

Rapport nr. : R85/272
Opdracht nr. : 11938
Datum : 27 november 1985

ONDERZOEK NAAR DE GROOTSCHALIGE ACH-
TERGRONDCONCENTRATIES VAN SPOORELEMEN-
TEN EN -VERBINDINGEN IN DE NEDERLANDSE
BUITENLUCHT

Th.R. Thijssse
en Ir. C. Huygen



postbus 217
2600 AE delft

bezoekadres
schoemakerstraat 97

telex 38071 zptno
telefoon 015 - 56 93 30

Opdrachtgever:
Ministerie van Economische Zaken

„Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
copie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook, zonder voorafgaande
toestemming van TNO.”

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten
en verplichtingen van opdracht-
gever en opdrachtnemer verwezen
naar de „Algemene Voorwaarden
voor Onderzoeks- en Ontwikke-
lingsopdrachten aan TNO, 1979”
dan wel de desbetreffende terzake
tussen partijen gesloten overeen-
komst.

INHOUDBLZ.

SUMMARY	4
SAMENVATTING	9
TEN GELEIDE	13
1. INLEIDING	14
2. METHODEN	16
2.1. Meetstrategie	16
2.1.1. Keuze van de meetstations	16
2.1.2. Selectie van de monsterdagen	16
2.2. Monstermethoden	18
2.2.1. Vluchtige organische verbindingen	19
2.2.2. Weinig-vluchtige organische verbindingen	19
2.2.3. Spoorelementen	20
2.2.4. Fluoriden	20
2.2.5. Kwaliteitsbewaking van de monstermethoden	21
2.3. Analysemethoden	21
2.3.1. Vluchtige organische verbindingen	22
2.3.2. Weinig-vluchtige organische verbindingen	22
2.3.3. Spoorelementen	22
2.3.4. Fluoriden	23
2.4. Opslag van de meetgegevens	23
2.5. Gegevensverwerking	24
2.5.1. Berekening van de jaargemiddelde concentraties	24
2.5.2. Onderzoek naar de samenhang van de meetgegevens	24
2.5.3. Ruimtelijke extrapolatie van de meetgegevens	26
2.5.4. Bepaling van de bijdrage van grote brongebieden tot de jaargemiddelden concentraties.	28
2.5.5. Bepaling van de bijdrage van broncategorieën tot de jaargemiddelde concentraties.	28

	<u>BLZ.</u>
3. RESULATEN	29
3.1. Selectie van de monsterdagen	29
3.2. Monsterneming	29
3.3. Analyse	29
3.4. Berekende jaargemiddelde concentraties	30
3.5. Samenhang van de meetgegevens	30
3.6. Ruimtelijke extrapolatie van de meetgegevens	34
3.7. De bijdrage van grote brongebieden tot de jaargemiddelde concentraties.	36
3.8. De bijdrage van broncategorieën tot de jaargemiddelde concentraties.	37
4. CONCLUSIES	41
5. LITERATUUR	43
TABELLEN	
FIGUREN	
BIJLAGE 1: RESULTATEN VAN INCIDENTELE HG- EN BR-METINGEN	1.1
BIJLAGE 2: RESULTATEN VAN ENKELE UITGEWERKTE ANALYSES VAN PESTICIDEN EN POLYCHLOORBIFENYLEN.	2.1

SUMMARY

Scope and aims

The reintroduction on a large scale of coal for the generation of electricity may well be impeded by technical and environmental bottlenecks. The timely recognition and removal of such bottlenecks is one aim of the National Coal Research Program (NOK), launched in 1981 by the Ministry of Economic Affairs.

Within the context of NOK, a research program entitled "Atmospheric Pollution by Emissions from Coal-Fired Installations" (LUK) aims to deal with possible environmental bottlenecks. Apart from the Ministry of Economic Affairs, the Ministry of Housing, Physical Planning and Environmental Hygiene is closely involved in it.

The studies reported here are concerned with the sub-project entitled "Measurements of Background Concentrations", which formed part of the LUK-program. The project was conducted by the TNO Research Institute for Environmental Hygiene and the National Institute for Public Health and Environmental Hygiene. As the name of the project implies, one of its aims was to measure concentrations of widely distributed pollutants. Most of these occur in small amounts, and so must be characterized as trace elements and compounds. They include such elements as Fe, Al and Ca. Another aim of the project was to identify, if possible, the origin of the pollutants, i.e. the type and location of their sources. The expected relative increase in pollution levels then follows from the levels measured currently and the calculated increase following re-introduction of coal. A high relative increase may indicate a possible bottleneck, which is the reason why the sub-project was aimed in the first place at compounds whose concentrations might conceivably increase strongly. Considering the nature of the measuring techniques employed, they also yielded results for a large number of (trace) compounds not directly related to the use of coal as a fuel. All this information has also turned out to be useful in other contexts, and so has been recorded in detail.

Details of the project

Four of the five measuring sites, namely Witteveen, Rekken, Bilthoven and Biest-Houtakker were situated in rural environments. These situations

and their distribution across the country ensured the representativeness of the measuring network. The fifth measuring site - Vlaardingen - provided data on the normally elevated pollution levels in the densely populated conurbations in the west of the country.

The costs of analysis in the project were kept within acceptable levels by limiting the measurements to 74 days during the period October 1982 - October 1983. These days were so selected that the data collected provided a maximum of information. The expected pollution levels and - as a result - the expected amount of information, therefore formed the starting point in selecting the days on which measurements were to be conducted.

For each of the measuring sites, every measuring day in principle provided daily averages of the concentrations of 231 trace components (of which 106 are known). The resulting $74 \times 5 \times 231$ numbers provided the main component of the project data bases and served as the starting material for the numerical analysis.

Results

The results fall into four categories:

1. Annually averaged concentrations at the measuring sites;
2. Distribution patterns for those components that occur on a sufficiently large scale;
3. The contribution to the concentrations indicated at 2. by large source areas;
4. The contribution to the concentrations indicated at 1. by types of sources (such as traffic and the use of coal as a fuel).

The pollution levels measured currently appear to correspond very well to those estimated in previous literature searches (Veldt et al., 1983). The levels measured currently generally fall between those levels which in the literature search are indicated as "low" and "average". There are, however, a few exceptions. The measured levels of Cu and V correspond to the estimated "average" values, and those of Ni and Pb with the "low" values.

The concentrations of Ba, Fe and Mn appeared to be a factor of 2 lower than the estimated "low" values. The levels of Hg, measured occasionally, are a factor of about 10 lower than initially estimated.

The expected levels of polychlorobiphenyls (PCBs) and benzo(a)pyrene (B(a)P) appear to correspond satisfactorily to the levels measured currently; the total level of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) appears to be a factor of 10 higher. For details, see Tables 1-6 and Annexes 1 and 2 at the end of the report.

The results indicated at 2. and 3. (see page 4) are closely related. Components can only be regarded as occurring on a large scale when they find their origin in large and readily recognizable source areas. The contributions by various source areas, were determined by so adapting location and emission of the source areas in simple dispersion calculations that the calculated levels and those actually measured differed as little as possible. The same dispersion models then afforded lines of identical concentrations (isopleths) across the map of the Netherlands. This procedure also incorporated a method of extrapolation for that part of the levels not attributable to definite source areas.

The trace elements As, Se, Sb, Cd, Zn and F, and the higher polycyclic aromatic hydrocarbons appeared to occur on a sufficiently large scale. The contribution by large (foreign) source areas to the annual average levels amounts to some 80-90% for the country as a whole. For the lower PAHs the foreign contribution probably falls below about 30%. In the heavily industrialized west of the country (at the Vlaardingen measuring site), the relative contribution by these source areas is considerably lower, in particular for the PAHs and fluorides.

The isopleths are shown in Figs. 1-11 (cognate Tables 7 and 8). The contributions by sources are listed in Table 9. Clear-cut source areas were lacking for the trace elements from the "soil-group" (see below), such as Al, Sr, Ti as well as for Cr and B, so that they could be neither extrapolated nor assigned to definite source areas.

Receptor-oriented methods such as factor analysis and multiple regression were employed to calculate the contributions by source types. In this procedure use was made of the ratios of compounds emitted characteristic for certain sources ("fingerprints"). In determining the contribution by coal, this procedure was not very satisfactory. In contrast with expectations based on literature data, elements such as As, Se and Sb turned out to be not very useful as guide components for combustion of

coal. This situation may be due to either of two cases. It may be the case that the emission of these elements by burning coal (and, as a result, their contribution to the coal fingerprint) is higher than it is believed to be (as may well be the case for, e.g., Se), but it is much more likely that the emission by other sources (such as metallurgical industries) is much higher than it has so far been supposed to be. These high emissions would almost totally obscure any (small) contribution by coal combustion. This unexpected complication made it necessary to estimate the contribution of coal by a different method (Table 10).

The main source of the trace elements Al, Ba, Sr, Fe, Ti, Ca and Mn appear to be the soil or similar sources, such as cement or building activities. A certain contribution by coal may be concealed in this group of soil elements.

A second group of elements comprises V, Ni, Pb and Br, as well as Cd and Sb. Emissions of these elements are due largely to the use of oil as a fuel, to motor traffic, and to human activities generally. The measured levels of Ti, Sr, Al and Sb were due for some 70-100% to emissions by soil (+ cement and building activities), oil-fired installations and traffic. These sources contribute some 40 and 30% of the levels of Cr and Cd, respectively. The other trace elements studied, viz. Zn, As, Se, F and B originate largely (85-100%) from other types of sources (see, e.g., Table 10).

The possible contribution by coal combustion to the levels of Se, Sr, and Ti is roughly estimated at some 10-15%, for F some 30%, for Al some 35% and for B some 85%. For Cd, Zn, As, Sb and Cr, the estimated contribution by coal-firing is some 5% or less.

It appeared to be impossible to calculate the contribution by various types of sources to the annual average levels of PAHs, one reason being the lack of suitable fingerprints in the literature. It was however, possible to make a clear distinction between higher and lower PAHs. The lower PAHs presumably find their origin in (inland) traffic and oil combustion. Coal combustion generally, and in particular at foreign sources, may be largely responsible for the levels of higher PAHs, but no decision can be made on this score for the reasons set forth above (lack of suitable guide components for coal combustion and of satisfactory

fingerprints for emission of PAHs). Likewise, estimates based on ratios of PAHs characteristic for certain types of sources failed to provide further information. The results of the measurements of emissions do, however, rule out any contribution to PAH levels by power stations fired with pulverized coal.



SAMENVATTING

Kader en doel

Knelpunten van technische of milieuhygiënische aard zouden de herintroductie op grote schaal van kolen voor de opwekking van elektrische energie in de weg kunnen staan. Het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen (NOK), in 1981 door het Ministerie van Economische Zaken (EZ) gestart, heeft ten doel deze knelpunten tijdig te onderkennen en weg te nemen.

Het deelprogramma "Luchtverontreiniging ten gevolge van de Uitworp door Kolengestookte installaties" (LUK) van het NOK is gericht op mogelijke luchthygiënische knelpunten. Bij het LUK is, naast EZ, ook het Ministerie voor Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieuhygiëne nauw betrokken.

De hier gerapporteerde studies hebben betrekking op het deelproject "Achtergrondconcentratiemetingen", dat weer een deel van het LUK-programma vormde. Het project werd uitgevoerd door het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek van TNO, en het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne.

Zoals uit de naam al blijkt moesten de grootschalige verontreinigingsniveaus worden gemeten. De meeste gemeten componenten komen in kleine hoeveelheden voor en kunnen zodoende als spoorelementen en -verbindingen worden gekarakteriseerd. Hierbij zijn ook elementen als Fe, Al en Ca gerekend. Bovendien diende de herkomst - type en locatie van de bronnen van de verontreiniging - zo mogelijk te worden vastgesteld. Uit de gemeten huidige niveaus volgt dan, samen met de berekende toeneming bij herintroductie van kolen, de te verwachten relatieve toeneming. Een grote relatieve toeneming wijst op een mogelijk knelpunt, vandaar dat het deelproject zich in de eerste plaats richtte op verbindingen waarvan het denkbaar was dat de concentratie belangrijk zou toenemen. Door de aard van de gebruikte meettechnieken werden ook resultaten verkregen voor een groot aantal (spoor)verbindingen en elementen die niet dadelijk met kolenstook te maken hebben. Al deze informatie blijkt echter ook in ander verband nuttig en is zorgvuldig vastgelegd.

Uitvoering

Vier van de vijf meetpunten n.l. Witteveen, Rekken, Bilthoven en Biest-

Houtakker waren overwegend landelijk gelegen. Deze ligging en de spreiding over het land zorgde voor een goede representativiteit van het meetnet. Het vijfde meetpunt - Vlaardingen - leverde gegevens over de meestal verhoogde niveaus in de Randstad.

De analysekosten bleven binnen aanvaardbare grenzen door op slechts 74 dagen van het meetjaar oktober 1982 - oktober 1983 te meten. De keuze van de meetdagen moest er voor zorgen dat deze beperkte steekproef zoveel mogelijk informatie opbracht. De te verwachten concentraties en (daarmee) de te verwachten hoeveelheid informatie was daarom uitgangspunt bij de selectieprocedure van de meetdagen.

Elke meetdag leverde in principe voor elk van de stations daggemiddelde concentraties van 231 spoorcomponenten (Hiervan zijn er 106 met name bekend). De $74 \times 5 \times 231$ getallen vormden het hoofdbestanddeel van de projektdatabestanden en waren uitgangsmateriaal voor de rekenkundige analyses.

Resultaten

Er zijn 4 typen resultaten n.l.:

- 1° Jaargemiddelde concentraties op de meetpunten.
- 2° Ruimtelijke concentratiepatronen voor die componenten die voldoende "grootschalig" zijn.
- 3° Het aandeel van grote brongebieden in de onder 2° genoemde concentraties.
- 4° Het aandeel van brontypen (zoals verkeer en kolenstook) in de onder 1° genoemde concentraties.

De thans gemeten jaargemiddelde niveaus blijken uitstekend overeen te komen met de in een eerder literatuuronderzoek (Veldt et al., 1983) geschatte waarden. De nu gevonden concentraties liggen over het algemeen tussen de waarden die in het literatuuronderzoek als "laag" en "gemiddeld" zijn aangenomen. Er zijn echter ook enkele uitzonderingen. De gemeten niveaus van Cu en V komen overeen met de geschatte "gemiddelde" waarden; van Ni en Pb met de "lage" waarden.

De concentraties van Ba, Fe en Mn blijken nog ca. een factor 2 lager dan de geschatte "lage" waarden. De incidenteel gemeten Hg-niveaus zijn ca. een factor 10 lager dan aanvankelijk werd geschat.

De verwachte niveaus van polychloorbifenylen (PCB) en benzo(a)pyreen (B(a)P) blijken goed overeen te komen met de nu gemeten waarden; het totaal niveau aan polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) blijkt ca. een factor 10 hoger te zijn. Zie voor details de tabellen 1 t/m 6 en bijlage 1 en 2 achterin het rapport.

