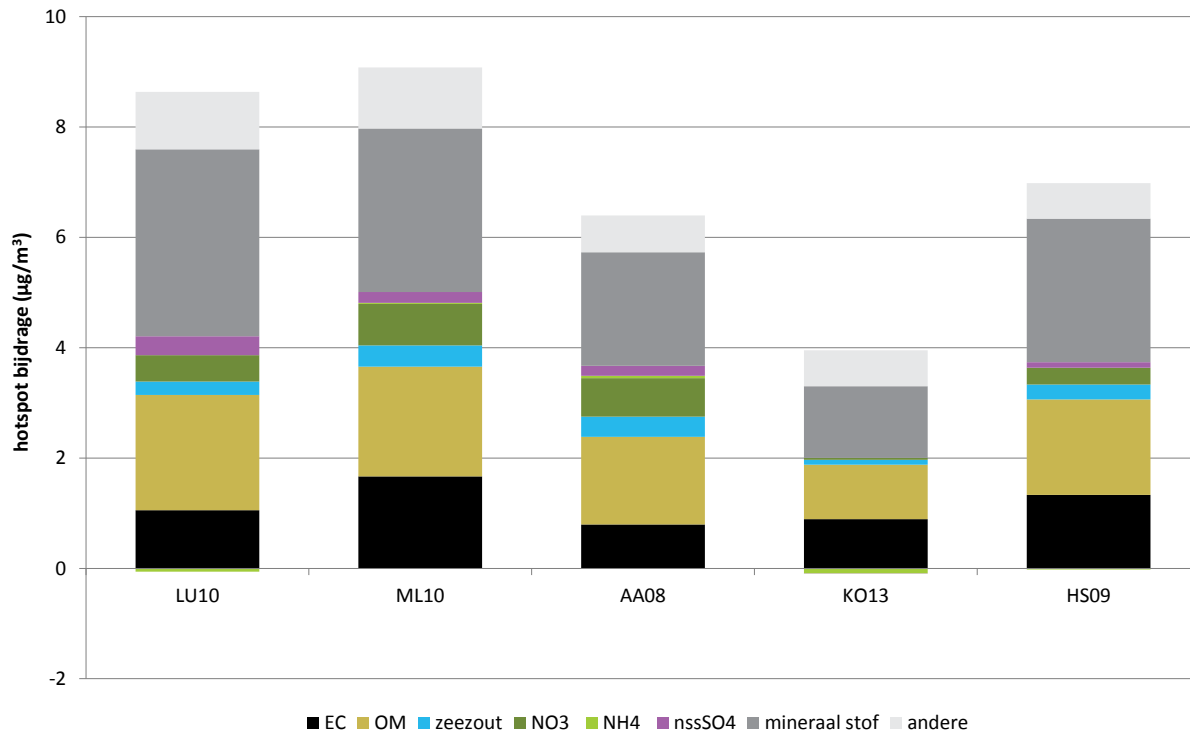
Location	Achtergrond ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Bijdrage hotspot ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Leuven	18,7	8,6
Mechelen	17,4	9,2
Aalst	19,1	6,4
Kortrijk	20,4	3,9
Hasselt	18,1	7,0

- mineraal stof;
- organische massa;
- elementaire koolstof.

De grote bijdrage van **mineraal stof** vonden we ook al terug in de vorige Chemkar-studie. Dit bevestigt dat verkeer extra bijdraagt aan PM₁₀ door het heropwaaien van bodemstof en de slijtage van remmen, banden,

koetswerk en wegdek. Uit eerder onderzoek¹⁶ weten we dat deze fractie zich vooral in de grovere helft van PM₁₀ bevindt en dat deze ook schadelijke gevolgen heeft voor de gezondheid¹⁷.

Figuur 81: Lokale bijdrage aan PM₁₀ voor de hotspots (= verschil met achtergrond)



Figuur 82 en Tabel 10 tonen de gemiddelde samenstelling per type meetplaats en de lokale bijdrage voor de *hotspots* bovenop de achtergrond. We zien gemiddeld 7,0 µg/m³ meer PM₁₀ op de *hotspots*. Hiervan is 2,5 µg/m³ te wijten aan mineraal stof en 2,8 µg/m³ te wijten aan de som van elementaire koolstof en organische massa. Het lijkt er dus op dat de twee soorten verkeersbijdrage, direct door uitlaatgassen en indirect onder de vorm van mineraal stof quasi even groot zijn.

¹⁶ <https://www.vmm.be/publicaties/chemkar-pm10-chemische-karakterisatie-van-fijn-stof-in-vlaanderen-2008-2009>

¹⁷ <http://www.ersj.org.uk/content/26/2/309.full.pdf> Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health

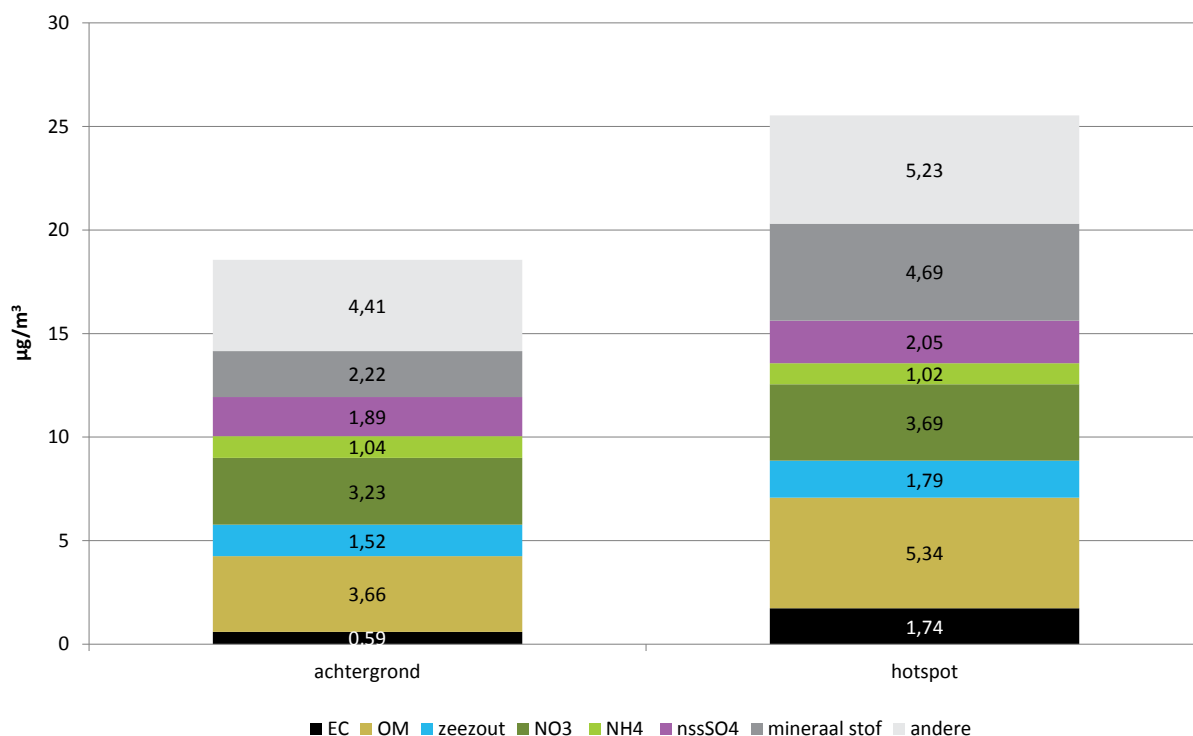
B. Brunekreef en B. Forsberg

Tabel 10: Gemiddelde samenstelling per type meetplaats en lokale bijdrage op de hotspots

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	mineraal stof	andere
Achtergrond	18,7	0,59	3,66	1,52	3,23	1,04	1,89	2,22	4,41
Hotspot	25,8	1,74	5,34	1,79	3,69	1,02	2,05	4,69	5,23
Δ Hotspot	7,0	1,15	1,68	0,27	0,45	-0,02	0,16	2,46	0,82
Δ Hotspot %	38%	194%	46%	18%	14%	-2%	9%	111%	19%

Tabel 10 toont ook dat de relatieve toename het hoogst is voor elementaire koolstof. Dit is niet verwonderlijk omdat elementaire koolstof eigenlijk valt te omschrijven als (diesel)roet en dus een zuivere verkeerstracer is. In absolute waarde weegt de bijdrage wel minder door dan die van mineraal stof en organische massa.