De onder 2° en 3° genoemde resultaten hangen nauw samen. Slechts die componenten kunnen als "grootschalig" worden aangemerkt wanneer de niveaus daarvan aan transport uit grote, herkenbare brongebieden kunnen worden toegeschreven. Deze toedeling gebeurde door het zodanig aanpassen van plaats en emissie van de brongebieden in eenvoudige verspreidingsberekeningen dat de resultaten van berekende en werkelijk gemeten niveaus zo goed mogelijk overeenstemden. Dezelfde verspreidingsmodellen produceerden daarna lijnen van gelijke concentratie over de kaart van Nederland (isopleten). Hiervoor was tevens een methode voor extrapolatie van het niet aan bepaalde brongebieden toe te schrijven aandeel in de concentraties nodig.

De spoorelementen As, Se, Sb, Cd, Zn, F en de hogere polycyclische aromatische koolwaterstoffen bleken voldoende grootschalig. De bijdrage van grote (buitenlandse) brongebieden tot de jaargemiddelde niveaus bedraagt landelijk ca. 80-90%. Voor de lagere PAK's is de buitenlandse bijdrage vermoedelijk niet meer dan ca. 30%. In het sterk geïndustrialiseerde westen van het land (meetpunt Vlaardingen) is de relatieve bijdrage van deze brongebieden met name bij de PAK's en de fluoriden beduidend lager.

De isopleten zijn weergegeven in de figuren 1 t/m 11 (bijbehorende tabellen 7 en 8). De bronaandelen zijn in tabel 9 te vinden. Duidelijke brongebieden ontbraken o.a. bij de spoorelementen uit de "bodemgroep" (zie onder) zoals Al, Sr, Ti en bij Cr en B zodat daarvoor geen extrapolatie of toedeling mogelijk was.

Receptor-georiënteerde methoden zoals factoranalyse en multiple regressie dienden de aandelen van brontypen te leveren. Hierbij werden voor bepaalde bronnen karakteristieke onderlinge verhoudingen van geëmitteerde hoeveelheden ("fingerprints") gebruikt. Juist voor het vaststellen van het "kolen"-aandeel lukte dit slecht. In tegenstelling tot de op literatuur gebaseerde verwachting, bleken elementen als As, Se en Sb geen goede gidscomponenten voor kolenstook. Hiervoor zijn twee mogelijke oorzaken. Het kan zijn dat de emissie door kolenstook (en daarmee het aandeel in de kolenfingerprint)

van deze elementen hoger is dan wordt gedacht (wat bij Se b.v. goed denkbaar is) maar nog waarschijnlijker is het dat die van andere bronnen (b.v. metallurgische industrie) veel groter is dan tot nu toe verondersteld. Een (mogelijk) geringe kolenbijdrage zou in deze relatief grote emissies verloren gaan. De kolenaandelen moesten door deze onverwachte complicatie langs andere weg geschat worden (tabel 10).

De spoorelementen Al, Ba, Sr, Fe, Ti, Ca en Mn lijken vooral afkomstig van bodem of daar sterk op lijkende bronnen als cement en bouwactiviteiten. Een zekere kolenbijdrage is mogelijk in deze bodemgroep verscholen.

Een tweede groep omvat de elementen V, Ni, Pb en Br en ook Cd en Sb. Deze groep hangt samen met emissies door oliestook en verkeer en meer algemeen met menselijke activiteiten. De gemeten niveaus van Ti, Sr, Al en Sb werden voor ca. 70-100% bepaald door emissies van bodem (+ cement en bouwactiviteiten), oliestook en verkeer. Bij Cr en Cd dragen deze bronnen respectievelijk ca. 40% en 30% bij. De overige beschouwde spoorelementen Zn, As, Se, F en B zijn grotendeels (85-100%) van andere brontypen afkomstig (zie ook tabel 10).

De mogelijke bijdrage van kolenstook tot de gemeten niveaus bedraagt bij Se, Sr en Ti ruw geschat ca. 10-15%, bij F ca. 30%, bij Al ca. 35% en ca. 85% bij B. Bij Cd, Zn, As, Sb en Cr is de geschatte kolenbijdrage ca. 5% of kleiner.

Een berekening van de bijdrage van diverse broncategorieën tot de jaargemiddelde PAK-niveaus is niet goed mogelijk gebleken, o.a. door het ontbreken van goede fingerprints in de literatuur. Wel bleek een duidelijke tweedeling in hogere en lagere PAK's te vinden. De lagere PAK's zijn vermoedelijk vooral van (binnenlands) verkeer en oliestook afkomstig. Kolenstook in het algemeen, speciaal van buitenlandse bronnen, zou een groot aandeel in de hogere PAK-niveaus kunnen leveren, maar hieromtrent kan om de bovengenoemde redenen (geen goede kolen-gidscomponenten, geen goede fingerprints van PAK-emissies) geen uitsluitsel worden verkregen. Ook bijdrageschattingen door gebruik te maken van voor bepaalde bronnen karakteristieke PAK-verhoudingen verschaften op dit punt geen nadere informatie. Verhoging van de PAK-niveaus door uitwerp van met poederkool gestookte centrales lijkt gezien de resultaten van emissiemetingen echter uitgesloten.

TEN GELEIDE

Het onderzoek is uitgevoerd onder contract met de Stichting Projectbeheerbureau Energieonderzoek in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen, dat gefinancierd wordt door het Ministerie van Economische Zaken.

De uitvoering van het onderzoek was alleen mogelijk door de inspanning van een groot aantal personen. De bouw van alle benodigde monsterapparatuur werd verzorgd door de medewerkers van de Groep Instrumentatie en de Instrumentmakerij van de Technische Dienst van het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek (IMG) van TNO. Voor de wekelijkse controle van deze apparatuur in het veld en voor het wisselen van de verzamelde monsters zorgden de medewerkers van de Afdeling Technische Milieudienst van het Laboratorium voor Luchtonderzoek van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne (RIVM). Een enorme analytische inspanning werd geleverd door de medewerkers van de Werkgroep Analytische Milieuchemie van het IMG-TNO, de Afdeling Analytische Chemie van MT-TNO en de medewerkers van de Afdeling Atoomspectrometrie van het Laboratorium voor Anorganische Chemie van het RIVM.

De Groep Verwerking Meetresultaten van het IMG-TNO droeg zorg voor de juiste opslag van de grote hoeveelheid analyseresultaten in een database die door de medewerkers van de Groep Electronic Data Processing van het IMG-TNO werd ontwikkeld.

INLEIDING

Teneinde mogelijke knelpunten bij de herintroductie van kolen op grote schaal voor de opwekking van elektrische energie te kunnen onderkennen en eventueel weg te nemen, is in 1981 door het Ministerie van Economische Zaken het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen (NOK) gestart. Het Ministerie voor Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieuhygiëne is nauw bij het NOK betrokken vanwege verwachte milieuhygiënische knelpunten.

De consequenties voor de kwaliteit van de lucht zijn bestudeerd in het deelprogramma "Luchtverontreiniging ten gevolge van de Uitworp door Kolengestookte installaties (LUK). Aandacht ging daarbij allereerst uit naar de emissies door kolengestookte elektriciteitscentrales. Dit programma kende twee delen : een hoofdlijnprogramma dat rechtstreeks voor het beleid bruikbare informatie moest leveren en een onderzoeksprogramma dat vooral bedoeld was voor het opvullen van lacunes in de toe te passen methoden.

Het hier gerapporteerde LUK-deelproject behoort tot het hoofdlijnprogramma.

Een belangrijk initiatief voor dit deelproject werd genomen door de Coördinatie-Commissie voor de metingen van Radioactiviteit en Xenobiotische stoffen (CCRX), die in een brief van 8 juli 1981 voorstelde "nulstandsmetingen" te doen om later in staat te zijn veranderingen door de introductie van kolen waar te nemen. Dit voorstel werd in een vergadering van LUK-deelnemers omgebogen, zodanig dat niet alleen de huidige niveaus, maar ook de herkomst daarvan vastgesteld moest worden. Daardoor moest het mogelijk zijn na afloop van het LUK-project de te verwachten luchtkwaliteitsverandering met meer stelligheid aan te geven.

Omdat de milieutoxische betekenis van veel verbindingen niet op voorhand duidelijk was, werd besloten de metingen te richten op die stoffen waarvan het waarschijnlijk, of zelfs maar denkbaar was dat de concentraties door herintroductie van kolen significant zouden toenemen. Een voorbeeld van de laatste groep wordt gevormd door de organische chloorverbindingen waarvan werd verondersteld dat deze kunnen ontstaan bij alle verbrandingsprocessen waarbij chloorverbindingen aanwezig zijn. (kolen kunnen ca. 0,1% Cl bevatten). Deze "vuurtheorie" heeft inmiddels aan waarschijnlijkheid ingeboet. (Czuczwa et al. 1984 [1] en voor een groot overzicht Junk et al. 1980 [2]).

Los van het bovenstaande leverden de gebruikte meettechnieken als "bijproduct" concentratiegegevens van een groot aantal voor kolen niet relevante verbindingen op.

Een aantal daarvan hadden betekenis als "tracer" bij de bovengenoemde herkomst bepaling. De overige zijn hier niet of beperkt gerapporteerd.

Wel zijn alle gegevens in een data-base voor later gebruik opgeslagen.

De resultaten van de metingen kunnen in verband gebracht worden met de resultaten van verspreidingsberekeningen uitgaande van emissieinventarisaties, zoals in een ander LUK-deelproject uitgevoerd. Dit verband wordt in het zogenaamde hoofdlijnrapport gelegd [3]. Bij gebleken overeenstemming zal het vertrouwen in het gezamenlijk resultaat toenemen.

Bij de uitvoering van het project waren in hoofdzaak twee instellingen betrokken: het RIVM, dat de monsterneming en analyse van spoorelementen en het verzamelen van de monsters op de meetpunten verzorgde en TNO, die de monsterneming en analyse van organische spoorverbindingen en fluoriden voor zijn rekening nam. Een aantal incidentele analyses werd door het ECN gedaan. De bewerking van de gegevens werd door TNO uitgevoerd.

Deze bewerking moest een beeld geven van de grootschalige verspreiding van spoorverbindingen in Nederland en diende, indien mogelijk, voor de relevante componenten tevens schattingen van de bijdrage van diverse bronnen naar aard en locatie te leveren.

In het voorliggende rapport worden de resultaten van het gehele onderzoek gepresenteerd. De belangrijkste resultaten zijn opgenomen in het samenvattend rapport van het hoofdlijnprogramma [3].

Om die reden is hier de nadruk gelegd op methodische aspecten (hoofdstuk 2) en gedetailleerde resultaten (hoofdstuk 3, figuren en tabellen).

Meer technische details van het onderzoek zullen in afzonderlijke TNO- en RIVM-rapporten worden vastgelegd.

2. METHODEN

2.1. MEETSTRATEGIE

Het doel van de metingen was het bepalen van de jaargemiddelde concentraties van een groot aantal stoffen en, zo mogelijk, voor relevante componenten het verloop van de isopleten op schaal van het gehele land. Bij voorkeur moest ook een indruk verkregen worden van locale verhogingen van de verontreinigingsniveaus. De meetstrategie moet er voor zorgen dat de nauwkeurigheid van de resultaten bij gegeven budget zo groot mogelijk is.

Keuze van de meetstrategie betekende keuze van het aantal en de ligging van de meetstations en van de methode van selectie van de monsters per meetpunt (monsterstrategie). De monsterduur (24 uur) en het maximale aantal monsters (300 á 400) waren de belangrijkste beperkingen.

2.1.1 Keuze van de meetstations

De keuzevrijheid was, zoals gebruikelijk, het geringst bij het bepalen van het aantal meetstations. De exploitatiekosten daarvan beperkten het aantal tot ongeveer vijf. De stations moesten dan wel al bemand zijn of onderdeel vormen van een bestaand meetnet. Terwille van de bepaling van de isopleten werd gezocht naar stations met voldoende ruimtelijke representativiteit (10-tallen km) en zo groot mogelijk verschil in belasting door grote brongebieden (Rijnmond, Roergebied, de Belgische industriegebieden).

Ideaal zou zijn een station in het midden en het noorden van het land, één in midden-Limburg en één in west-Brabant. Het vijfde station zou in het Rijnmondgebied gelegen kunnen zijn. In het zuiden van het land bleken geen locaties te vinden die aan alle eisen voldeden. Zo bleek het vliegveld Gilze-Rijen bij proefmetingen minder geschikt door te hoge verwachte locale bijdragen tot de concentraties van een aantal organische verbindingen en metalen. Uiteindelijk werden de meetpunten Witteveen, Rekken, Bilthoven, Biest-Houtakker en Vlaardingen gekozen. De ligging van de meetpunten is in de figuur aangegeven.

2.1.2 Selectie van de monsterdagen

De monsterstrategie, gekoppeld aan een gegevensverwerkingsmethode, dient zo zuiver (d.w.z. zonder systematische afwijking) en nauwkeurig mogelijke



Ligging van de LUK-meetpunten.

schattingen te leveren van de jaargemiddelden. Zuivere schattingen kunnen het gemakkelijkst verkregen worden met "at random" genomen monsters. Roterende steekproeven zijn "quasi-random" en hebben daarbij het voordeel van een constante en voorspelbare stroom monsters naar het laboratorium.

Gerichte steekproeven kunnen echter nauwkeuriger schattingen leveren door een relatief sterkere vertegenwoordiging van "interessante" monsters in de steekproef; monsters genomen op dagen met N-W storm zullen minder informatie leveren dan monsters genomen tijdens episoden met verhoogde verontreiniging. Een methode voor gerichte steekproefneming is beschreven in een ISO-document [4]. De voor het onderhavige project gebruikte meetstrategie is op deze methode geënt. Bij de verwerking van de uitkomsten moet gezorgd worden voor de zuiverheid van de geschatte gemiddelden door een systeem van weging. Dit kan alleen goed als de monsterdagen worden aangewezen door loting. De lotingskans wordt dan als weegfactor gebruikt bij de verwerking. Omdat zoveel mogelijk interessante monsters in de steekproef moeten zitten moet de kans op inloten groter zijn naarmate de verwachte uitkomsten hoger zijn. (Eigenlijk moet niet gelet worden op het verwachte verontreinigingsniveau, maar op de onzekerheid in de uitkomsten. In de praktijk gaat dit echter meestal samen.) Dit impliceert het gebruik van een of ander model, statistisch, fysisch of intuïtief, voor het bepalen van een verwacht verontreinigingsniveau.

Twee mogelijke monsterstrategieën werden getest op een proefbestand.

Hiervoor werden de uitkomsten gekozen van twee jaar daggemiddelde metingen van totaal zwevend stof op 4 RIVM-meetpunten: Maastricht, Rekken, Bilthoven en Appelscha. De geschiktheid van dit bestand werd onderzocht door correlatie- en factoranalyse. De metingen bleken een grootschalige component te bevatten die naar schatting ongeveer 50% van de totale variantie verklaarde. Dit betekent een redelijke tot matige geschiktheid voor het doel.

Bij de twee onderzochte monsterstrategieën horen twee extrapolatiemethoden, resp. met een grootschalige gidscomponent en met een emissie/verspreidingsmodel.

Als gidscomponent werd NO_x gekozen dat op een flink aantal stations van het landelijk meetnet gemeten wordt. De 24-uursgemiddelde concentraties hiervan, zoals gemeten op 24 stations met een goede ruimtelijke representativiteit bleken een grootschalige component te bevatten die zeker 2/3 van de variantie in de NO_x -concentraties en iets minder dan de helft van de variantie van de zwevend-stofconcentraties verklaart. Selectie van de monsterdagen op grond van de gemeten NO_x -concentraties is dus zeker een mogelijkheid.

Ter beoordeling van de mogelijkheden van extrapolatie met een emissie/verspreidings model werd de samenhang met de windrichting, de windsnelheid en de tijd van het jaar onderzocht. Op grond van deze analyse ontstond de verwachting dat hiermee maximaal 50% van de variantie verklaard kon worden en dus de efficiëntie van de monsterneming met een factor twee verbeterd.

Uiteindelijk werd gekozen voor selectie van de monsterdagen op basis van de bovengenoemde drie factoren windrichting, windsnelheid en tijd van het jaar, en wel om twee redenen. In de eerste plaats zijn deze grootheden makkelijk vast te stellen. In de tweede plaats werd de voorkeur gegeven aan een methode die zo dicht mogelijk bij de fysische werkelijkheid staat.

Bij het berekenen van de kans op inloten voor een bepaalde monsterdag is voor een "conservatieve" benadering gekozen, d.w.z. sterk van de gemiddelde lotingskans afwijkende waarden werden vermeden. De reden hiervoor is dat de loting zeker niet voor alle componenten optimaal zal zijn en bij de simulatie bleek dat het dan beter is aan de "veilige" kant te blijven.

2.2. MONSTERMETHODEN

Het project is gericht op het vastleggen van de grootschalige niveaus van organische en anorganische spoorcomponenten. Zoals in de inleiding is uit-

eengezet, is uitgegaan van de gedachte dat het meetprogramma op een breed scala van verbindingen gericht moest zijn.

De keuze van de monstermethoden sluit hierbij aan.

Bij de ingezette monsterapparatuur is onderscheid te maken tussen monsternemers gericht op de analyse van vluchtige organische verbindingen, niet- of weinig-vluchtige organische verbindingen, spoorelementen en fluoriden. Incidenteel zijn ook vluchtige kwik- en broomverbindingen gemeten. De gevolgde monstermethoden worden hieronder beknopt uiteengezet. Voor een meer gedetailleerde beschrijving wordt verwezen naar de betreffende TNO- en RIVM-rapporten.

2.2.1 Vluchtige organische verbindingen.

Deze verbindingen zijn bemonsterd op glazen absorptiepatronen met actieve kool. Per etmaal werd ca. 3 m³ lucht bemonsterd.

De op deze wijze verzamelde monsters zijn geschikt voor de analyse van alifaten, aromaten en gehalogeneerde koolwaterstoffen in de range van C₆ - C₁₄. De waarde van deze methode heeft o.a. erkenning gevonden in een aantal NNI-(voor)normen. Het voordeel boven het alternatief, bemonstering op bv. Tenax, is het grote doorbraakvolume, waardoor lange monstertijden mogelijk worden.

Niettemin worden een aantal vluchtige verbindingen (<C₆) niet volledig gevangen. Deze werden echter in dit project van weinig belang geacht.

2.2.2 Weinig-vluchtige organische verbindingen

Hoewel deze verbindingen voornamelijk in de vorm van vaste deeltjes in de buitenlucht worden aangetroffen, hebben met name de lager kokende componenten uit deze groep een niet verwaarloosbare dampspanning. Hiertoe behoren o.a. een aantal van de voor het onderzoek belangrijke polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK). De monsterneming is daarom niet alleen gericht op de vaste deeltjes, maar ook op het eventueel in de gasfase aanwezige deel.

De te bemonsteren lucht (ca. 200 m³ per etmaal) werd aangezogen door een combinatie van een glasvezelfilter gevolgd door een polyurethaan foamplug.

Het in de gasfase aanwezige deel van de weinig-vluchtige verbindingen en de componenten die tijdens het monsternen weer van het filter afdampen worden

achter het filter op de foamplug geabsorbeerd. De combinatie van filter en foam wordt als één monster behandeld voor de analyse van hoger kokende alifaten, gehalogeneerde koolwaterstoffen en PAK's in de range van C_{17} - C_{33} .

De gevolgde werkwijze zal vermoedelijk in een NNI-norm voor de bepaling van PAK's worden opgenomen.

De uitkomsten kunnen met deze monstermethode voor de lagere PAK's beduidend hoger liggen dan in de literatuur gerapporteerde waarden, die alleen op de vaste deeltjes betrekking hebben.

2.2.3 Spoorelementen

De spoorelementen zijn bemonsterd op een papierfilter (doorgezogen volume ca. 10 m^3 per etmaal). Deze "medium-volume" methode onderscheidt zich van de meer gebruikelijke "high-volume" methode door een lager vangstrendement voor deeltjes $> 10 \mu\text{m}$. De over enige afstand getransporteerde antropogene verontreinigingen bevinden zich echter voornamelijk in de fijne fractie (meest $< 2 \text{ á } 3 \mu\text{m}$). De hier gerapporteerde concentraties van elementen die in de fractie $> 10 \mu\text{m}$ sterk vertegenwoordigd zijn (o.a. Al, Ca en Fe), zullen lager zijn dan resultaten uit HVS-metingen.

Incidenteel zijn ook metingen verricht naar de niveaus van de spoorelementen Hg en Br. De bemonstering van deze elementen is uitgevoerd door absorptie op patronen met actieve kool.

(Monstervolume ca. 7 m^3 per etmaal).

2.2.4 Fluoriden

Voor de bepaling van fluoriden is in een vooronderzoek een afzonderlijke methode, gericht op het naast elkaar bepalen van zowel vaste als gasvormige fluoriden ontwikkeld. In principe zijn hiervoor een tweetal genormaliseerde methoden (in concept-fase) beschikbaar, te weten een NNI- en een ISO-methode [5,6].

Beide methoden waren echter niet zonder meer geschikt om in dit project toe te passen, vooral omdat de onderste detectiegrenzen van deze methoden voor achtergrondmetingen niet laag genoeg zijn. (respectievelijk $0,1$ en $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Bij de speciaal voor dit project geoptimaliseerde monster- en analysemethode

bestaat het monstergedeelte uit een combinatie van twee achter elkaar geplaatste filters. Op het eerste filter (Mitex) worden de vaste deeltjes verzameld terwijl op het tweede filter de gasvormige fluoriden chemisch worden gebonden. Dit filter is een met NaOH geïmpregneerd papierfilter. De (geringe) absorptie van HF op dit tweede filter tijdens de periode dat geen monsterlucht werd aangezogen werd afzonderlijk gemeten en in mindering gebracht op de meetresultaten.

2.2.5 Kwaliteitsbewaking van de monstermethoden.

Naast de dagelijkse bezoeken aan de meetpunten voor het wisselen van de monsters voor de bepaling van de spoorelementen werden de meetpunten 1 x per week door medewerkers van het RIVM bezocht voor het wisselen van de overige monsters.

Tevens werd de monsterapparatuur dan op de goede werking gecontroleerd. Daartoe werden met behulp van rotameters de monsterflow's gemeten en door het opnemen van de heersenden onderdrukken voor en na de kritische opening in de aanzuigleidingen werd een indruk verkregen omtrent de werking van de pompen en de lektheid van het gehele monstersysteem. Alle gemeten waarden werden steeds met eventuele opmerkingen op een servicestaat genoteerd. Teneinde de dupliceerbaarheid van de monsterneming (en de daarop volgende analyse) te kunnen nagaan is de monsterneming van de organische componenten en fluoriden op elk van de meetpunten gedurende een bepaalde tijd geheel in duplo uitgevoerd.

Alleen op het meetpunt Witteveen was dit vanwege gebrek aan voldoende ruimte niet mogelijk.

2.3 ANALYSEMETHODEN

Alle analyses werden uitgevoerd met beproefde analytische technieken die grotendeels in NNI-(voor)normen zijn of zullen worden opgenomen.

Een gedetailleerde beschrijving ervan zal worden gegeven in een TNO- en een RIVM-rapport. Zie voor kwaliteitsbewakingsaspecten het betreffende LUK-rapport [19].

2.3.1 Vluchtige organische verbindingen

De bemonsterde koolbuisjes werden geëxtraheerd met zwavelkoolstof, waarna het extract met behulp van capillaire gaschromatografie werd geanalyseerd. Daarbij werd gebruik gemaakt van een in het algemeen voor alifaten en aromaten gevoelige vlamionisatiedetector (FID) en een specifiek voor gehalogeneerde verbindingen gevoelige elektroneninvangdetector (ECD).

Identificering van de bepaalde verbindingen werd uitgevoerd op basis van retentietijden en massaspectrometrisch bevestigd.

Kwantificering geschiedde in vergelijking met standaardoplossingen.

Met de gekozen combinatie van monster- en analysemethode konden op deze wijze organische verbindingen in het bereik van $C_6 - C_{14}$ worden bepaald. De onderste detectiegrens daarbij was (afhankelijk van de component) in de orde van 10-100 ng/m³.

2.3.2 Weinig-vluchtige organische verbindingen

Een bemonsterde filter/foam-combinatie werd geëxtraheerd met petroleumether. Het extract werd direct gebruikt (na indampen) voor de analyse van polycyclische koolwaterstoffen met hogedruk vloeistofchromatografie (met UV- en fluorescentie detector) en voor de gaschromatografische bepaling van verbindingen die met een FID goed detecteerbaar zijn. Voor de gaschromatografische bepaling van gehalogeneerde verbindingen werd het extract eerst gescheiden in een polaire- en een apolaire fractie.

De componenten die op deze wijze worden bepaald liggen in het bereik van $C_{17} - C_{33}$ bij een onderste detectiegrens (afhankelijk van methode en component) van ca. 0,01 - 1 ng/m³.

Evenals bij de analyse van de vluchtige organische verbindingen werden de componenten geïdentificeerd op basis van retentietijden en, voor een gedeelte massaspectrometrische bevestiging daarvan. De PAK's zijn niet massaspectrometrisch geïdentificeerd. Kwantificering geschiedde door vergelijking met standaardoplossingen en met interne standaarden.

2.3.3 Spoorelementen

De bemonsterde medium-volume filters werden destructief behandeld met salpeterzuur in een zgn. destructiebom.

Voor de aansluitende analyses is gebruik gemaakt van atomaire emissiespectrometrie (AES) met inductief gekoppeld plasma, van atomaire absorptie spectrometrie (AAS) en van röntgenspectrometrie.

Afhankelijk van het bepaalde element varieerden de onderste detectiegrenzen met de gebruikte combinatie van monster- en analysemethode van ca. 0,1 tot ca. 25 ng/m³.

De incidenteel door het ECN gemeten spoorelementen Hg en Br zijn bepaald met behulp van neutronen activeringsanalyse.

De onderste detectiegrenzen voor Hg en Br bedroegen respectievelijk ca. 0,05 en ca. 1 ng/m³.

2.3.4 Fluoriden

De op de filters verzamelde fluoriden werden opgenomen in een gebufferde oplossing waarna het gehalte aan gas- en stofvormig fluoride afzonderlijk potentiometrisch werd gemeten met een voor het fluoride-ion specifieke elektrode.

Bij de gevolgde monster- en analysemethode is de onderste detectiegrens dan 0,01 µg F/m³.

2.4. OPSLAG VAN DE MEETGEGEVENS

De grootste gegevenstroom was afkomstig van de chromatografisch methoden. Deze stroom werd verwerkt door een laboratorium automatiseringssysteem (LAS). De uitvoer van dit systeem diende rechtstreeks als invoer voor het gegevens-opslagsysteem (de data-base). De overige gegevens (fluoriden, maar ook meer algemene gegevens) werden "met de hand" aan de data-base toegevoegd.

Een gedeelte van de algemene gegevens was nodig voor de koppeling tussen het LAS en de data-base. Voorbeelden zijn meetnetgegevens, monster- en analysemethoden, monsternummers (codes), codes van analyseapparatuur. De concentratiegegevens werden opgeslagen in de vorm van tijdreeksen. Elke reeks is daarbij geïdentificeerd door de combinatie meetnet-meetstation-component-aspect-tuplo. Het aspect is daarbij het eenheidsbepalende kenmerk (meestal massaconcentratie in µg/m³). Het tuplo is het aantal gelijktijdig op dezelfde plaats uitgevoerde metingen.

Het aantal via LAS verwerkte organische componenten en de fluoriden samen bedraagt 210. Verdeeld over de meetpunten zijn op een 50-tal dagen de metingen tevens in duplo uitgevoerd. Dit betekent dat in de data-base 210 componenten x 5 stations x 74 dagen + 50 duplometingen = ca. 90.000 concentratiegegevens zijn opgeslagen. In verband met de grote omvang van de data-base werden hieruit werkbestanden gemaakt in de vorm van tweedimensionale tabellen (Virtual Memory-files). Aan deze werkbestanden, die voor verwerkingsprogrammatuur veel sneller toegankelijk zijn, zijn tevens de concentratiegegevens van de spoorelementen toegevoegd.

2.5 GEGEVENSVERWERKING

De gegevensverwerking diende in elk geval zo betrouwbaar mogelijke jaargemiddelden per meetpunt op te leveren. Indien mogelijk moesten deze jaargemiddelden ruimtelijk worden geëxtrapoleerd in de vorm van isopleten en moest de bijdrage van brongebieden en broncategorieën worden bepaald. De gevolgde werkwijze is in het diagram schematisch weergegeven; de methoden worden hieronder beschreven.

2.5.1 Berekening van de jaargemiddelde concentraties

Met de gekozen meetopzet zijn uiteindelijk voor de geselecteerde monsterdagen de daggemiddelde niveaus op de meetpunten van een groot aantal componenten bepaald.

Bij de selectie van de monsterdagen hadden dagen met naar verwachting hogere verontreinigingsniveaus een grotere kans dan dagen met naar verwachting lagere verontreinigingsniveaus (zie ook 2.1).

Het rekenkundig gemiddelde van de analyseresultaten zal dientengevolge in het algemeen een overschatting van de jaargemiddelden geven.