Figuur 82: Gemiddelde samenstelling van fijn stof voor achtergrond en hotspot



Tot slot willen we er expliciet op wijzen dat het hier gaat om zeer lokale bijdrages. Ook op de achtergrondmeetplaats in de stad zal er een belangrijke bijdrage zijn van de stad en het verkeer. De extra bijdrages die we hier berekenen zijn de bijdrages die daar nog bovenop komen. Om de totale lokale bijdrage te kennen op een bepaalde plaats in een stad, zouden we dus ook die algemene stedelijke bijdrage moeten kennen. Om deze te kennen zou men een perfecte achtergrond moeten vinden waar er geen invloed meer is van de stad zelf, of van andere bronnen. Deze plaats moet wel dicht genoeg bij de stad

liggen om verschillen in weersomstandigheden uit te sluiten. Of een dergelijke plaats in het dichtbevolkte Vlaanderen bestaat, is erg twijfelachtig.

Daarnaast kunnen we ons ook de vraag stellen of de hogere lokale bijdragen van elementaire en organische koolstof ook niet deels het gevolg kunnen zijn van het heropwaaien van neergevallen stof. Hetzelfde geldt voor de hogere bijdrage van elementen afkomstig van slijtage van voertuigen en wegdek. Op basis van onze analyses kunnen we dit jammer genoeg niet onderzoeken. Deze informatie zou wel interessant kunnen zijn om te achterhalen hoe groot het effect van het reinigen van straten zou kunnen zijn.

4.3.1 Vergelijking met vorige Chemkar projecten

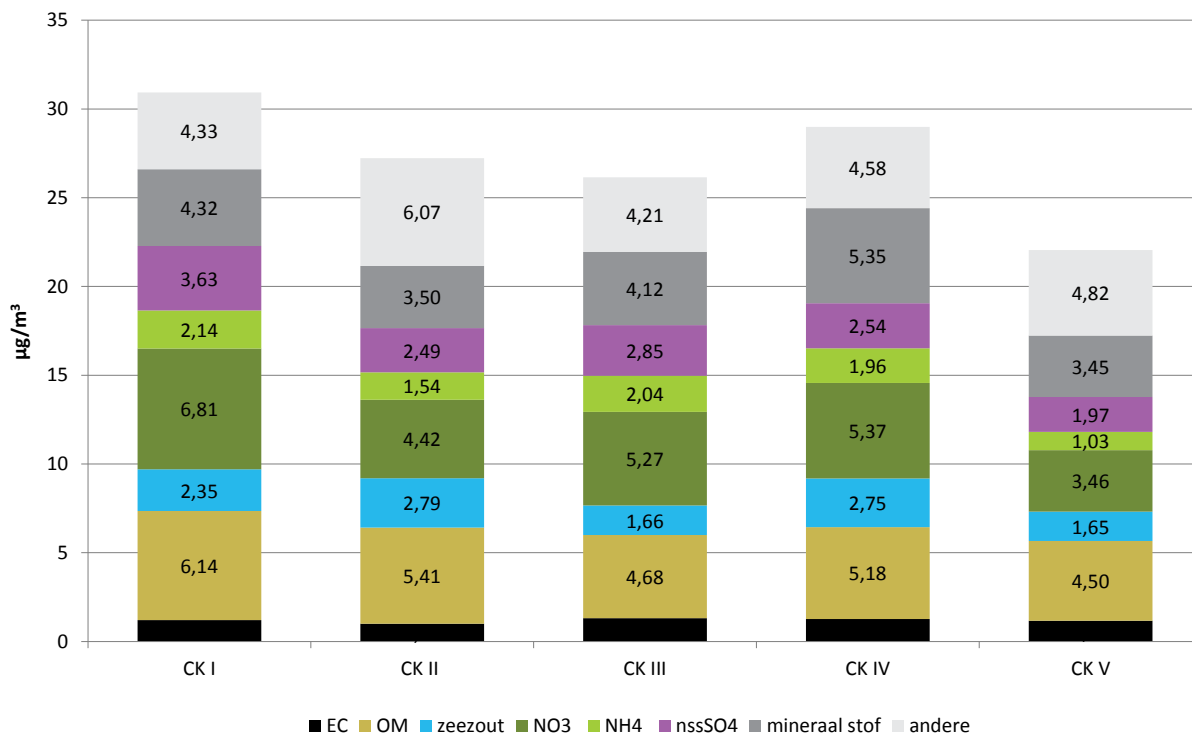
Figuur 83 toont de gemiddelde samenstelling van de vier tot nu toe uitgevoerde Chemkar-projecten. De algemene trend is steeds dezelfde. Toch zien we verschuivingen binnen de fracties. Deze verschillen hebben te maken met:

- verschillen in soorten meetplaatsen (types);
- verschillen in weersomstandigheden (tijd);
- verschillen in geografische ligging (plaats).

Welke van deze drie factoren het meest meespelen, is soms moeilijk te zeggen. Van alle campagnes heeft de huidige campagne duidelijk de laagste gemiddelde concentraties. Vooral de lage bijdrage van de secundaire anorganische ionen is opvallend en heeft vrijwel zeker te maken met het feit dat deze campagne te maken had met gunstig weer voor de luchtkwaliteit. Het hoge aandeel aan natte dagen tijdens de koude helft van de campagne zal hier ongetwijfeld een grote rol in gespeeld hebben.

[illegible]

Figuur 83: Gemiddelde samenstelling van de 5 Chemkar projecten



4.4 Conclusies

De belangrijkste zaken die we leren uit de berekening van de gemiddelde samenstelling zijn:

- De algemene samenstelling is vergelijkbaar met die uit vorige studies.
- De concentraties van de secundaire anorganische ionen zijn lager dan bij de vorige vier studies en zijn een gevolg van het gunstige weer voor de luchtkwaliteit tijdens deze campagne.
- De belangrijkste componenten van fijn stof zijn **secundaire anorganische ionen** (29%), **organische massa** (20%) en **mineraal stof** (16%)
- Gemiddeld zijn de concentraties op de *hotspots* 7 µg/m³ hoger dan op de achtergrond. Deze zeer lokale bijdrage komt voor het grootste deel van **twee verkeersbijdrages die beide ongeveer even belangrijk** zijn:
 - de bijdrage van elementaire koolstof en organische massa aanwezig in **uitlaatgassen**;
 - de bijdrage van **mineraal stof** door het heropwaaien van bodemstof en slijtage van voertuigen en wegdek.

- De hoge bijdrage van mineraal stof op de *hotspots* vonden we ook in de vorige Chemkar studies en betekent dat men de bijdrage van verkeer aan fijn stof niet enkel mag herleiden tot een probleem van uitlaatemissies.
- Hoewel mineraal stof en organische massa in absolute massa de hoogste bijdrage leverde, is elementaire koolstof, of roet, relatief het meest verhoogd. De **roetconcentraties op de *hotspots* zijn meer dan drie keer zo hoog dan op de achtergrondlocaties**. Dit komt omdat er voor EC weinig andere bronnen zijn dan verkeer.



5 VERSCHILLEN IN SAMENSTELLING VAN DAG TOT DAG

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk bekijken we hoe de samenstelling van fijn stof varieert van dag tot dag en welke verbanden er zijn met de weersomstandigheden.

5.2 Gemiddelde samenstelling per meetdag

Figuur 84 en Figuur 85 tonen het gemiddelde jaarverloop op een absolute en relatieve manier. Ze geven aan dat er niet alleen grote verschillen zijn in de totale PM₁₀-concentratie maar ook in de samenstelling van het PM₁₀. Tabel 11 toont aan hoe groot de range is voor de verschillende componenten. De tabel geeft dus weer hoe sterk de gemiddelde samenstelling in Vlaanderen kan wisselen van dag tot dag. We zien hierbij dat voor vrijwel alle componenten het verschil tussen de dagen met de hoogste en de laagste waarde meer dan een factor 10 bedraagt.