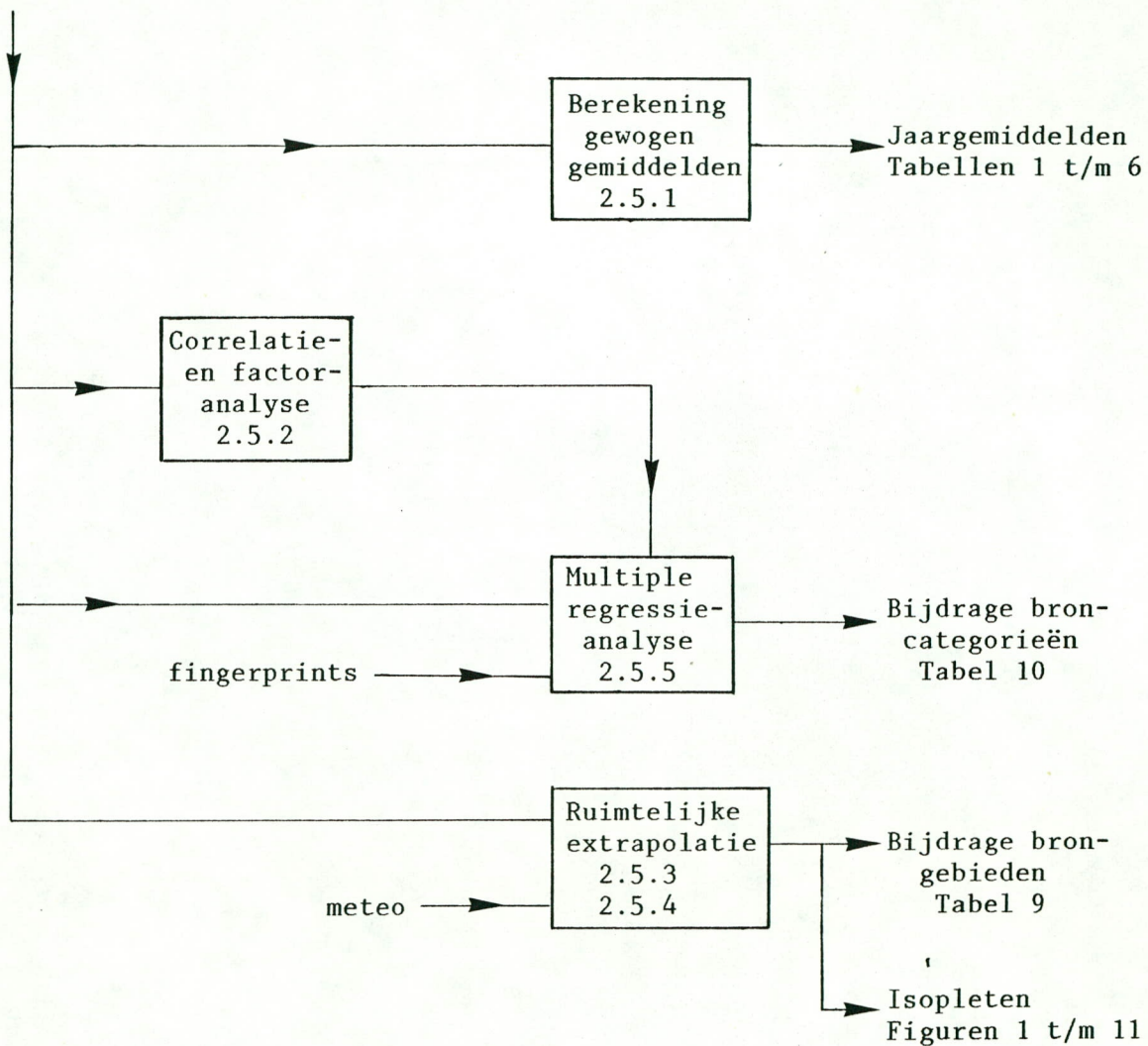
Om voor deze overschatting te corrigeren zijn bij het berekenen van de jaargemiddelde niveaus op de meetpunten de analyseresultaten per dag vermenigvuldigd met een wegingsfactor overeenkomend met de reciproke lotingskans voor die dag.

2.5.2 Onderzoek naar de samenhang van de meetgegevens

Teneinde de bruikbaarheid van het verkregen cijfermateriaal voor extrapolatie en bijdrageberekeningen te onderzoeken zijn de meetgegevens aan een statistisch onderzoek onderworpen.

Meetresultaten

Lotingskans



Schematische voorstelling van de gang van zaken bij de verwerking van de meetresultaten. Informatiestromen zijn door lijnen weergegeven terwijl bewerkingen van de gegevens door de blokken worden voorgesteld.

Daartoe zijn correlatieberekeningen gevolgd door een factoranalyse uitgevoerd. Met deze factoranalyse kan de variabiliteit in de meetgegevens met behulp van (fictieve) factoren worden beschreven.

Zodoende is het mogelijk componenten (of groepen van componenten) waarbij de variabiliteit grotendeels door verschillende factoren wordt bepaald van elkaar te onderscheiden.

De gevonden factoren kunnen samenhangen met transport, b.v. via de windrichting, met emissies uit dezelfde brongebieden of broncategorieën, maar ook kan een gemeenschappelijke variabiliteit worden verkregen door b.v. systematische analyse en/of monsterfouten.

De resultaten geven dan ook een indicatie omtrent de mogelijkheid deze invloeden door modelfitting te kwantificeren.

Zie hiervoor o.a. Prinz et al. 1968 [7] en Henry 1977 [8].

2.5.3 Ruimtelijke extrapolatie van de meetgegevens

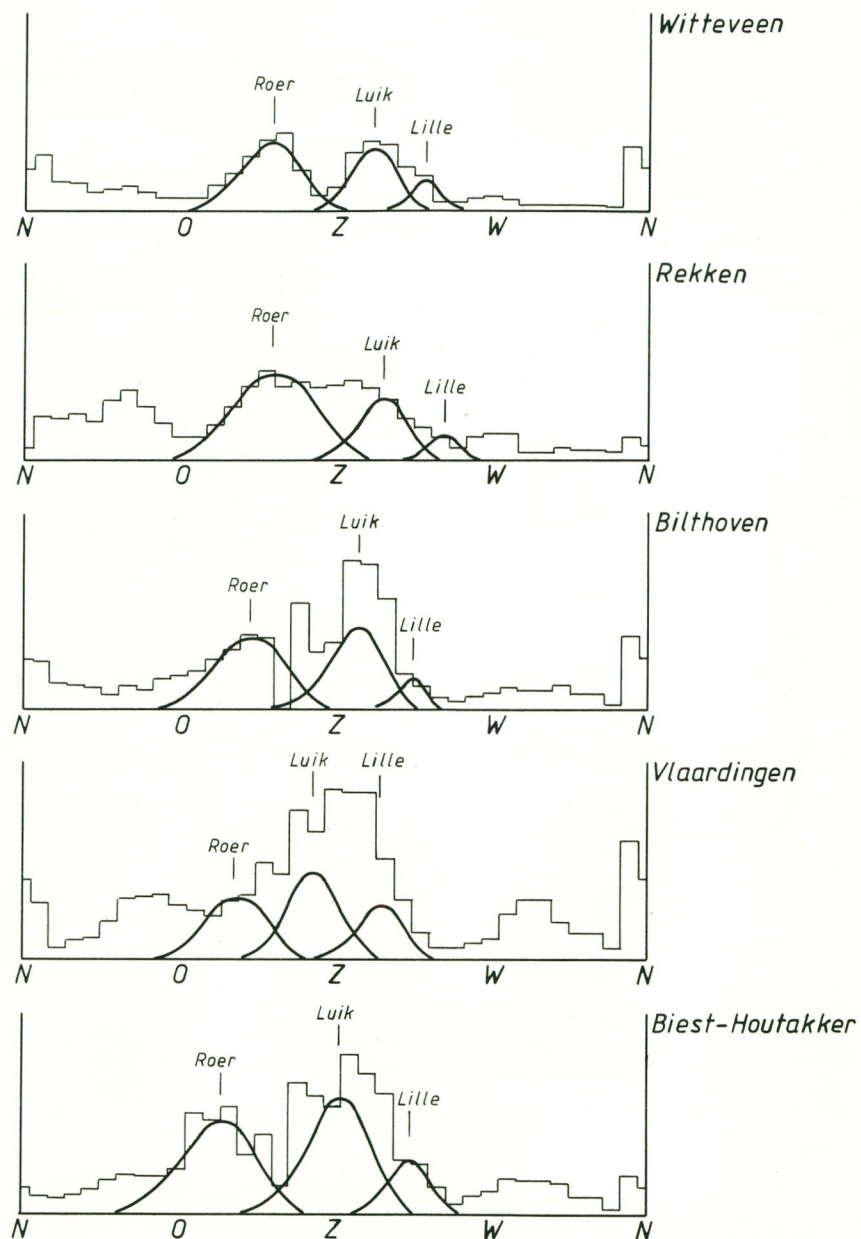
Om de meetgegevens te extrapoleren naar jaargemiddelde concentratiepatronen over Nederland is als volgt gebruik gemaakt van modelfitting (v. Egmond et al. 1979 [9], Huygen 1984 [10]).

In zogenaamde windrozen is per meetpunt het gemiddelde concentratieniveau uitgezet tegen de windrichting waarbij dit niveau werd gemeten. Wanneer bij een bepaalde windrichting duidelijk verhoogde gemiddelde niveaus worden gemeten is dit een aanwijzing dat zich in die richting mogelijk een bron(gebied) bevindt.

Uit de windrozen op de verschillende meetpunten en op basis van andere kennis zijn de globale locaties van brongebieden bepaald.

Met behulp van een verspreidingsmodel zijn daarna de concentratieniveaus op de meetpunten ten gevolge van emissies in deze brongebieden berekend. Daarbij zijn de plaatsen en de emissies van de brongebieden (naast meteorologische gegevens invoer voor het model) zodanig "gefit", dat van dag tot dag de met het model berekende concentraties zo goed mogelijk overeenstemden met de werkelijk gemeten niveaus.

Door daarna met hetzelfde verspreidingsmodel op alle 365 dagen van de periode oktober 1982 - oktober 1983 de concentraties op een grid van receptorpunten te berekenen, zijn de metingen op de meetpunten op de geselecteerde dagen geëxtrapoleerd naar grootschalige, jaargemiddelde concentratiepatronen over Nederland.



Illustratie bij de bepaling van de ligging van grote brongebieden en de bijdrage daarvan tot de hogere PAK-niveaus. Bij het fitten werd behalve van de windrichting ook gebruik gemaakt van de windsnelheid en een index voor het verdunnend vermogen van de atmosfeer (AVA-index).

De na fitten op de meetresultaten aan deze brongebieden toegerekende bijdragen zijn in de windrozen globaal ingetekend. Het restant, wat op Vlaardingen b.v. nog aanzienlijk is, wordt beschouwd als de locale, binnenlandse bijdrage. De restanten in noordelijke en noordoostelijke richting kunnen niet aan een bepaald brongebied worden toegeschreven. De bijdrage tot de jaargemiddelden is door de lage frequentie van voorkomen van wind uit die richting echter gering.

Een dergelijke extrapolatie is dus alleen mogelijk bij componenten waarvan de niveaus voor een belangrijk deel door grootschalig transport uit herkenbare brongebieden worden bepaald. Omdat de modelfitting op verschillende manieren kan worden uitgevoerd is deze werkwijze niet 100% objectief. De uiteindelijk verkregen isopletenfiguren blijken voor deze verschillen in aanpak overigens weinig gevoelig. De gekozen meetopzet en de gevolgde methode van extrapolatie zijn niet gericht op de extrapolatie van lokale invloeden. De isopletenfiguren geven dus een beeld van het grootschalige concentratiepatroon waarin de invloed van mogelijke lokale bronnen niet is terug te vinden.

De nauwkeurigheid van de isopleten hangt af o.a. van de omvang van de steekproef, de nauwkeurigheid van het model en de ruimtelijke gradient (afstand tussen de isopleten). Als indicatie voor de nauwkeurigheid kan ongeveer het dubbele van de opgegeven standaarddeviatie van het berekende jaargemiddelde van de gëxtrapoleerde component worden genomen.

2.5.4 Bepaling van de bijdrage van brongebieden tot de jaargemiddelde concentraties.

Bij de extrapolatie van het grootschalige deel van de meetgegevens met behulp van een verspreidingsmodel zijn grote brongebieden en emissies daarvan gefit. Daarmee konden tevens de bijdragen van deze brongebieden (meest buitenland) tot de grootschalige niveaus in Nederland worden berekend. Het niet aan deze brongebieden toe te schrijven deel van de niveaus (meest lokale invloeden of alom aanwezige bronnen zoals b.v. verkeer en bodem) werd dan als de Nederlandse bijdrage beschouwd. De gevonden bronbijdragen zijn gevoeliger voor subjectieve keuzen dan het verloop van de isopleten.

2.5.5 Bepaling van de bijdrage van broncategorieën tot de jaargemiddelde concentraties

Voor de bepaling van het aandeel van specifieke broncategorieën werd gebruik gemaakt van een multiple lineaire regressiemethode [11].

Uitgangspunt bij deze methode is de veronderstelling dat de relatieve samenstelling van aerosolen tijdens transport niet verandert, zodat het mogelijk is op grond van de samenstelling aan de bron (bron-fingerprint) en de samenstelling na transport en menging de bronbijdragen te berekenen.

In principe moeten dus de fingerprints door emissiemetingen worden verkregen. Het is echter ook mogelijk deze af te leiden uit b.v. de resultaten van factoranalyses (Henry et al. 1984 [12]).

3 RESULTATEN

3.1 SELECTIE VAN DE MONSTERDAGEN

Op basis van de gevolgde selectieprocedure zijn uiteindelijk 74 dagen voor analyse geselecteerd.

Zoals te verwachten viel, zijn ten opzichte van de over de periode oktober 1982 -oktober 1983 opgetreden meteorologie, relatief veel dagen geselecteerd met wind uit oostelijke richting en relatief weinig dagen met wind uit westelijke richting.

Dit is een gevolg van het feit dat dagen met naar verwachting hogere verontreinigingsniveaus een grotere kans op selectie hadden. Overigens bleek in de meetperiode relatief veel wind uit zuidelijke tot zuidwestelijke richting voor te komen.

3.2 MONSTERNEMING

Behoudens enkele aanloopproblemen met een warmlopende pomp op het meetpunt Witteveen heeft alle apparatuur bedrijfszeker gefunctioneerd. Uitval door storingen is dan ook vrijwel niet opgetreden. Wel zijn van een aantal monsterdagen de monsters bij voorbaat afgekeurd omdat deze om een bepaalde reden niet betrouwbaar waren of verontreinigd zouden kunnen zijn (stroomuitval en Paasvuur op Rekken, afbranden van een school naast het meetpunt Vlaardingen, werkzaamheden op een meetpunt).

3.3 ANALYSE

Per te analyseren monsterdag zijn per meetpunt de niveaus van 23 anorganische componenten (spoorelementen en fluoriden) en van 208 organische componenten bepaald en in de databestanden opgenomen. Van de organische componenten zijn er 83 met behulp van massaspectrometrie geïdentificeerd, zodat totaal 106 componenten met name bekend zijn.

Daarnaast zijn ook analyses naar organochloorverbindingen (pesticiden en polychloorbifenylen) uitgevoerd. Om de in de inleiding al genoemde reden, nl. het ontbreken van enige relatie met het gebruik van kolen zijn deze analyses, op enige dagen na, niet uitgewerkt, maar in de vorm van ruwe databestanden op tape opgeslagen.

Uit de op de diverse meetpunten verrichte duplometingen is de reproduceerbaarheid van de gevolgde monster- en analysemethoden berekend.