Tabel 11: Minimale en maximale bijdrage (absoluut en relatief) van de verschillende componenten over alle meetdagen

	PM ₁₀	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	mineraal stof	andere
Min. (µg/m³)	7,80	0,44	1,28	0,23	0,56	0,02	0,40	0,31	0,86
Max. (µg/m³)	58,25	3,94	14,87	7,81	16,53	5,51	5,86	20,54	12,97
Min. (%)		2%	8%	1%	4%	0%	3%	3%	10%
Max. (%)		12%	32%	44%	34%	11%	22%	35%	38%

////////////////////////////////////



Stacked bar chart showing the percentage contribution of various air pollution components to the total PM10 mass concentration from June 2013 to June 2014. The components are EC (black), OM (yellow), zeezout (blue), NO3 (green), NH4 (light green), nssSO4 (purple), mineraal stof (grey), and andere (light grey). The chart shows seasonal variations, with higher contributions from EC and OM in winter and from zeezout and NH4 in summer.

De grote verschillen in samenstelling van dag tot dag hebben veel te maken met de weersomstandigheden. We bekijken hier het effect van neerslag, temperatuur, windsnelheid en windrichting op de samenstelling van PM₁₀. De 4 onderzochte parameters blijken ook onderling gecorreleerd te zijn. Dit maakt dat een effect van een parameter ook zichtbaar kan zijn bij een andere.

De bespreking gebeurt aan de hand van *boxplots*. Hierbij kozen we voor een indeling met 3 of 4 groepen om de structuur vrij eenvoudig te houden. De grenzen kozen we ook zodanig dat er in elke groep voldoende data waren.

Figuur 86 toont aan dat meer neerslag zorgt voor minder PM_{10} . Dit komt omdat bijna alle componenten lager zijn bij meer neerslag. Enkel voor zeezout (dat aangevoerd wordt door maritieme lucht) zien we het omgekeerde effect, maar dit weegt niet op tegen de dalingen in alle andere fracties. Van secundair stof weet men dat het kan aangroeien omdat secundaire componenten zich vormen op het oppervlak van aanwezig stof. Door het uitwassen van het stof en van de gasvormige precursoren uit de lucht kan dit proces dus aanzienlijk vertragen.

Voor EC is de daling het minst uitgesproken. Waarschijnlijk heeft het 'uitwassend' effect van regen minder effect op een primaire component die afkomstig is van lokale bronnen. Voor mineraal stof zien we een

Figuur 86: Effect van neerslag op de samenstelling van PM₁₀ (categorieën: 0 mm, 0-2 mm, >2mm)

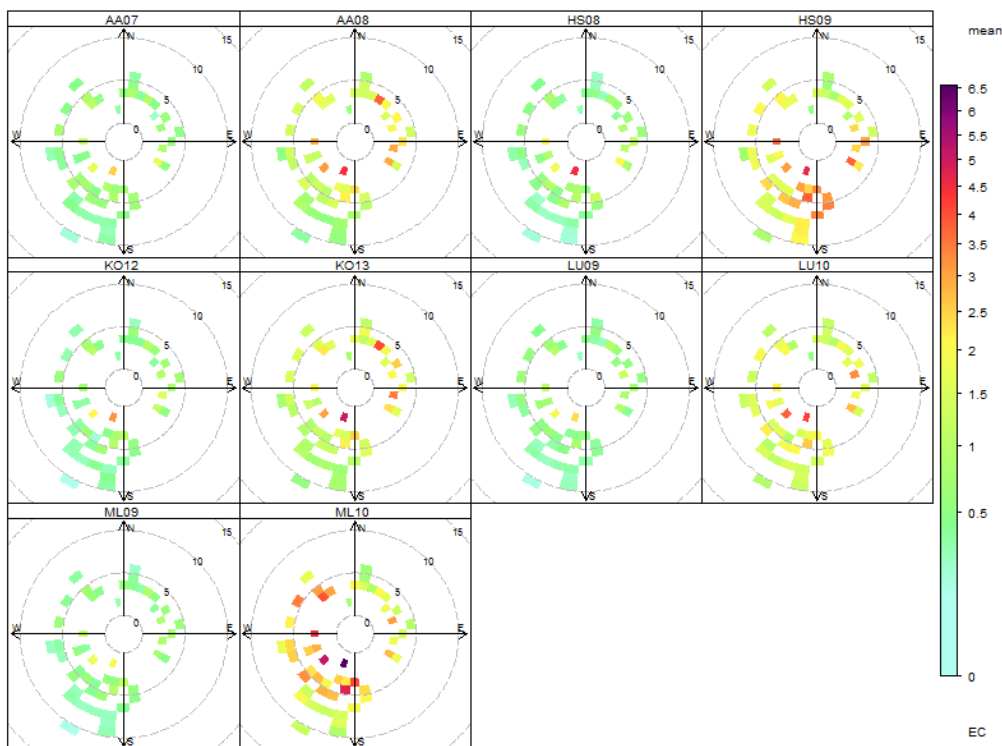
Het feit dat ook mineraal stof lager is bij hogere windsnelheden is misschien niet helemaal wat men zou verwachten. Dit geeft aan dat de natuurlijke verdunning door de wind belangrijker is dan het extra bodemstof dat wind mogelijk doet opwaaien. Waarschijnlijk zal het door het verkeer opgewaaide bodemstof ook langer blijven hangen wanneer er minder wind is.

Figure 1 displays seven box plots showing the relationship between wind speed (windsnelheid) and various atmospheric parameters. The parameters are PM10, EC, OM, NO3-, NH4+, nssSO4-, and mineral stof. Each plot shows three wind speed categories (low, medium, high) with box plots representing the distribution and individual data points overlaid. A line connects the median values across the categories. In general, concentrations of most parameters decrease as wind speed increases, except for mineral stof and zeezout which show an increase at higher wind speeds.

Figuur 89 toont aan dat het effect van de windrichting vrij complex is. Dit komt omdat we hier combinaties zien van bronnen en effecten op lokale, regionale en internationale schaal. We kunnen wel bepaalde algemene trends afleiden voor de componenten waarbij lokale bronnen minder een rol spelen.

Voor organische massa zien we dat de concentraties bij wind vanuit de twee oostelijke kwadranten

Figuur 90: Polar Plot voor EC per meetplaats

[illegible]

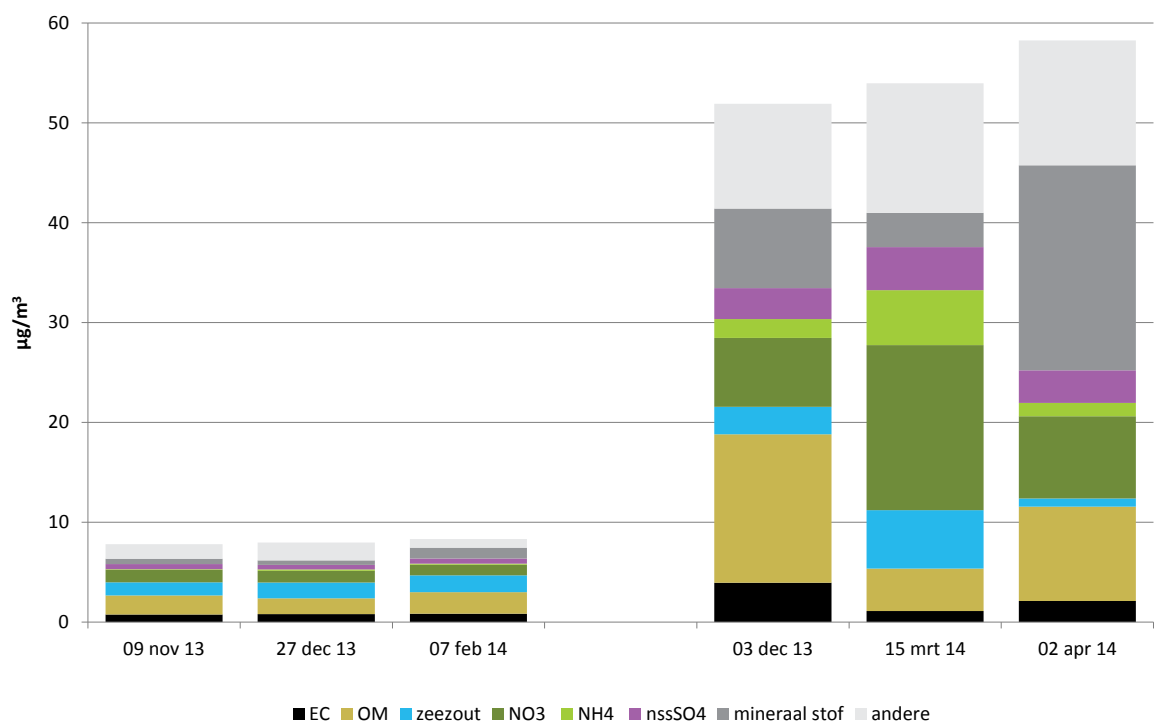
Figuur 92 en Figuur 93 tonen de gemiddelde absolute en relatieve samenstelling van fijn stof op de drie dagen met de laagste en hoogste gemiddelde concentratie over alle meetplaatsen.