Bij de vluchtige organische verbindingen bedroeg de relatieve standaardafwijking 5 - 10%, bij de weinig-vluchtige organische verbindingen 15 - 25% en bij de fluoriden 27% en 62%, respectievelijk voor de gasvormige en vaste fluoriden.

3.4 BEREKENDE JAARGEMIDDELDE CONCENTRATIES

Voor de geïdentificeerde verbindingen zijn de uit de 74 geanalyseerde dagen berekende jaargemiddelde concentraties over de periode oktober 1982 - oktober 1983 opgenomen in de tabellen 1 t/m 6.

In deze tabellen is als maat voor de nauwkeurigheid van de jaargemiddelden een schattingsinterval van ± 1 standaardafwijking gehanteerd. De resultaten van de (meer incidentele) metingen van Hg en Br in de periode september - november 1983 en van een aantal analyses van pesticiden en polychloorbifenylen zijn opgenomen in respectievelijk bijlage 1 en 2.

Aanvankelijke schattingen van de huidige grootschalige concentraties van spoorelementen zijn gemaakt op basis van eerder literatuuronderzoek (Veldt et al. 1983 [13]).

Deze schattingen blijken uitstekend overeen te stemmen met de thans beschikbare meetresultaten. Over het algemeen liggen de nu gemeten concentraties tussen de waarden die in het literatuuronderzoek als "laag" en "gemiddeld" zijn aangenomen. De gemeten niveaus van Cu en V komen overeen met de geschatte "gemiddelde" waarden; van Ni en Pb met de geschatte "lage" waarden. Bij Ba, Fe en Mn zijn de gemeten concentraties nog ca. een factor 2 lager dan de geschatte "lage" waarden.

De resultaten van de incidentele Hg-metingen blijken duidelijk lager (ca. een factor 10) dan aanvankelijk geschat, terwijl de incidenteel gemeten Br-niveaus overeenkomen met de eerder gemaakte schattingen en met de over het gehele meetjaar gemeten (stofvormige) Br-concentraties.

Ook de geschatte niveaus van PCB's en B(a)P blijken goed overeen te komen met de nu gemeten waarden. Het "totaal PAK" - niveau blijkt ca. een factor 10 hoger te zijn dan aanvankelijk geschat.

3.5 SAMENHANG VAN DE MEETGEGEVENS

Bij het onderzoek naar de samenhang van de meetgegevens zijn niet alle 231 gemeten componenten betrokken, maar slechts die componenten waarvan de

niveaus door toenemend kolenverbruik zouden kunnen toenemen, en die componenten die mogelijk karakteristiek zijn voor bepaalde brontypen.

Alle spoorelementen, waartoe b.v. ook Al en Fe worden gerekend, werden onderzocht. Uit het verrichte literatuuronderzoek naar de emissies van spoorcomponenten door met kolen gestookte centrales [13] blijkt nl. dat de niveaus van een aantal spoorelementen mogelijk door toenemend kolengebruik zullen worden beïnvloed.

Daarnaast kunnen spoorelementen (mogelijk) karakteristiek zijn voor b.v. kolen (As, Se, Sb), verkeer (Pb, Br), olie (V, Ni) of bodem (Al, Ca, Sr).

Het onderzoek van de organische verbindingen beperkte zich tot de 21 gemeten polycyclische aromaten (PAK), benzeen en ethylbenzeen. Het voorkomen van PAK's wordt, zij het minder dan vroeger, mede bepaald door de mate van olie-en kolenstook (huisbrand). Bovendien zijn enkele van deze componenten carcinogeen. Ook worden onderlinge verhoudingen wel gebruikt voor het bepalen van de mogelijke herkomst (Guicherit 1982 [14] en Lahman et al. 1984 [15]). De aromaten benzeen en ethylbenzeen kunnen mogelijk als "tracer" voor verkeer dienen.

Tenslotte werden de macrocomponenten SO_2 en NO_x uit het Landelijk Meenet, als indicator voor grootschalig transport, bij het onderzoek betrokken. De resultaten van de factoranalyse dienen vooral als ondersteuning bij de herkomst bepaling en worden daarom hier vooral kwalitatief besproken.

De gemeten PAK's blijken uiteen te vallen in 2 groepen die elk onderling een grote mate van overeenkomst in verspreiding vertonen. Eén groep omvat ruwweg de lager kokende PAK's, de ander de zwaardere (zie respectievelijk tabel 7 en 8). De lager kokende PAK's vertonen een zekere samenhang met de spoorelementen Pb en Br en, in mindere mate, met V en Ni (zie de figuur). Een samenhang met benzeen, ethylbenzeen, NO_x en gasvormige fluoriden wordt ook gevonden. Bij de spoorelementen zijn duidelijk 2 onderling sterk samenhangende groepen te onderkennen. De eerste groep omvat de spoorelementen Al, Ba, Sr, Fe, Ti, Ca en in mindere mate ook Mn (Al-groep), de tweede V, Ni, Pb en Br en ook Cd en Sb.

	1	2	3	1	2	3	4
Lagere PAK's	0,29	0,06	0,95	0,29	0,08	0,93	0,16
Hogere PAK's	0,93	0,11	0,30	0,91	0,05	0,27	0,19
Cd	0,55	0,83	0,12	0,41	0,34	0,12	0,83
V	0,54	0,59	0,60	0,44	0,23	0,37	0,78
Pb	0,25	0,54	0,80	0,09	0,01	0,39	0,92
Cr	0,52	0,75	0,40	0,40	0,31	0,14	0,85
Co	0,43	0,86	0,26	0,34	0,45	0,03	0,82
Ni	0,54	0,59	0,60	0,40	0,14	0,32	0,85
Cu	0,26	0,92	0,28	0,09	0,22	0,07	0,97
Al	0,12	0,99	0,07	0,00	1,00	0,02	0,04
Ba	0,01	0,99	0,01	0,05	0,93	0,05	0,36
Sr	0,06	1,00	0,03	0,03	1,00	0,02	0,07
Mn	0,19	0,98	0,06	0,20	0,85	0,03	0,49
Fe	0,04	1,00	0,05	0,09	0,96	0,03	0,28
Zn	0,22	0,97	0,11	0,17	0,66	0,07	0,73
B	0,14	0,83	0,54	0,07	0,46	0,30	0,84
Ti	0,17	0,98	0,09	0,08	0,98	0,12	0,11
Ca	0,12	0,99	0,11	0,02	0,98	0,14	0,10
S	0,33	0,92	0,22	0,26	0,55	0,01	0,80
Br	0,50	0,38	0,78	0,30	0,10	0,40	0,86
As	0,66	0,74	0,08	0,53	0,31	0,28	0,74
Se	0,52	0,86	0,01	0,40	0,41	0,22	0,79
Sb	0,50	0,78	0,37	0,30	0,17	0,03	0,94
F-gas	0,26	0,17	0,95	0,28	0,21	0,92	0,16
F-vast	0,15	0,78	0,61	0,19	0,77	0,57	0,22
SO ₂	0,42	0,70	0,58	0,39	0,49	0,44	0,63
NO _x	0,25	0,61	0,75	0,09	0,05	0,34	0,94
benzeen	0,14	0,40	0,91	0,02	0,04	0,54	0,84
ethylbenzeen	0,11	0,44	0,89	0,01	0,01	0,53	0,85

Ter illustratie de resultaten van één van de (vele) uitgevoerde factoranalyses. Gegeven zijn de factorbeladingen bij splitsing in respectievelijk 3 en 4 factoren. Voor de lagere en de hogere PAK's zijn niet de beladingen van de individuele PAK's vermeld, maar is de gemiddelde belading voor de groep opgenomen. De hoogste belading is steeds omlijnd. Soms was dit echter niet duidelijk.

De resultaten van de factoranalyses kunnen op verschillende manieren gebruikt worden.

In de eerste plaats worden er aanwijzingen mee verkregen voor het te verwachten succes van methoden die meer direct op de fysische realiteit steunen, zoals receptor-georiënteerde methoden (zie paragraaf 3.8) en het fitten met een verspreidingsmodel (paragraaf 3.6 en 3.7). De aanwezigheid van duidelijk gescheiden groepen is daarbij bemoedigend, maar de betekenis ervan moet langs andere weg afgeleid worden. De bovengenoemde groepen van spoorelementen en de lichtere PAK's zijn hiervan voorbeelden die hieronder nader worden beschreven.

Windrozen van de elementen van de Al-groep op de diverse meetpunten vertonen per meetpunt een min of meer gelijkvormig beeld zodat hieruit geen belangrijke brongebieden zijn af te leiden. De betreffende groep van elementen lijkt voornamelijk van bodem afkomstig te zijn of van bronnen die daar in samenstelling op lijken b.v. cement/bouw en mogelijk ook kolen gezien het ontstaan ervan. De verhoudingen van een aantal elementen in de kolenfingerprint komen echter niet overeen met de in de buitenlucht gemeten verhoudingen. De verhouding Al:Ca b.v. bedraagt in kolen ca. 5:1, terwijl 1:3 gemeten is. Ook blijken de meer vluchtige elementen As en Se, waarvan werd verwacht dat deze voor een belangrijk deel door kolenstook worden bepaald, bij de factoranalyses niet in deze groep te vallen. Tenslotte vertonen de elementen in deze groep geen duidelijke relatie met de gemeten SO₂-niveaus. Een verband tussen de elementen in deze groep en kolenstook lijkt dus niet aannemelijk. Wel is het mogelijk dat in deze groep een kolenbijdrage verscholen is, afgedekt door het bodempatroon.

De tweede groep bij de spoorelementen hangt gezien de aanwezigheid van V, Ni, Pb en Br samen met emissies door oliestook en verkeer. Ook de samenhang met benzeen, ethylbenzeen en NO_x wijst op een verkeersinvloed. Er is ook sprake van een beïnvloeding door metallurgische bedrijven en vuilverbranding (Cd en Sb). Meer algemeen kan dus van een samenhang met menselijke activiteiten, antropogene bronnen, gesproken worden.

Gezien de samenhang die de lagere PAK-groep toont met Pb, Br, benzeen, ethylbenzeen en NO_x lijkt deze groep vooral van verkeer afkomstig met een zekere bijdrage van oliestook (samenhang met V en Ni). Verdere aanwijzingen komen uit paragraaf 3.6 en 3.7: de hogere PAK's blijken van verder weg te komen, de lagere uit dichterbij gelegen bronnen.

De afwezigheid van een duidelijke kolenfactor (met b.v. een sterke "belading" met As, Sb en Se) wijst erop dat bij verdere analyse de kolenbijdrage moeilijk zal kunnen worden vastgesteld.

Een tweede gebruik van factoranalyse ligt in de constructie van fingerprints voor bronherkenning (zie ook 3.8). Zo is een bodemfingerprint niet te halen uit emissiemetingen. De voor bodem karakteristieke concentratieverhoudingen werden daarom uit de factorbeladingen van de Al-groep en de standaarddeviaties van de concentraties berekend.

Tenslotte is het wel degelijk mogelijk dat met factoranalyse nieuwe samenhangen worden ontdekt. De splitsing hogere/lagere PAK's is daarvan een voorbeeld. Van een analyse van de fysische achtergrond hiervan, die ons inziens voor interpretatie nodig is werd voorlopig afgezien omdat de relevantie voor het LUK-programma niet duidelijk was.

3.6 RUIMTELIJKE EXTRAPOLATIE VAN DE MEETGEGEVENS

De meetresultaten van de i.v.m. toenemend kolengebruik mogelijk relevante componenten zijn, voor zover voldoende grootschalig, geëxtrapoleerd naar een ruimtelijk concentratiepatroon over Nederland.

Zoals in 3.5 bleek, zijn de PAK's onder te verdelen in twee groepen met binnen elke groep een grote mate van overeenkomst in verspreiding.

Daarom zijn de PAK's niet per individuele component gepresenteerd maar is het relatieve groepsgemiddelde geëxtrapoleerd. Omdat het een carcinogene component betreft die wel als tracer voor verontreiniging door PAK's wordt gebruikt, is hierbij voor B(a)P een uitzondering gemaakt. Om uit de figuren de concentratieniveaus voor een bepaalde PAK te kunnen aflezen moeten de waarden bij de isopleten worden vermenigvuldigd met de voor die PAK geldende schalingsfactor (tabellen 7 en 8).

De afwijking tussen de werkelijk op de meetpunten gemeten gemiddelde PAK-niveaus en de met de schalingsfactoren uit het relatieve groepsgemiddelde berekende concentraties bedragen dan maximaal 10 - 20%.

De lagere PAK's bleken slechts beperkt te worden bepaald door grootschalig transport. Daarom is ervan afgezien voor deze PAK's de totaal gemeten niveaus te extrapoleren.

De wel grootschalige, van buitenlandse brongebieden afkomstige bijdrage bedraagt ca. 30% en is weergegeven in figuur 1.

Duidelijke binnenlandse bronnen, die dus nog ca. 70% bijdragen, volgen niet uit de windrozen. Wel bleek uit de factoranalyses een zekere samenhang van de lagere PAK's met emissies door verkeer.

Hiervan is gebruik gemaakt om toch een, zij het globale, indruk te geven van de ruimtelijke verdeling van de binnenlandse (verkeers) bijdrage tot de niveaus van de lagere PAK's. Het ruimtelijk concentratiepatroon van NO_x door Nederlands verkeer op een grid van 5x5 km was uit eerdere studies bekend (V.d. Hout et al. 1983 [16]). Dit patroon werd zodanig opgeschaald dat de resulterende niveaus zo goed mogelijk overeenstemden met de gemeten PAK-niveaus.

De op deze wijze verkregen binnenlandse bijdrage is weergegeven in fig. 2. De hogere PAK's worden wel voornamelijk grootschalig getransporteerd. Het geëxtrapoleerde relatieve groepsgemiddelde van de hogere PAK's is weergegeven in fig. 3 ; de bijbehorende schalingsfactoren zijn vermeld in tabel 8. De B(a)P-niveaus zijn tevens afzonderlijk na fitten op de meetwaarden geëxtrapoleerd en weergegeven in fig. 4 in ng/m^3 . Dit afzonderlijk verkregen concentratiepatroon blijkt uitstekend overeen te stemmen met het patroon verkregen na extrapolatie van het relatieve groepsgemiddelde van de hogere PAK's (na vermenigvuldiging met de schalingsfactor voor B(a)P).

De geëxtrapoleerde concentratiepatronen voor de spoorelementen As, Se, Sb, Cd en Zn zijn weergegeven in de figuren 5 t/m 9.

Bij fluor is onderscheid gemaakt tussen alleen gasvormige fluoriden en totaal fluoriden (gasvormig + vaste deeltjes) respectievelijk weergegeven in de figuren 10 en 11.

Landelijk gezien wordt fluor grotendeels door grootschalig transport bepaald. Op relatief korte afstand van het meetpunt Vlaardingen bevinden zich ook enige fluorbronnen ten gevolge waarvan de fluorniveaus in Vlaardingen ca. 10 x hoger waren dan in het noorden van het land.

De gekozen meetopzet en gevolgde methode van extrapolatie zijn echter niet gericht op de extrapolatie van lokale invloeden.