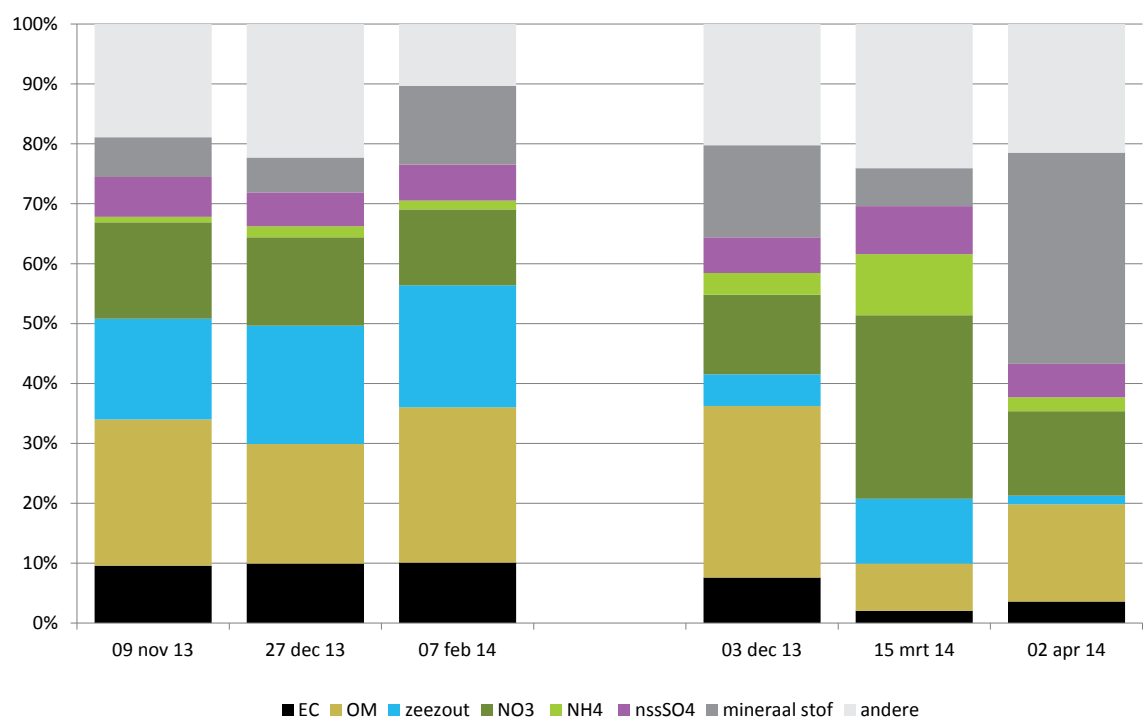
Figuur 95 tonen de *backward trajectories* voor de dagen met de laagste en hoogste PM₁₀-concentraties. Deze figuren geven weer waar de luchtmassa voor een bepaalde plaats vandaan kwam op een bepaald tijdstip. De 5 lijnen verschillen telkens 6u. De fuchsia lijn is de eerste lijn en geeft dus aan waar de lucht bij het begin van de dag (rond middernacht) vandaan kwam. De rode lijn is de laatste lijn en toont dus de weg van de lucht die op het einde van de dag aankwam. Hoe dichter de lijnen bij elkaar, hoe stabielere de situatie dus was. De lengte van de lijnen geeft ook weer hoe snel de lucht zich verplaatste. Langere lijnen betekenen dus een hogere windsnelheid. Omdat de trajecten doorgaans weinig verschillen binnen een kleine regio als Vlaanderen kozen we een centraal aankomstpunt (aangeduid met een ster).

116

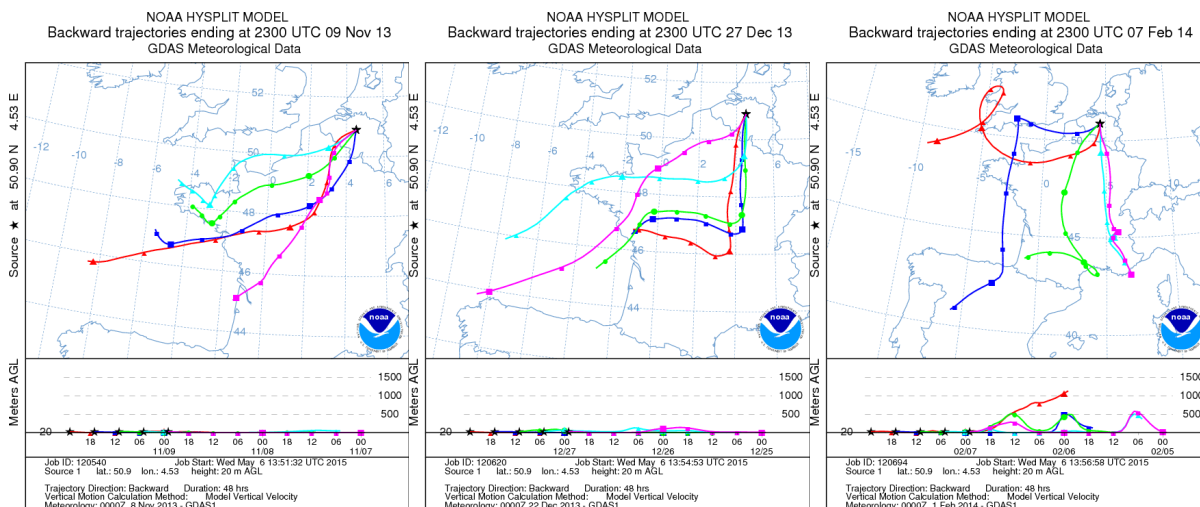
Figuur 92: Gemiddelde absolute samenstelling van PM₁₀ op de dagen met de laagste en hoogste concentraties



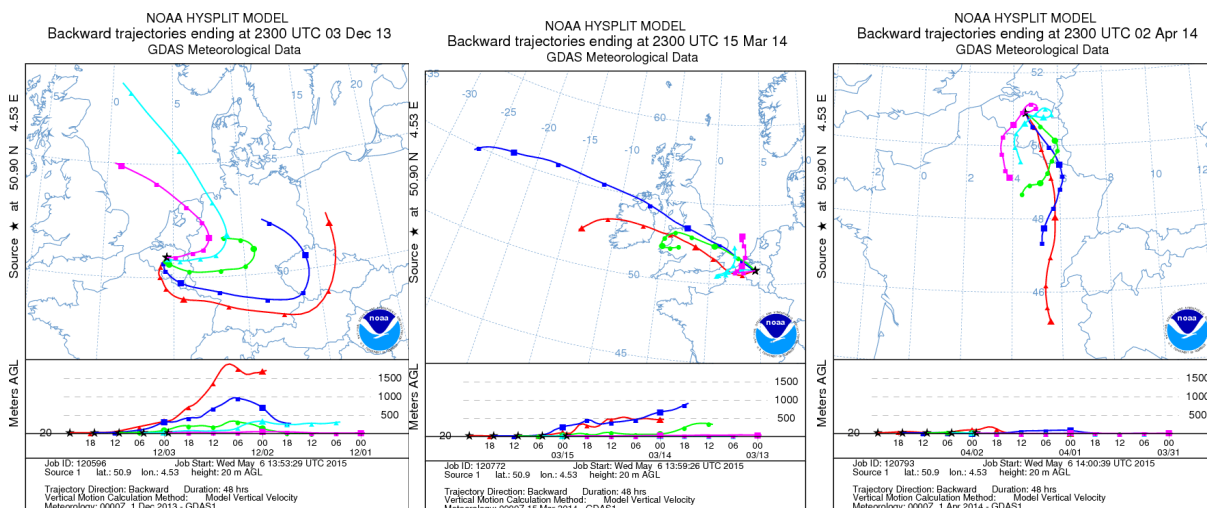
Figuur 93: Gemiddelde relatieve samenstelling van PM₁₀ op de dagen met de laagste en hoogste concentraties



Figuur 94: Backward trajectories voor de dagen met laagste PM₁₀-concentraties



Figuur 95: Backward trajectories voor de dagen met hoogste PM₁₀-concentraties



Voor de drie dagen met de laagste concentraties zien we een erg gelijkaardig beeld. De relatieve samenstelling is op de drie dagen vrij analoog en heeft in verhouding meer zeezout en minder secundaire anorganische ionen.

De drie dagen met de hoogste concentraties zijn veel minder gelijkaardig en laten ietwat toevallig drie verschillende gevallen zien waarvan we weten dat ze hoge luchtverontreiniging met zich meebrengen. In elk van de drie gevallen domineert ook een andere component:

- 3 December was een winterse dag met aanvoer van lucht uit Oost-Europa met een relatief hoog aandeel van **organische massa**. Hoogstwaarschijnlijk was deze fractie deels afkomstig van langeafstandstransport van uitstoot door gebouwverwarming in die regio's. Daarnaast is er ongetwijfeld ook een deel secundaire aangroei van de deeltjes door adsorptie van gasvormige organische en anorganische verbindingen.

- 15 Maart was er initieel weinig wind en erg korte trajectories die wijzen op lokale vorming van secundair anorganisch stof. De drie **secundaire anorganische componenten** maakten die dag ongeveer 50% van het totale PM₁₀ uit. Het grootste deel hiervan was ammoniumnitraat. We zagen ook dat de absolute concentraties van ammonium vijf keer hoger waren dan het gemiddelde. Het relatief hoge aandeel aan zeezout is waarschijnlijk het gevolg van aanvoer van zeelucht op het einde van de dag (cfr. blauwe en rode traject).
- 2 April was er een opvallend groot aandeel van **mineraal stof**. De trajectories tonen dat er aanvoer was van zuidelijke lucht. Het ging hierbij om uitval van langeafstandtransport uit de Sahara. Ook in de pers was er vrij veel aandacht voor het Saharazand en ook het KMI berichtte hierover¹⁸. Dit soort fenomeen komt veel minder vaak voor dan de twee vorige, dus op zich was het een toevalstreffer dat we deze dag net filters bemonsterden.

5.5 Conclusies

De belangrijkste zaken om te onthouden uit dit hoofdstuk zijn:

- deze studie toont andermaal dat daggemiddelden **sterk kunnen variëren** onder invloed van de weersomstandigheden;
- **neerslag en wind hebben een gunstig effect** op de meeste fracties omdat ze de vervuiling verdunnen of uitwassen. Voor **zeezout zien we een omgekeerd effect** omdat de maritieme lucht voor extra aanvoer zorgt;
- **bij lage temperaturen stijgen doorgaans de concentraties ammonium en nitraat**. Voor sulfaat zien we relatief hogere concentraties bij hoge temperaturen wat waarschijnlijk te maken heeft met het minder vluchtige karakter van de sulfaatverbindingen in de lucht;
- **de drie dagen met de hoogste stofconcentraties in deze studie waren elk verschillend van oorsprong**. Het ging hierbij respectievelijk om aanvoer van organische deeltjes uit Oost-Europa, lokale vorming van ammoniumnitraat en aanvoer van zand uit de Sahara.

¹⁸ [http://www.meteo.be/meteo/view/nl/13951933-Stof+vanuit+Sahara+\(update\).html](http://www.meteo.be/meteo/view/nl/13951933-Stof+vanuit+Sahara+(update).html)

6 AANVULLENDE BEREKENINGEN

6.1 Inleiding

In dit hoofdstuk maken we een aantal extra berekeningen. We berekenen de bijdrage van zeezout, we bespreken hoe het zit met de haalbaarheid van de EU-grenswaarden, we analyseren de rol van bodemstof in het voorkomen van een hele reeks elementen en we gaan iets dieper in op het gedrag van de secundaire anorganische ionen.

6.2 Bijdrage van zeezout

6.2.1 Wettelijk kader

De huidige Europese richtlijn 2008/50/EG betreffende de luchtkwaliteit en schonere lucht voor Europa bevat volgende passages:

Artikel 2

Definitives

„bijdragen van natuurlijke bronnen”: emissies van verontreinigende stoffen die niet direct of indirect zijn veroorzaakt door menselijke activiteiten, met inbegrip van natuurverschijnselen zoals vulkanische uitbarstingen, seismische activiteiten, geothermische activiteiten, bosbranden, stormen, zeezout als gevolg van verstuiwend zeewater of de atmosferische opwerveling of verplaatsing van natuurlijke deeltjes uit droge regio's;

Artikel 20

Bijdragen van natuurlijke bronnen

1. De lidstaten verstrekken de Commissie, voor een bepaald jaar, een lijst van zones en agglomeraties waar overschrijdingen van grenswaarden voor een bepaalde verontreinigende stof toe te schrijven zijn aan natuurlijke bronnen. De lidstaten verstrekken gegevens over de concentraties en bronnen en het bewijsmateriaal dat aantoont dat de overschrijdingen aan natuurlijke bronnen zijn toe te schrijven.
2. Wanneer de Commissie overeenkomstig lid 1 in kennis is gesteld van een aan natuurlijke bronnen toe te schrijven overschrijding, wordt die overschrijding niet als een overschrijding in de zin van deze richtlijn aangemerkt.

Dit betekent dus dat aftrek enkel mag in geval van een overschrijding die er zonder de bijdrage van die natuurlijke bron niet zou geweest zijn. In de praktijk moet men ook kunnen onderbouwen dat de natuurlijke bron wel degelijk voor die bepaalde overschrijding verantwoordelijk is. Het toepassen van een algemene aftrek van bijvoorbeeld een vast aantal overschrijdingsdagen is dus niet toegelaten.

Los van de wettelijke mogelijkheid willen we toch enkele belangrijke opmerkingen betreffende de aftrek van zeezout vermelden:

- Vanuit gezondheidkundige kringen is er ernstige kritiek op deze aftrek en op aftrek van andere natuurlijke bijdragen omdat men in alle epidemiologische studies gebruik maakt van de totale gemeten concentraties (dus zonder enige aftrek). Het toelaten van een aftrek van zeezout zou dus eigenlijk enkel kunnen, indien de grenswaarden ook herbekeken worden. Indien men dit niet doet, komt het toelaten van deze aftrek namelijk neer op het verminderen van de bescherming van de burgers.
- De veronderstelling dat zeezout volledig onschadelijk zou zijn is ook onvoldoende onderbouwd. Aerosolchemie is een zeer complex gegeven waarbij deeltjes (bijvoorbeeld zeezout) na hun ontstaan nog verder kunnen reageren (bijvoorbeeld de reactie van NaCl met HNO_3 tot NaNO_3). Daarnaast kunnen deeltjes ook optreden als reactiemedium voor het ontstaan van andere (schadelijke) verbindingen en kunnen deeltjes ook schadelijk zijn omwille van hun fysische eigenschappen.

Tabel 12 geeft aan dat de **bijdrage van zeezout aan PM_{10} schommelt tussen 6% en 9%**. Net zoals in vorige studies berekenen we wat het effect zou zijn op het aantal overschrijdingen van de PM_{10} -daggrens indien we zeezout zouden aftrekken. Ondanks een gemiddelde bijdrage van ca. 7% blijkt het aftrekken van deze bijdrage op vier meetplaatsen geen enkel effect te hebben op het aantal overschrijdingsdagen en op 6 meetplaatsen tot één overschrijding minder te leiden. Op vijf van deze meetplaatsen ging het daarbij zelfs over dezelfde dag in het jaar (15 maart 2014).