De ruimtelijke betekenis van de isopleten rond Rotterdam is daarom slechts gering.

Ook voor de voor kolen relevant geachte spoorelementen Sr, Al, Ti, Cr en B is getracht de meetwaarden te extrapoleren. Uit de windrozen op de diverse meetpunten waren echter geen duidelijke brongebieden te achterhalen. Extrapolatie is daarom bij deze spoorelementen niet goed mogelijk gebleken.

Aangenomen mag worden dat dit ook geldt voor de (overige) elementen van de bodemgroep Ba, Fe, Ca en Mn.

Bij de figuren met de geëxtrapoleerde meetgegevens moeten nog de volgende opmerkingen worden gemaakt. De opgetreden meteorologische omstandigheden, met name de windrichting, zijn uiteraard van grote invloed op de mate waarin de diverse brongebieden bijdragen tot de gemeten verontreinigingsniveaus.

Vergeleken met de over een periode van twintig jaar gemiddelde meteorologie was de frequentie van voorkomen van wind uit zuidelijke tot zuidwestelijke richtingen in de periode oktober 1982 - oktober 1983 (het LUK-meetjaar) veel groter en uit de overige richtingen kleiner.

Dit heeft tot gevolg dat de invloed van in die richting gelegen brongebieden in de figuren nu sterker naar voren komt dan dat gemiddeld het geval zal zijn.

Een tweede opmerking betreft de verontreinigingsniveaus in Zuid-Limburg. Deze streek van het land ligt relatief dicht bij een aantal brongebieden, met name die in de omgeving van Luik.

De bij de extrapolatie in Zuid-Limburg berekende concentraties worden dan ook relatief sterk bepaald door locaties en emissies van bronnen in dit brongebied. Omdat de werkelijke verontreinigingsniveaus in Zuid-Limburg echter niet door metingen zijn vastgelegd, is de ruimtelijke betekenis van de isopleten in dit gebied slechts gering.

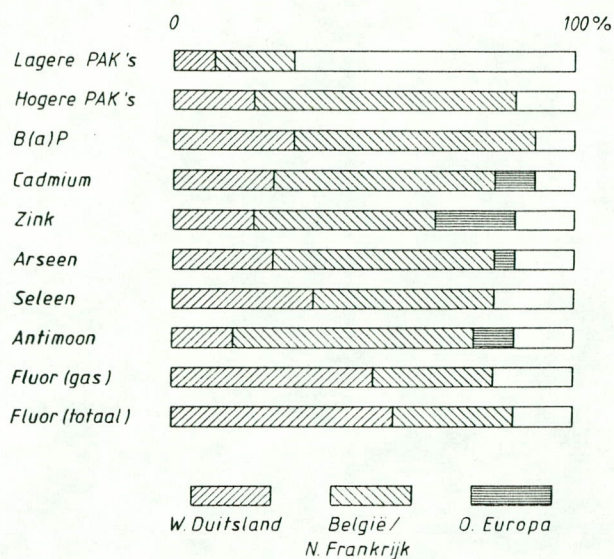
3.7 DE BIJDRAGE VAN GROTE BRONGEBIEDEN TOT DE JAARGEMIDDELDE CONCENTRATIES

Bij de extrapolatie van de meetgegevens op de meetpunten is inzicht verkregen in de globale plaats van brongebieden en de emissieniveaus daarvan. De bijdragen tot de totale niveaus van deze (buitenlandse) brongebieden konden daarna worden berekend. De resultaten van deze berekeningen zijn opgenomen in tabel 9.

Voor componenten die duidelijk door vooral grootschalig transport worden bepaald blijkt de bijdrage van buitenlandse brongebieden ca. 80 - 90% te bedragen.

Het meetpunt Vlaardingen ligt in het sterk geïndustrialiseerde westen van het land. Hier blijken de buitenlandse procentuele bijdragen tot de gemeten niveaus dan ook duidelijk lager dan landelijk gezien.

Dit geldt vooral voor de lagere PAK's en voor de fluoriden.



De relatieve bijdrage van grote buitenlandse brongebieden tot de gemeten niveaus over Nederland.

3.8 DE BIJDRAGE VAN BRONCATEGORIEËN TOT DE JAARGEMIDDELDE CONCENTRATIES.

De bijdragen van diverse broncategorieën tot de gemeten niveaus zijn geschat met behulp van een multiple lineaire regressiemethode (zie ook paragraaf 2.5.5).

Bij deze techniek wordt gebruik gemaakt van voor bepaalde bronnen specifiek geachte emissiepatronen (fingerprints).

De moeilijkheid hierbij ligt vooral in de keuze van de juiste fingerprint.

De metingen waren gericht op de grootschalige niveaus, waarbij beïnvloeding door lokale bronnen gering is en de gemeten concentraties voornamelijk worden bepaald door verderweg gelegen onbekende bronnen. Emissiepatronen van deze bronnen zijn meestal niet beschikbaar. Daarbij komt dat b.v. gebruik van kolen van verschillende herkomst in een grote verscheidenheid van installaties kan leiden tot sterk uiteenlopende fingerprints. Van de kolenfingerprint kan dan ook niet worden gesproken.

Bij de keuze van de fingerprints is daarom indien mogelijk vooral gebruik gemaakt van de meetresultaten. Voor de bij de spoorelementen te onderscheiden groepen samenhangend met bodem, olie en verkeer zijn uit de resultaten van de factoranalyses fingerprints afgeleid.

De verwachting was dat met behulp van de spoorelementen As, Se en Sb een specifieke kolenfingerprint kon worden geconstrueerd. Deze elementen bleken echter niet die gewenste (en verwachte) gidsfunctie te vervullen. Het is

mogelijk dat de emissies (en daarmee hun aandeel in de fingerprint) van deze elementen door kolenstook tot op heden zijn onderschat, maar waarschijnlijker is het dat emissies uit andere bronnen veel groter zijn dan tot nu toe is aangenomen.

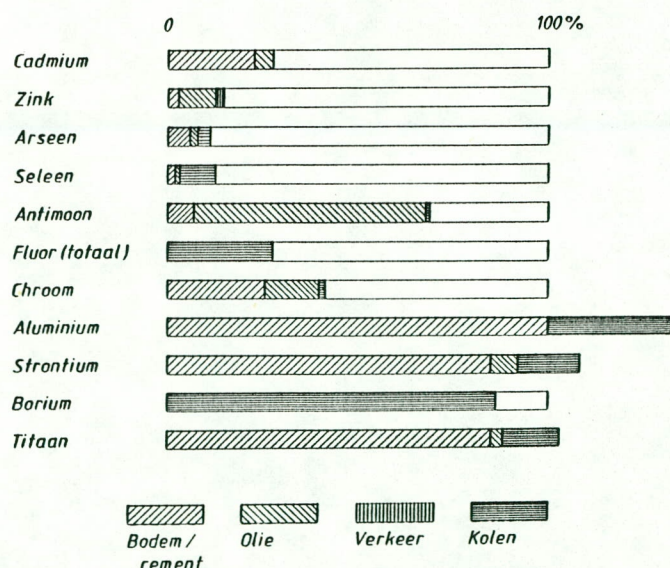
Een (mogelijke) geringe kolenbijdrage zou in deze relatief grote emissies verloren gaan.

Voor een zeer globale schatting van de mogelijke bijdrage van kolenstook is daarom een andere benadering gekozen.

Ca. 35% ($6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) van de SO_2 niveaus over Nederland is afkomstig van kolenstook in Europa (berekening RIVM over periode oktober 1982 - oktober 1983).

De met deze SO_2 -bijdrage samenhangende bijdrage tot de spoorelementen is vervolgens uit de samenstelling van kolen afgeleid. Daarbij is uitgegaan van de samenstelling van het Nederlandse steenkoolpakket (v.d. Sloot et al. 1983 [17] en Veldt et al. 1983 [13]) en is aangenomen dat deze niet sterk afwijkt van de samenstelling van elders in Europa gestookte kolen. Verder wordt veronderstelt dat 1% van de geproduceerde vlieggas wordt geëmitteerd. Voor de vluchtige spoorelementen As, Se, F en B is een emissie in de gasfase van respectievelijk 0,2%, 15%, 25% en 25% aangenomen (Janssen et al. 1985 [18]). De uiteindelijke geschatte bijdragen zijn opgenomen in tabel 10.

Op deze wijze berekend zou er bij de elementen F, Al en B sprake zijn van een duidelijke kolenbijdrage en in mindere mate ook bij Se, Sr en Ti. Op basis van emissiegegevens en modelberekeningen verkregen schattingen van de kolenbijdrage zullen worden opgenomen in de rapportage van het hoofdlijnprogramma en van het deelproject "Mobiele metingen in pluimen" [3, 21].



De geschatte bijdrage van broncategorieën tot de gemeten niveaus over Nederland (zie ook tabel 10).

Bij het onderzoek naar de samenhang in de meetgegevens (paragraaf 3.5) is al gebleken dat bij de PAK's onderscheid is te maken tussen de lager- en hogere-kokende componenten.

Daarbij zijn aanwijzingen verkregen dat de lagere PAK's met emissies door verkeer en ook met oliestook samenhangen. In de literatuur zijn echter geen specifieke fingerprints voor diverse brontypen gevonden. Ook is het niet mogelijk gebleken dergelijke fingerprints af te leiden uit de resultaten van de factoranalyses. Bijdrageschattingen zijn langs deze weg dus niet mogelijk. Daarom is getracht op andere wijze enig inzicht in de herkomst van de (hogere) PAK's te verkrijgen door gebruik te maken van voor diverse bronnen specifieke verhoudingen [14, 15].

De verhouding pyreen/benzo(a)pyreen in emissies door verkeer en emissies door kolen en/of oliestook is respectievelijk > 2 en ca. $0,2 - 0,8$. Bij de PAK's benzo(a)pyreen/benzo(ghi)peryleen zijn deze verhoudingen respectievelijk $0,2 - 0,6$ en ≥ 1 [14].

Op de meetpunten zijn gemiddelde pyreen/benzo(a)pyreen-verhoudingen gevonden van 13 op Witteveen tot 81 op Vlaardingen. 's Zomers waren deze verhoudingen nog hoger terwijl de laagste verhouding (7) 's winters op Witteveen wordt gemeten. De gemeten benzo(a)pyreen/benzo(ghi)peryleen-verhoudingen waren gemiddeld over het jaar op Vlaardingen $0,4$ en de overige meetpunten $0,5$. De verhoudingen waren 's zomers wat lager ($0,3-0,4$) en 's winters hoger ($0,5-0,6$).

Afgaande op deze verhoudingen lijkt verkeer dus een belangrijke bijdrage te leveren aan de niveaus van de hogere PAK's, vooral op het meetpunt Vlaardingen. Zoals te verwachten valt is deze verkeersbijdrage 's zomers relatief het grootst.

De verhouding indeno(1,2,3-c.d.)pyreen/benzo(ghi)peryleen kan worden gebruikt om schattingen te maken van het aandeel van verkeer (verhouding $0,4$) en van het aandeel van kolen en oliestook (verhouding ca. $0,9$) [15].

Op de LUK-meetpunten worden gemiddelde verhoudingen gemeten van $0,9-1,1$. 's Zomers zijn deze verhoudingen lager ($0,8-0,9$) en 's winters hoger ($1,0-1,2$). De laagste verhoudingen worden gevonden op het meetpunt Vlaardingen. In tegenspraak met het voorafgaande zou hieruit geconcludeerd mogen worden dat de hogere PAK's vooral door kolen- en oliestook worden bepaald. Ook de benzo(b+j+k)fluoranteen/benzo(ghi)peryleen verhouding wijst niet op een belangrijke verkeersbijdrage [20].

Het is kortom ook met specifieke verhoudingen niet goed mogelijk gebleken schattingen van bronaandelen te maken. Wel kan worden gesteld dat de verkeersbijdrage op het meetpunt Vlaardingen relatief het grootst is.

In aanmerking moet nog worden genomen dat de genoemde verhoudingen uit de literatuur berusten op andere dan de hier gebruikte monstermethoden. Verschillen kunnen vooral optreden bij de meer vluchtige PAK's als pyreen. De verhoudingen van de hogere PAK's worden hierdoor echter niet beïnvloed.

CONCLUSIES

De thans gemeten jaargemiddelde niveaus van de spoorelementen blijken uitstekend overeen te stemmen met de geschatte waarden in het eerder verrichte literatuuronderzoek. Over het algemeen liggen de nu gevonden concentraties tussen de waarden die in het literatuuronderzoek als "laag" en "gemiddeld" zijn aangenomen. Er zijn echter ook enige uitzonderingen. De gemeten niveaus van Cu en V komen overeen met de geschatte "gemiddelde" waarden ; van Ni en Pb met de "lage" waarden.

De gemeten concentraties van Ba, Fe en Mn zijn nog ca. een factor 2 lager dan de geschatte "lage" waarden.

De incidenteel gemeten Hg-niveaus zijn duidelijk lager (ca. een factor 10) dan aanvankelijk geschat.

Ook de geschatte niveaus van PCB's en B(a)P blijken goed overeen te komen met de nu gemeten waarden. Het "totaal PAK"-niveau blijkt ca. een factor 10 hoger te zijn dan aanvankelijk aangenomen.

Met de gekozen meetopzet en de daaraan gekoppelde verwerkingsmethoden blijken de verkregen meetresultaten uitstekend te kunnen worden geëxtrapoleerd naar ruimtelijke concentratiepatronen over Nederland.

Voorwaarde daarbij is echter wel dat de te extrapoleren component voldoende grootschalig wordt getransporteerd en dat duidelijke brongebieden kunnen worden aangegeven. Ruimtelijke extrapolatie is uitgevoerd bij de spoorelementen As, Se, Sb, Cd, Zn, F, bij de hogere PAK's en bij de van buitenlandse brongebieden afkomstige bijdrage tot de lagere PAK's.

De bijdrage van grote (buitenlandse) brongebieden tot de jaargemiddelde niveaus van deze geëxtrapoleerde spoorcomponenten bedraagt landelijk ca. 80-90%. Bij de lagere PAK's is de buitenlandse bijdrage ca. 30%.

In het sterk geïndustrialiseerde westen van het land (meetpunt Vlaardingen) is de relatieve bijdrage van buitenlandse brongebieden met name bij de PAK's en de fluoriden, beduidend lager.

Bij de spoorelementen Sr, Al, Ti, Cr en B is extrapolatie vanwege het ontbreken van duidelijke brongebieden, niet mogelijk gebleken. Dit geldt waarschijnlijk ook voor de overige elementen uit de "bodemgroep" Ba, Fe, Ca en Mn.