Tabel 12: Bijdrage van zeezout aan gemiddelde PM₁₀-concentraties en overschrijdingsdagen

	zeezout (µg/m ³)	zeezout (%)	# dagen PM ₁₀ > 50 µg/m ³	# dagen PM ₁₀ > 50 µg/m ³ na aftrek	verschil
LU09	1,44	7,7%	1	0	1
LU10	1,68	6,2%	6	5	1
ML09	1,43	8,2%	2	1	1
ML10	1,82	6,8%	7	7	0
AA07	1,51	7,9%	1	0	1
AA08	1,87	7,4%	6	6	0
KO12	1,90	9,3%	3	2	1
KO13	1,99	8,2%	4	4	0
HS08	1,31	7,2%	1	0	1
HS09	1,58	6,3%	6	6	0
Alle meetplaatsen	1,65	7,4%			

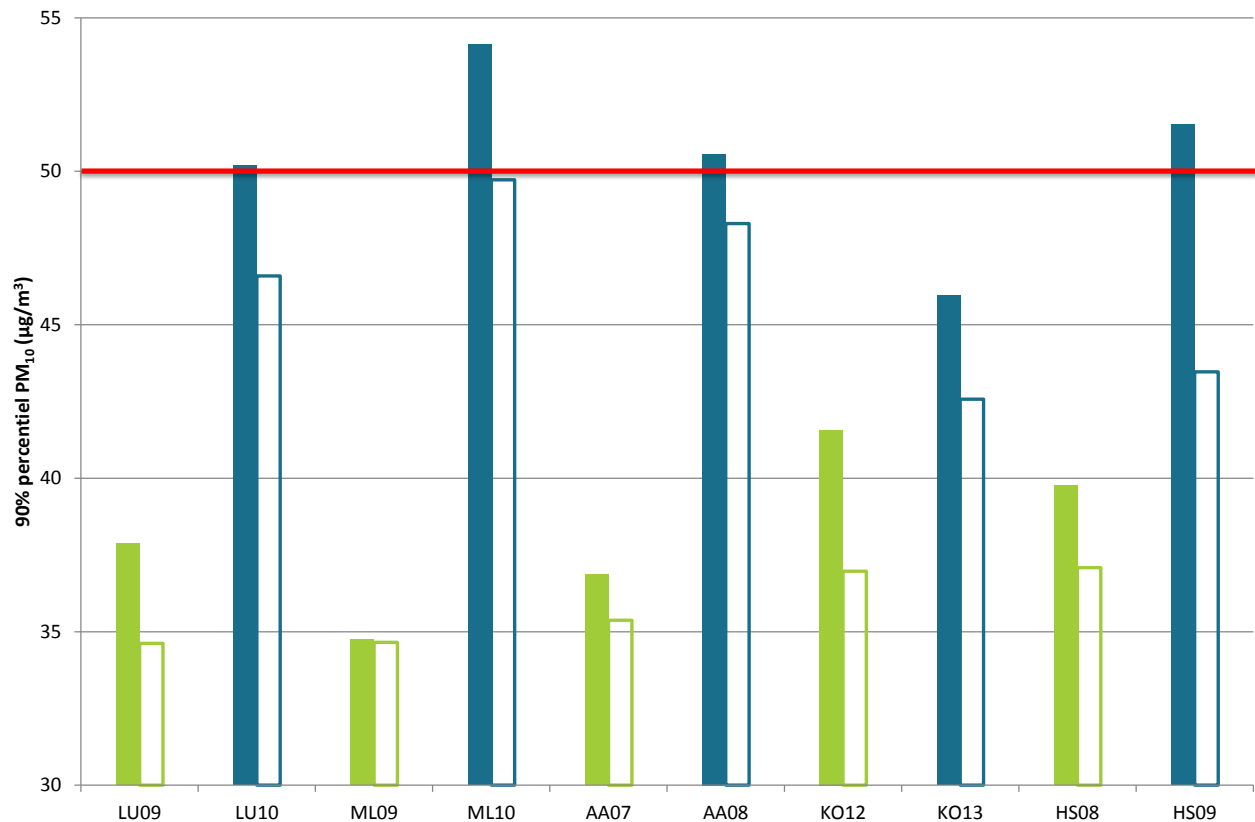
6.3 Overschrijding van de daggrenswaarde

Volgens de EU mag de daggemiddelde PM₁₀-concentratie op een meetplaats niet meer dan 35 keer per jaar hoger zijn dan 50 µg/m³. Dit is eigenlijk **een vertaling van het feit dat de P90 (90% percentiel) niet hoger mag zijn dan 50 µg/m³**. Daarnaast mag het jaargemiddelde ook niet hoger zijn dan 40 µg/m³. Dit laatste criterium is veel minder streng¹⁹ en de jaargrenswaarde vormt daarom doorgaans geen probleem meer op de meetplaatsen in Vlaanderen.

Omdat we in dit project niet voor alle dagen meetwaarden hebben, kijken we naar de P90 van onze data om in te schatten of de daggrenswaarde haalbaar is. Hierbij gaan we er impliciet van uit dat de gekozen meetdagen representatief zijn voor een heel jaar. Hoe onzeker deze inschatting is, kunnen we niet eenvoudig weten. Voor de berekening van een jaargemiddelde of een mediaan (P50) geeft zo'n aanpak doorgaans een zeer goede benadering. Voor de P90 is de onzekerheid groter omdat hierbij een beperkter aantal datapunten (die met de hoogste concentraties) doorwegen in het cijfer. De onzekerheid op dit cijfer inschatten kunnen we moeilijk, omdat we de echte distributie niet kennen. Omdat we voor dit project om de drie dagen PM₁₀ bemonsterden en wogen hebben we dubbel zoveel PM₁₀ dagwaarden dan voor de chemische karakterisatie. Om het effect van de gekozen dataset op deze parameter te tonen, bevat Figuur 96 de P90 voor de Chemkar dataset (volle balken) en voor de totale dataset met dubbel zoveel dagwaarden (holle balken). Omdat de EU-normen gelden voor PM₁₀-concentraties zonder aftrek van veldblanco's gebruiken we hier voor alle berekeningen de bruto concentraties.

¹⁹ Uit de VMM datasets blijkt dat situaties met 35 overschrijdingsdagen doorgaans overeen komen met jaargemiddelden tussen 29 en 32 µg/m³. Een Europees jaargemiddelde van bv. 30 µg/m³ zou een veel stabiel criterium zijn met een vergelijkbaar beschermingsniveau.

Figuur 96: 90% percentiel van de PM_{10} -concentraties op de meetplaatsen, voor de Chemkar dataset (1 op 6 dagen – volle balken) en de volledige dataset (1 op 3 dagen – holle balken)



Figuur 96 toont dat we met de kleinere dataset op vier van de vijf *hotspots* overschrijdingen van de daggrenswaarde voorspellen op basis van de P90. Met de grotere dataset voorspellen we op basis van P90 enkel in Mechelen een dichte benadering van de grenswaarde. De relatief grote verschillen tussen de twee dataset tonen nogmaals aan hoe ‘instabiel’ het criterium van dagoverschrijdingen wel niet is. Tabel 13 toont duidelijk dat het jaargemiddelde een veel stabielere criterium is dan de P90. Wanneer we gewoon het aantal overschrijdingsdagen zouden extrapoleren (dus voor de Chemkar dataset maal 6 en voor de totale dataset maal 3), zien we nog grotere verschillen.

Uit al deze berekeningen blijkt dus andermaal dat een jaargemiddelde een veel beter en minder ‘grillig’ criterium is om luchtkwaliteit te beoordelen.

Jaargemiddelde (µg/m³)			P90 (µg/m³)			geëxtrapoleerde overschrijdingsdagen voor 365 dagen			
	Chemkar dataset	totale dataset	verschil	Chemkar dataset	totale dataset	verschil	Chemkar dataset	totale dataset	verschil
LU09	20,4	20,2	0,2	37,9	34,6	3,3	6	6	0
LU10	29,0	28,7	0,3	50,2	46,6	3,6	36	30	6
ML09	19,1	19,5	-0,4	34,7	34,7	0,1	12	9	3
ML10	28,3	29,3	-1,0	54,1	49,7	4,4	42	36	6
AA07	20,7	21,3	-0,5	36,9	35,4	1,5	6	12	-6
AA08	27,2	27,7	-0,6	50,6	48,3	2,3	36	30	6
KO12	22,1	22,3	-0,2	41,6	37,0	4,6	18	15	3
KO13	26,0	26,3	-0,3	45,9	42,6	3,4	24	18	6
HS08	19,8	20,3	-0,5	39,8	37,1	2,7	6	6	0
HS09	26,9	27,5	-0,7	51,5	43,5	8,1	36	27	9

- De elementen **K, Mn, Fe, Ca, V, Cr, Ba en Ni** deels van bodemstof afkomstig zijn.
- Bodemstof geen rol van betekenis speelt voor **As, Cu, Zn, Pb, Cd, Mo en Sb**.

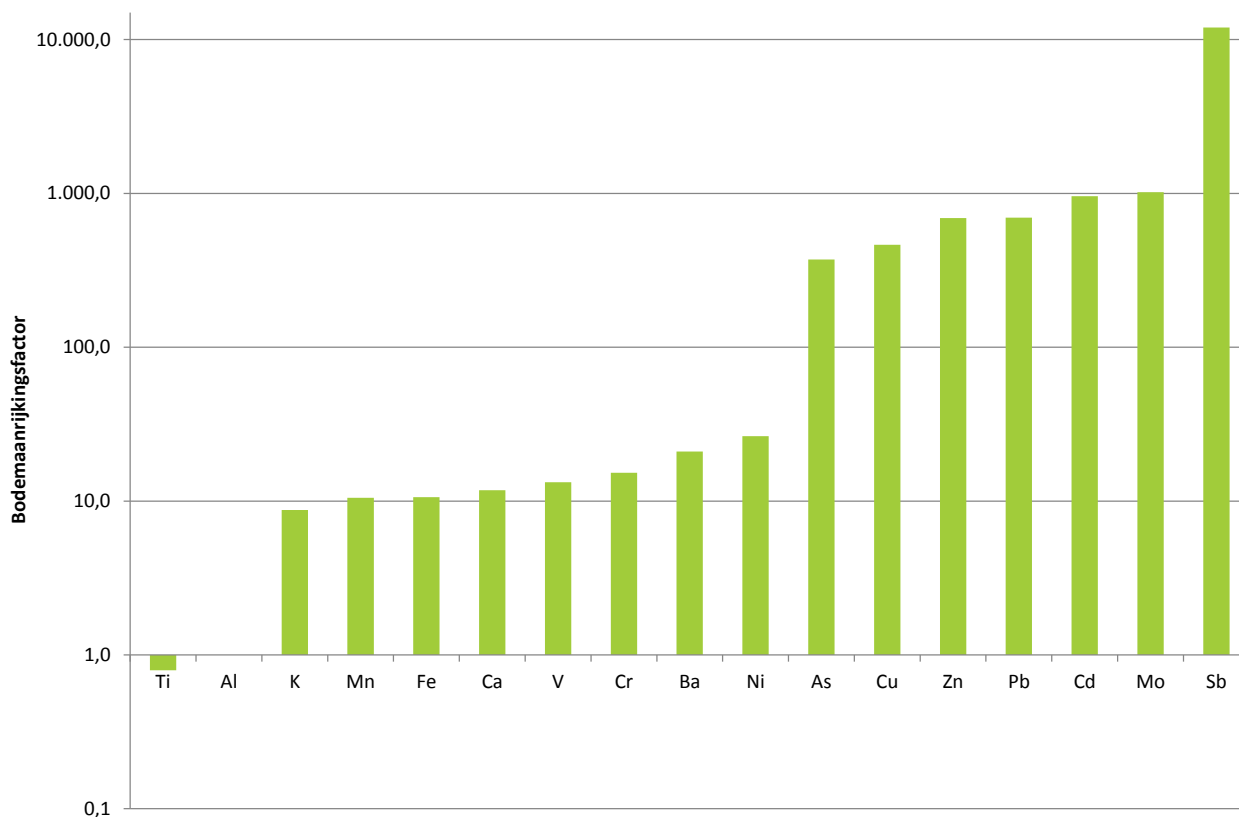
Tabel 14: Bodemaanrijdingsfactoren (ten opzichte van AI) voor de verschillende elementen op basis van de medianen

	Ti	Al	K	Mn	Fe	Ca	V	Cr	Ba	Ni	As	Cu	Zn	Pb	Cd	Mo	Sb
LU09	0,8	1	9	12	10	14	16	37	19	30	560	340	470	910	1220	1.100	11.000
LU10	0,7	1	4	7	7	12	7	9	14	12	220	320	280	420	520	590	13.500
ML09	0,8	1	13	11	9	9	19	20	14	31	670	350	1.090	940	1570	800	12.800
ML10	1,0	1	8	13	17	12	12	27	34	26	340	880	850	710	750	1.630	23.500
AA07	0,7	1	8	9	7	12	14	17	11	28	320	170	850	580	840	740	7.100
AA08	0,8	1	7	9	9	13	11	21	18	22	220	400	470	460	550	800	12.200
KO12	0,8	1	13	13	11	15	23	25	22	43	440	300	980	1160	1560	850	10.200
KO13	0,9	1	10	12	10	13	14	25	26	30	300	710	670	640	870	1.050	14.800
HS08	0,7	1	10	11	9	9	11	44	17	26	360	360	690	730	1.110	1.320	9.800
HS09	0,8	1	5	9	17	9	8	41	34	17	310	800	560	400	610	1.320	5.100
Gem.	0,8	1	9	11	11	12	13	15	21	26	370	460	690	700	960	1.020	12.000

Tot slot willen we hier nog eens opmerken dat de omschrijving van **mineraal stof ruimer is dan bodemstof**. Mineraal stof omvat naast puur bodemstof ook mineralen afkomstig van industriële processen, bouwwerken, slijtage van wegdek en voertuigen, enzovoort. Zoals al eerder aangegeven, kunnen we met onze analyses geen onderscheid maken tussen deze verschillende bronnen. Het zou zeker interessant zijn om hier in de toekomst meer onderzoek naar te doen en daarbij aanvullende technieken te gebruiken die een meer uitgebreid beeld geven van de vorm waarin deze minerale elementen voorkomen.

[illegible]

Figuur 97: Gemiddelde bodemaanrijdingsfactoren voor de gemeten elementen



6.5 Secundaire anorganische ionen

6.5.1 Ionenbalans

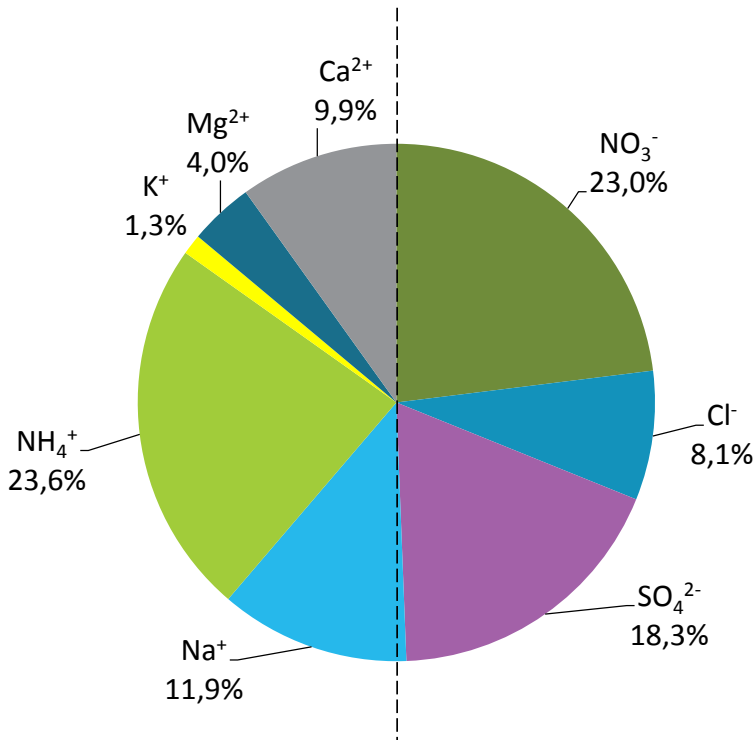
Het uitdrukken van de samenstelling in massa geeft vaak een vertekend beeld omdat zwaardere atomen en moleculen hierdoor meer aanwezig lijken te zijn. Onderstaande tabel en figuur geven een ander beeld van de ionaire samenstelling, omdat ze de ionen uitdrukken in '**molaire equivalenten**'. Dit komt min of meer overeen met het aantal deeltjes (in plaats van de massa) met het verschil dat dubbel geladen ionen ook dubbel meetellen. Deze aanpak maakt het eenvoudig om ook de ionenbalans te berekenen. Deze balans ($\Delta K-A$) is het verschil tussen de ladingen van de (positieve) kationen en (negatieve) anionen. Dit verschil zou klein moeten zijn en doet dienst als een extra kwaliteitscontrole. Het kleine verschil van gemiddeld 1% dat we hier vinden is dus zeker gunstig. De lichte overmaat aan kationen kan trouwens ook te wijten zijn aan de aanwezigheid van carbonaten en organische anionen, die niet in de balans voorkomen.

Tabel 15: Ionaire samenstelling van PM₁₀ uitgedrukt in molaire equivalenten (neq/m³)

	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	ΔK-A	ΔK-A%
LU09	49	16	42	26	54	2,8	13	23	12	6%
LU10	56	21	49	28	50	3,1	11	50	16	6%
ML09	48	16	41	26	56	2,8	8	14	1	1%
ML10	60	22	46	31	58	3,3	11	27	1	0%
AA07	48	18	42	26	52	3,2	8	19	1	1%
AA08	59	23	46	32	55	3,3	10	28	0	0%
KO12	66	22	45	33	71	3,3	10	17	2	1%
KO13	66	25	45	34	65	3,2	10	22	-1	0%
HS08	51	14	43	24	55	2,7	8	15	-3	-1%
HS09	56	18	45	28	54	3,0	9	25	0	0%
Alle meetplaatsen	56	20	44	29	57	3,1	10	24	3	1%

In Tabel 15 en Figuur 98 zien we dat ammonium het belangrijkste ion is. Men neemt dan ook aan dat ammonium en zijn gasvormige voorloper ammoniak NH_3 een sleutelrol spelen bij de vorming van de secundaire anorganische ionen. Wanneer ammoniak niet aanwezig is, vormt er zich geen ammonium en kan er ook geen vorming van ammoniumnitraat en ammoniumsulfaat plaatsvinden.

Figuur 98: Relatief aandeel van de gemeten ionen, uitgedrukt in molaire equivalenten



De algemene trend is op alle meetplaatsen vergelijkbaar, maar er zijn toch lokale verschillen:

- ### 6.5.2 Onderlinge verhouding tussen ammonium, nitraat en sulfaat

- **ammonium** in belang toeneemt naarmate de concentraties toenemen;
- **nitraat** geen duidelijke trend vertoont;
- **sulfaat** in belang afneemt naarmate de concentraties toenemen;
- het positieve ammoniumion enkel bij de hoogste concentraties quasi in evenwicht is met de twee negatieve ionen nitraat en sulfaat. Dit betekent dus dat bij lagere concentraties andere ionen (zoals Na^+ , Mg^{2+} en Ca^{2+}) de rol van positief tegenion voor hun rekening nemen.

relatief aandeel

Som van de molaire equivalenten (neq/m³)

◆ NH4 ■ NO3 ● SO4

De belangrijkste conclusies van dit hoofdstuk zijn:

- ////////////////////

7 BELEIDSADVIES

Op basis van de wetenschappelijke Chemkarstudies kunnen we de volgende beleidsadviezen formuleren om het fijnstofbeleid en de bescherming van de burgers nog te verbeteren:

- Dit verkennend onderzoek geeft aan dat we de EU-daggrenswaarde (maximaal 35 dagen met PM₁₀ > 50 µg/m³) in een jaar met gunstige weersomstandigheden in de onderzochte *street canyons* benaderen. Bij minder gunstig weer kunnen overschrijdingen voorkomen. Er blijft dus waakzaamheid nodig om ook in deze *street canyons* maatregelen te nemen zodat we blijvend aan de EU-grenswaarden kunnen voldoen.
- Verkeer zorgt naast uitlaatemissies ook voor heel wat **mineraal stof**. Deze bijdrage aan PM₁₀ is ongeveer even groot als deze van uitlaatemissies en is afkomstig van het heropwaaien van bodemstof en slijtage van wegen en voertuigen. De nabijheid van verkeerslichten lijkt voor een bijkomende verhoging te zorgen door het remmen en optrekken van voertuigen. Terwijl studies aangeven dat ook deze minerale fractie schadelijk is voor de gezondheid, wordt ze in het huidige debat over fijn stof vaak vergeten en gaat de aandacht meestal enkel uit naar de uitlaatemissies.
-
- De grootte van deze minerale bijdrage betekent ook dat maatregelen die enkel de uitlaatemissies verlagen maar de helft van de lokale verkeersbijdrage aanpakken. Acties die het **verkeer verminderen of verplaatsen** weg van de bevolking zijn maatregelen die men op lokaal niveau kan toepassen om de fijnstofconcentraties te verlagen. Deze maatregelen verminderen naast de uitlaatemissies ook het mineraal stof.
- Om betere modelberekeningen te maken, is het aangewezen om deze minerale bijdrage verder te onderzoeken en op te nemen in de modellen. Hierdoor kunnen we hotspots **beter voorspellen** en het effect van verkeersmaatregelen juist berekenen.
-
- Bij algemeen verhoogde stofconcentraties is het secundaire ammoniumnitraat vaak heel belangrijk. Nationale, Europese en internationale inspanningen om ammoniak en stikstofoxiden verder te **verminderen** blijven dus zeker nodig.

[illegible]

bijlage 1 Informatie over geaccrediteerde metingen (norm ISO17025:2005)

parameter	eenheid	toesteltype bemonstering	meetprincipe analyse	volgens norm	meet- onzekerheid	bepaling meet- onzekerheid	onder- accreditatie	uitbesteding
PM ₁₀	µg/m³	Leckel	Gravimetrie	EN12341:2014	7,1% bij jaargemiddelde van 40 µg/m³ 7,7% bij daggemiddelde van 50 µg/m³	Volgens EN12341	Ja ¹	Nee
EC	µg/m³	Leckel	Thermisch optische transmissie	FprCEN/TR 16243 - NIOSH protocol	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
OC	µg/m³	Leckel	Thermisch optische transmissie	FprCEN/TR 16243 - NIOSH protocol	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
NO ₃ ⁻	µg/m³	Leckel	Ionenchromatografie na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
Cl ⁻	µg/m³	Leckel	Ionenchromatografie na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
SO ₄ ²⁻	µg/m³	Leckel	Ionenchromatografie na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
NA ⁺	µg/m³	Leckel	ICP-OES na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
NH ₄ ⁺	µg/m³	Leckel	Ionenchromatografie na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
K ⁺	µg/m³	Leckel	ICP-OES na waterige extractie	Geen	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja

[illegible]

[illegible]

Pb	µg/m³	Leckel	ICP-MS na zure extractie met HNO ₃ /H ₂ O ₂	EN14902:2005	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
Sb	µg/m³	Leckel	ICP-MS na zure extractie met HNO ₃ /H ₂ O ₂	EN14902:2005	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
Ti	µg/m³	Leckel	ICP-MS na zure extractie met HNO ₃ /H ₂ O ₂	EN14902:2005	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
V	µg/m³	Leckel	ICP-MS na zure extractie met HNO ₃ /H ₂ O ₂	EN14902:2005	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja
Zn	µg/m³	Leckel	ICP-OES na zure extractie met HNO ₃ /H ₂ O ₂	EN14902:2005	Nog te bepalen	Geen	Nee	Ja