In tegenstelling tot de op de literatuur gebaseerde verwachting bleken de spoorelementen As, Se en Sb geen goede gidselementen voor kolenstook. Het is mogelijk dat de emissies van deze elementen door kolenstook tot nu toe

zijn onderschat (b.v. goed denkbaar bij het vluchtige Se), maar waarschijnlijk is het dat emissies uit andere bronnen een veel grotere bijdrage leveren dan wordt aangenomen. De (mogelijk) geringere bijdrage van kolenstook zou daardoor min of meer kunnen worden gemaskeerd. Een duidelijke groep spoorelementen die afkomstig lijkt van bodem of daar sterk op lijkende bronnen als cement en bouwactiviteit omvat de elementen Al, Ba, Sr, Fe, Ti, Ca en Mn. Het is niet uitgesloten dat in deze groep een zekere kolenbijdrage verscholen is. Een tweede groep wordt gevormd door V, Ni, Pb, Br en ook Cd en Sb. Deze groep lijkt nauw samen te hangen met emissies door verkeer, oliestook en ook metallurgische industrie en vuilverbranding. Een nadere onderverdeling naar mogelijke herkomst is bij de spoorelementen niet te maken. Emissies van bodem, verkeer en oliestook bepalen ca. 70-100% van de gemeten niveaus van Ti, Sr, Al en Sb. De bijdrage tot de Cr- en Cd-niveaus bedraagt respectievelijk ca. 40% en 30%. De overige beschouwde spoorelementen zijn grotendeels (85-100%) van andere brontypen afkomstig. De genoemde percentages gelden voor het bij de monstermethode gevangen betrekkelijk fijne stof (<10 µm). De elementen uit de bodemgroep zijn in de grovere fractie relatief sterker vertegenwoordigd. Uitgaande van de samenstelling van kolen en rekening houdend met de afvangst in stoffilters en de verrijking van de vluchtiger elementen in het vlieggas zijn ruwe schattingen gemaakt van de mogelijke kolenbijdrage. Bij Se, Sr en Ti bedraagt deze ca. 10-15%, bij F 30%, bij Al 35% en bij B ca. 85%. Bij Cd, Zn, As, Sb en Cr is de op deze wijze geschatte kolenbijdrage ca. 5% of kleiner.

Bij de PAK's waren duidelijk 2 groepen met elk onderling een grote overeenkomst in verspreiding te onderscheiden, n.l. de lagere en de hogere PAK's. Met behulp van factoranalyses bleek het niet mogelijk een nader onderscheid naar mogelijke herkomst aan te brengen. Wel zijn aanwijzingen verkregen dat de lagere PAK's vooral van (binnenlands) verkeer en oliestook afkomstig zijn.

Kolenstook in het algemeen, speciaal van buitenlandse bronnen, zou een groot aandeel in de hogere PAK's kunnen leveren. Wegens het ontbreken van specifieke kolenfingerprints en omdat As, Se en Sb geen goede kolen-gidscomponenten bleken, is hieromtrent echter geen uitsluitsel te geven.

Ook bijdrageschattingen op basis van voor bepaalde bronnen specifieke PAK-verhoudingen verschaften op dit punt geen nadere informatie.

LITERATUUR

- [1] Czuczwa, J.M. en R.A. Hites
Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans.
Environm. Sci. Technol. 18 (1984) 444-450.
- [2] Junk, G.A. en C.S. Ford
A review of organic emissions from selected combustion processes
Chemosphere 9 (1980) 187-230.
- [3] Rapportage LUK-hoofdlijnprogramma.
PEO-rapport in voorbereiding
- [4] Air quality-stratified sampling method for the assessment of ambient air.
ISO/TC 146/SC 4/WG 2/N 6
- [5] Monsterneming en bepaling van anorganische gasvormige fluoriden met behulp van de dubbelfiltermethode.
Nederlands Normalisatie Instituut, NPR 2787 (voorstel), 1981.
- [6] Determination of fluorine containing compounds in ambient air.
ISO/TC 146/SC 3/WG 11, 1981
- [7] Prinz, B en H. Stratmann
Anwendungsmöglichkeiten der Faktorenanalyse bei Immissionsuntersuchungen.
Staub 28 (1968) 25-30.
- [8] Henry, R.C.
A factor model of urban aerosol pollution.
Dissertatie Oregon Graduate Center, 1977.
- [9] Van Egmond, N.D., O. Tissing en H. Kesseboom
Estimating Contributions of Source Areas to the measured yearly Average SO₂-concentrations Field in the Netherlands by Dispersion-model Parameter Optimization.
Atmospheric Environment 13 (1979) 1551-1557.

- [10] Huygen, C. De bijdrage van Hoogovens tot de zwevend-stof concentraties in de omgeving.
Rapport G 1329 IMG-TNO, 1984
- [11] Quantitative Source Apportionment System.
NEA, Inc., Beaverton, Oregon (USA).
- [12] Henry, R.C., C.W. Lewis, P.K. Hopke en H.J. Williamson
Review of receptor model fundamentals
Atmospheric Environment 18 (1984) 1507-1515.
- [13] Veldt, C., C. Huygen, J.A. van Jaarsveldt en D. Onderdelinden.
Literatuur onderzoek naar de emissies van spoorcomponenten door met kolen gestookte centrales.
Rapport G 1251, IMG-TNO, Delft, 1983
- [14] Guicherit, R.
Status of aerosol measurements in LUK-1.
PNA analysis - state of the art.
Interne notitie, 1982.
- [15] Lahman, E., B. Seifert, L. Zhao en D. Bake
Immissionen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Berlin (West).
Staub-Reinhalt. Luft 44 (1984) 149-157.
- [16] Hout, K.D. van den, C. Huygen, W.A.M. den Tonkelaar en N.D. v. Egmond
NO₂ in de Nederlandse buitenlucht.
Rapport G1250, IMG-TNO, 1983.
- [17] v.d. Sloot, H.A., J. Zonderhuis en R. Meij.
Spoorelementen in steenkool en steenkoolas.
Energiespectrum 7 (1983) 318-324
- [18] Janssen, L.H.J.M., J. v.d. Kooij en R. Mey.
De emissies van luchtverontreinigende componenten door met kolen gestookte elektrische centrales.
Rapport 5342-85 MOL, Kema, 1985.

- [19] Kwaliteitsbewaking in het LUK-onderzoekprogramma
PEO-rapport in voorbereiding
- [20] Cretney, J.R., H.K. Lee, G.J. Wright, W.H. Swallow en M.C. Taylor
Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter
from a lightly industrialized urban area.
Environm. Sci. Technol. 19 (1985) 397-404.
- [21] Rapportage van het deelproject "Mobiele metingen in pluimen".
PEO-rapport in voorbereiding



Tabel 1 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking in ng/m³ van vluchtige aromatische koolwaterstoffen.

Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN	REKK	BLTH	VLAR	BIHA
benzeen	1580 $\pm$ 140	2000 $\pm$ 150	2800 $\pm$ 200	9000 $\pm$ 1000	2400 $\pm$ 200
tolueen	2400 $\pm$ 300	3400 $\pm$ 300	5900 $\pm$ 600	15400 $\pm$ 1600	4300 $\pm$ 400
ethylbenzeen	520 $\pm$ 60	700 $\pm$ 60	1160 $\pm$ 120	3600 $\pm$ 400	1100 $\pm$ 120
p+m-xyleen	1190 $\pm$ 120	1640 $\pm$ 130	2900 $\pm$ 300	9900 $\pm$ 1000	2900 $\pm$ 300
o-xyleen	390 $\pm$ 40	530 $\pm$ 40	970 $\pm$ 110	3500 $\pm$ 400	810 $\pm$ 90
iso-propylbenzeen	30 $\pm$ 4	41 $\pm$ 5	69 $\pm$ 9	220 $\pm$ 30	74 $\pm$ 10
n-propylbenzeen	155 $\pm$ 14	196 $\pm$ 15	370 $\pm$ 40	900 $\pm$ 110	400 $\pm$ 60
p+m-ethyltolueen	330 $\pm$ 40	510 $\pm$ 50	1190 $\pm$ 130	3200 $\pm$ 400	850 $\pm$ 110
1,3,5-trimethylbenzeen	136 $\pm$ 16	210 $\pm$ 18	490 $\pm$ 50	1330 $\pm$ 140	430 $\pm$ 60
o-ethyltolueen	190 $\pm$ 20	240 $\pm$ 20	500 $\pm$ 50	1280 $\pm$ 140	490 $\pm$ 60
1,2,4-trimethylbenzeen	410 $\pm$ 40	590 $\pm$ 50	1350 $\pm$ 140	3800 $\pm$ 500	1050 $\pm$ 130
1,2,3-trimethylbenzeen	88 $\pm$ 9	121 $\pm$ 10	270 $\pm$ 30	770 $\pm$ 90	260 $\pm$ 40

Tabel 2 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking in ng/m³ van vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen.

Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN	REKK	BLTH	VLAR	BIHA
1,2-dichloorethaan	86 $\pm$ 5	94 $\pm$ 5	183 $\pm$ 17	320 $\pm$ 60	122 $\pm$ 8
1,1,1-trichloorethaan	970 $\pm$ 30	1060 $\pm$ 30	1220 $\pm$ 40	1410 $\pm$ 60	1120 $\pm$ 40
tetrachloormethaan	798 $\pm$ 10	824 $\pm$ 12	810 $\pm$ 10	910 $\pm$ 20	820 $\pm$ 14
trichlooretheen	320 $\pm$ 40	400 $\pm$ 40	440 $\pm$ 50	600 $\pm$ 70	540 $\pm$ 60
tetrachlooretheen	580 $\pm$ 50	680 $\pm$ 60	780 $\pm$ 60	850 $\pm$ 70	770 $\pm$ 60
tetrachloorethaan	n.a.	n.a.	n.a.	0,7 $\pm$ 0,5	n.a.
1,3-dichloorbenzeen	1,1 $\pm$ 1,7	3 $\pm$ 3	3 $\pm$ 4	9 $\pm$ 6	2 $\pm$ 3
1,4-dichloorbenzeen	16 $\pm$ 10	17 $\pm$ 12	36 $\pm$ 17	110 $\pm$ 40	28 $\pm$ 14
1,2-dichloorbenzeen	2,0 $\pm$ 1,9	3 $\pm$ 2	4 $\pm$ 3	13 $\pm$ 7	5 $\pm$ 3

Tabel 3 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking in ng/m^3 van vluchtige alifatische koolwaterstoffen.

Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN	REKK	BLTH	VLAR	BIHA
cyclohexaan	280 $\pm$ 20	450 $\pm$ 140	470 $\pm$ 40	2000 $\pm$ 300	410 $\pm$ 30
2-methylhexaan	310 $\pm$ 30	420 $\pm$ 40	670 $\pm$ 80	2000 $\pm$ 200	460 $\pm$ 40
3-methylhexaan	310 $\pm$ 30	430 $\pm$ 50	670 $\pm$ 60	2100 $\pm$ 200	500 $\pm$ 50
dimethylcyclopentaan	75 $\pm$ 10	64 $\pm$ 10	90 $\pm$ 9	330 $\pm$ 30	72 $\pm$ 8
2,2,4-trimethylpentaan	280 $\pm$ 30	350 $\pm$ 30	610 $\pm$ 60	1900 $\pm$ 200	490 $\pm$ 50
n-heptaan	380 $\pm$ 50	530 $\pm$ 100	680 $\pm$ 60	2600 $\pm$ 200	560 $\pm$ 60
methylcyclohexaan	280 $\pm$ 30	380 $\pm$ 70	410 $\pm$ 30	1570 $\pm$ 120	380 $\pm$ 30
2-methylheptaan	170 $\pm$ 20	250 $\pm$ 30	420 $\pm$ 50	1500 $\pm$ 130	340 $\pm$ 40
3-methylheptaan	113 $\pm$ 14	151 $\pm$ 15	280 $\pm$ 30	920 $\pm$ 90	220 $\pm$ 20
n-octaan	280 $\pm$ 30	350 $\pm$ 40	480 $\pm$ 40	1470 $\pm$ 130	470 $\pm$ 40
n-nonaan	200 $\pm$ 15	260 $\pm$ 20	440 $\pm$ 30	1190 $\pm$ 100	580 $\pm$ 90
β -pineen	130 $\pm$ 9	117 $\pm$ 10	220 $\pm$ 20	380 $\pm$ 40	370 $\pm$ 60
n-decaan	335 $\pm$ 19	420 $\pm$ 30	650 $\pm$ 50	1460 $\pm$ 160	1100 $\pm$ 200
n-undecaan	137 $\pm$ 9	188 $\pm$ 13	310 $\pm$ 20	730 $\pm$ 80	490 $\pm$ 90
naftaleen	37 $\pm$ 5	52 $\pm$ 5	77 $\pm$ 7	240 $\pm$ 40	87 $\pm$ 10
n-dodecaan	119 $\pm$ 7	146 $\pm$ 7	181 $\pm$ 12	420 $\pm$ 30	220 $\pm$ 30
n-tridecaan	59 $\pm$ 6	65 $\pm$ 4	98 $\pm$ 7	260 $\pm$ 20	120 $\pm$ 18
n-tetradecaan	41 $\pm$ 5	90 $\pm$ 30	75 $\pm$ 6	199 $\pm$ 18	92 $\pm$ 15
α -pineen	250 $\pm$ 16	220 $\pm$ 20	500 $\pm$ 80	360 $\pm$ 30	2200 $\pm$ 400

Tabel 4 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking in ng/m^3 van polycyclische aromatische koolwaterstoffen.

Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN		REKK		BLTH		VLAR		BIHA	
fenantreen	15,7	$\pm 1,1$	42	± 10	51	± 3	127	± 14	63	± 8
antraceen	0,29	$\pm 0,04$	0,89	$\pm 0,13$	1,18	$\pm 0,12$	5,4	$\pm 0,8$	1,3	$\pm 0,2$
fluorantreen	4,7	$\pm 0,4$	11	± 2	12,4	$\pm 0,9$	39	± 4	16,8	$\pm 1,9$
pyreen	1,9	$\pm 0,2$	4,3	$\pm 1,0$	5,6	$\pm 0,8$	21	± 3	6,6	$\pm 1,0$
3,6-dimethylfenantreen	0,145	$\pm 0,016$	0,29	$\pm 0,06$	0,31	$\pm 0,03$	1,6	$\pm 0,3$	0,41	$\pm 0,05$
trifenyleen	0,82	$\pm 0,11$	1,5	$\pm 0,3$	1,35	$\pm 0,20$	6,3	$\pm 1,2$	2,2	$\pm 0,3$
benzo(b)fluoreen	0,18	$\pm 0,03$	0,38	$\pm 0,08$	0,41	$\pm 0,04$	1,49	$\pm 0,20$	0,50	$\pm 0,08$
benzo(a)antraceen	0,23	$\pm 0,04$	0,39	$\pm 0,06$	0,51	$\pm 0,12$	1,3	$\pm 0,3$	0,7	$\pm 0,2$
chryseen	0,85	$\pm 0,14$	1,7	$\pm 0,5$	1,4	$\pm 0,3$	3,1	$\pm 0,6$	1,9	$\pm 0,4$
benzo(e)pyreen	0,65	$\pm 0,13$	0,86	$\pm 0,15$	1,0	$\pm 0,2$	1,3	$\pm 0,2$	1,2	$\pm 0,3$
benzo(j)fluorantreen	0,49	$\pm 0,09$	0,66	$\pm 0,10$	0,81	$\pm 0,12$	1,3	$\pm 0,3$	1,11	$\pm 0,14$
peryleen	0,033	$\pm 0,008$	0,050	$\pm 0,011$	0,07	$\pm 0,02$	0,09	$\pm 0,02$	0,09	$\pm 0,03$
benzo(b)fluorantreen	1,0	$\pm 0,2$	1,3	$\pm 0,2$	1,5	$\pm 0,4$	2,0	$\pm 0,4$	1,9	$\pm 0,4$
benzo(k)fluorantreen	0,36	$\pm 0,08$	0,47	$\pm 0,09$	0,59	$\pm 0,15$	0,74	$\pm 0,15$	0,69	$\pm 0,17$
benzo(a)pyreen	0,30	$\pm 0,06$	0,41	$\pm 0,07$	0,52	$\pm 0,14$	0,62	$\pm 0,14$	0,67	$\pm 0,17$
dibenzo(aj)antraceen	0,058	$\pm 0,018$	0,040	$\pm 0,012$	0,06	$\pm 0,02$	0,11	$\pm 0,05$	0,09	$\pm 0,03$
dibenzo(ai)pyreen	0,11	$\pm 0,02$	0,13	$\pm 0,02$	0,12	$\pm 0,03$	0,15	$\pm 0,03$	0,18	$\pm 0,04$
benzo(ghi)peryleen	0,58	$\pm 0,11$	0,72	$\pm 0,13$	1,0	$\pm 0,3$	1,15	$\pm 0,18$	1,2	$\pm 0,4$
indeno(1,2,3cd)pyreen	0,54	$\pm 0,12$	0,77	$\pm 0,15$	0,90	$\pm 0,14$	1,02	$\pm 0,19$	1,1	$\pm 0,3$
3-methylcholantreen*	0,16	$\pm 0,03$	0,20	$\pm 0,04$	0,25	$\pm 0,07$	0,27	$\pm 0,05$	0,30	$\pm 0,08$
antantreen	0,035	$\pm 0,010$	0,066	$\pm 0,015$	0,069	$\pm 0,019$	0,080	$\pm 0,014$	0,09	$\pm 0,02$

* Identiteit twijfelachtig (PAK's zijn niet massaspectrometrisch geïdentificeerd).

Tabel 5 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking in ng/m^3 van niet- of weinig-vluchtige koolwaterstoffen.

Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN	REKK	BLTH	VLAR	BIHA
heptadecaan	5,6 $\pm$ 0,8	6,3 $\pm$ 0,7	9,0 $\pm$ 1,3	21 $\pm$ 3	8,4 $\pm$ 1,2
pristaan	2,9 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,4	4,6 $\pm$ 0,5	11,8 $\pm$ 1,6	5,4 $\pm$ 0,6
octadecaan	7,6 $\pm$ 0,8	8,3 $\pm$ 0,8	11,3 $\pm$ 1,3	28 $\pm$ 3	10,7 $\pm$ 1,3
phytaan	3,9 $\pm$ 0,4	3,8 $\pm$ 0,4	6,2 $\pm$ 0,9	13,7 $\pm$ 1,6	21 $\pm$ 11
di-isobutylftalaat	79 $\pm$ 8	44 $\pm$ 5	81 $\pm$ 8	72 $\pm$ 8	69 $\pm$ 10
nonadecaan	5,6 $\pm$ 0,5	7,7 $\pm$ 0,6	10,6 $\pm$ 1,0	28 $\pm$ 2	10,6 $\pm$ 1,1
di-n-butylftalaat	11,8 $\pm$ 1,2	12,1 $\pm$ 0,9	13,3 $\pm$ 1,8	17 $\pm$ 2	11,5 $\pm$ 1,0
eicosaan	4,2 $\pm$ 0,5	6,3 $\pm$ 0,6	7,9 $\pm$ 0,7	24 $\pm$ 2	8,5 $\pm$ 0,8
heneicosaan	6,1 $\pm$ 0,8	8,1 $\pm$ 1,2	8,3 $\pm$ 1,0	19,7 $\pm$ 1,6	9,3 $\pm$ 1,2
docosaan	4,9 $\pm$ 0,9	6,8 $\pm$ 1,1	5,8 $\pm$ 0,7	13,6 $\pm$ 1,2	7,8 $\pm$ 1,7
tricosaan	5,9 $\pm$ 1,1	6,4 $\pm$ 0,8	5,6 $\pm$ 0,8	10,1 $\pm$ 1,2	6,1 $\pm$ 1,1
tetracosaan	5,6 $\pm$ 1,0	6,4 $\pm$ 0,8	5,6 $\pm$ 0,8	9,7 $\pm$ 0,9	11 $\pm$ 4
pentacosaan	9 $\pm$ 3	10,2 $\pm$ 1,9	6,6 $\pm$ 0,8	9,2 $\pm$ 0,7	13 $\pm$ 5
di-ethylhexylftalaat	70 $\pm$ 30	72 $\pm$ 16	100 $\pm$ 30	90 $\pm$ 20	52 $\pm$ 10
hexacosaan	4,9 $\pm$ 0,9	5,4 $\pm$ 0,9	4,3 $\pm$ 0,6	6,0 $\pm$ 0,6	4,8 $\pm$ 0,7
heptacosaan	8,9 $\pm$ 1,1	9,5 $\pm$ 1,0	7,6 $\pm$ 0,9	11,1 $\pm$ 0,9	15 $\pm$ 6
octacosaan	4,2 $\pm$ 0,6	5,2 $\pm$ 0,8	3,9 $\pm$ 0,5	4,3 $\pm$ 0,5	12 $\pm$ 6
squaleen	13 $\pm$ 2	10,3 $\pm$ 1,0	9,3 $\pm$ 1,1	9,7 $\pm$ 1,6	10,4 $\pm$ 1,5
nonacosaan	8,9 $\pm$ 0,9	12,1 $\pm$ 1,2	9,0 $\pm$ 0,9	12,0 $\pm$ 0,9	17 $\pm$ 6
triacontaan	2,8 $\pm$ 0,4	3,5 $\pm$ 0,6	2,4 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,3	8 $\pm$ 5
hentriacontaan	8,6 $\pm$ 1,6	6,3 $\pm$ 1,8	5,4 $\pm$ 0,8	6,1 $\pm$ 0,8	12 $\pm$ 5
tritriacontaan	1,7 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,3	1,4 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,3	5 $\pm$ 3

Tabel 6 Uit metingen berekende gemiddelde concentraties ± 1 standaardafwijking
in ng/m^3 van spoorelementen en van fluor (bemonsterd stof $<10 \mu\text{m}$).
Periode oktober 1982 - oktober 1983.

Component	WTVN	REKK	BLTH	VLAR	BIHA
cadmium	$0,71 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,18$	$1,12 \pm 0,11$	$1,27 \pm 0,13$	$1,70 \pm 0,17$
vanadium	$7,5 \pm 0,7$	$8,4 \pm 0,8$	$12,6 \pm 1,4$	$23,5 \pm 2,0$	$12,3 \pm 1,0$
lood	67 ± 5	89 ± 6	138 ± 11	226 ± 20	125 ± 9
chroom	$2,0 \pm 0,4$	$4,3 \pm 1,1$	$2,5 \pm 0,7$	$4,7 \pm 1,1$	$2,1 \pm 0,3$
cobalt	$0,19 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,06$
nikkel	$3,4 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,5$	$6,3 \pm 1,0$	$10,2 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,4$
koper	25 ± 3	$14,8 \pm 1,4$	19 ± 2	$20,2 \pm 1,8$	23 ± 3
aluminium	120 ± 30	160 ± 40	140 ± 40	190 ± 40	250 ± 50
barium	$4,1 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,6$	$6,0 \pm 0,6$
strontium	$1,5 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$
mangaan	$8,9 \pm 1,3$	$13,1 \pm 1,5$	$10,9 \pm 1,1$	$13,6 \pm 1,3$	$13,1 \pm 1,3$
ijzer	130 ± 30	200 ± 30	200 ± 30	250 ± 30	240 ± 30
zink	76 ± 7	87 ± 7	80 ± 8	90 ± 8	100 ± 12
borium	$2,5 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,6$
titaan	15 ± 3	27 ± 5	20 ± 3	55 ± 8	33 ± 6
calcium	260 ± 40	480 ± 70	330 ± 50	640 ± 70	450 ± 60
zwavel	2300 ± 300	2800 ± 300	2400 ± 200	3200 ± 300	2700 ± 200
broom	33 ± 4	46 ± 4	66 ± 7	113 ± 11	62 ± 6
arseen	$2,3 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$	$6,9 \pm 1,1$
seleen	$1,37 \pm 0,13$	$1,96 \pm 0,17$	$1,57 \pm 0,15$	$1,73 \pm 0,16$	$2,6 \pm 0,3$
antimoon	$1,24 \pm 0,14$	$1,46 \pm 0,13$	$2,1 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,5$
fluor (gas)	35 ± 4	58 ± 6	48 ± 4	330 ± 60	55 ± 4
fluor (vast)	11 ± 3	24 ± 5	21 ± 15	66 ± 12	26 ± 4

Tabel 7 "Lager" kokende PAK's en de bijbehorende schalingsfactoren. Door vermenigvuldigen met deze factoren kunnen de relatieve groepsge-middelde niveaus in de figuren 1 en 2 worden omgerekend naar absolute niveaus in ng/m^3 .

Fenantreen	60
Antraceen	1,9
Fluoranteen	17
Pyreen	8,4
3,6-Dimethylfenantreen	0,6
Trifenyleen	2,5
Benzo(b)fluoreen	0,6
Benzo(a)antraceen	0,7

Tabel 8 "Hoger" kokende PAK's en de bijbehorende schalingsfactoren. Door vermenigvuldigen met deze factoren kunnen de relatieve groepsgemiddelde niveaus in figuur 3 worden omgerekend naar absolute niveaus in ng/m^3 .

Chryseen	2,0
Benzo(e)pyreen	1,2
Benzo(j)fluoranteen	1,0
Peryleen	0,08
Benzo(b)fluoranteen	1,7
Benzo(k)fluoranteen	0,7
Benzo(a)pyreen	0,6
Dibenzo(a.j.)antraceen	0,08
Dibenzo(a.i.)pyreen	0,2
Benzo(ghi)peryleen	1,1
Indeno(1,2,3-c.d.)pyreen	1,0
3-Methylcholantreen	0,3
Antantreen	0,08

Tabel 9 Procentuele bijdragen van buitenlandse brongebieden tot de jaar-gemiddelde verontreinigingsniveaus gemiddeld over Nederland en op het meetpunt Vlaardingen over de periode oktober 1982 - oktober 1983

		Landelijk	Vlaardingen
Lagere PAK's	W-Duitsland	10	4
	België/N-Frankrijk	20	<1
	Totaal	30	4
Hogere PAK's	W-Duitsland	20	10
	België/N-Frankrijk	65	30
	Totaal	85	40
B(a)P	W-Duitsland	30	12
	België/N-Frankrijk	60	29
	Totaal	90	41
Cadmium	W-Duitsland	25	14
	België/N-Frankrijk	55	43
	O-Europa	10	5
	Totaal	90	62
Zink	W-Duitsland	20	14
	België/N-Frankrijk	45	28
	O-Europa	20	14
	Totaal	85	56
Arseen	W-Duitsland	25	17
	België/N-Frankrijk	55	34
	O-Europa	5	5
	Totaal	85	56
Seleen	W-Duitsland	35	24
	België/N-Frankrijk	45	39
	O-Europa	<1	<1
	Totaal	80	63

Vervolg tabel 9

Antimoon	W-Duitsland	15	7
	België/N-Frankrijk	60	33
	O-Europa	<u>10</u>	<u>5</u>
	Totaal	85	45
Fluor(gas)	W-Duitsland	50	4
	België/N-Frankrijk	<u>30</u>	<u>3</u>
	Totaal	80	7
Fluor(totaal)	W-Duitsland	55	5
	België/N-Frankrijk	<u>30</u>	<u>4</u>
	Totaal	85	9

Tabel 10 Procentuele bijdrage van broncategorieën tot de jaargemiddelde concentraties gemiddeld over Nederland en op het meetpunt Vlaardingen over de periode oktober 1982 - oktober 1983

	Kolen	Bodem/Cement	Olie	Verkeer
Cadmium	<1	23 (36)	5 (11)	0 (0)
Zink	<1	3 (5)	10 (22)	2 (3)
Arseen	3	6 (13)	2 (6)	0 (0)
Seleen	10	2 (3)	1 (3)	0 (0)
Antimoon	1	7 (8)	61 (91)	0 (0)
Fluor (totaal)	28	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Chroom	2	26 (23)	14 (16)	0 (0)
Aluminium	35	100 (100)	0 (0)	0 (0)
Strontium	16	85 (87)	7 (15)	0 (0)
Borium	86	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Titaan	15	85 (61)	3 (3)	0 (0)

() = De berekende bijdragen op het meetpunt Vlaardingen.

Schattingen van de kolenbijdrage en de bijdrage van de overige broncategorieën zijn langs verschillende weg verkregen. Met name bij de elementen uit de "bodemgroep" blijkt daardoor het totaal boven 100% uit te komen. Tenzij de bijdrage van bodem/cement sterk overschat is (hetgeen niet aannemelijk is) blijkt hieruit dat de kolenbijdrage niet erg groot kan zijn.

Bijlage 1

Gemiddelde Hg- en Br-niveaus berekend uit een aantal daggemiddelde monsters in de periode september - november 1983.

Concentraties in $\text{ng/m}^3 \pm 1$ standaardafwijking.

	Hg	Br
Bilthoven	$0,25 \pm 0,11$ (n=16)*	53 ± 17 (n=12)
Rekken	$0,44 \pm 0,17$ (n= 4)	40 ± 10 (n= 4)
Biest-Houtakker	$0,36 \pm 0,23$ (n=10)	58 ± 27 (n= 8)
Eibergen (bij Rekken)	$0,16 \pm 0,09$ (n= 8)	39 ± 5 (n= 4)

* = Een meetwaarde van $1,04 \text{ ng/m}^3$ is niet in de berekening betrokken.

Bijlage 2

Op verzoek van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer zijn een aantal analyses van pesticiden en polychloorbifenylen nader uitgewerkt.

Het betreft hier resultaten van metingen op de meetpunten Witteveen, Bilt-hoven en Vlaardingen. Voor elk meetpunt zijn analyses uitgewerkt van dagen waarop de niveaus als laag, gemiddeld en hoog konden worden beschouwd.

De resultaten van deze analyses zijn in de volgende tabellen opgenomen.

Pesticide- en pcb-niveaus op het meetpunt Witteveen in ng/m³.
 12-2-83 1-10-83 18-7-83

	"laag"	"gemiddeld"	"hoog"
Aldrin	-	-	.006
HCB (Hexachloorbenzeen)	.03	.5	.2
α-HCH	.002	.3	.6
γ-HCH (Lindaan)	.009	.2	.7
HCE	-	-	-
O, p ¹ , DDE	-	.01	-
X-Endosulfan	.002	.01	.2
P, p ¹ , DDE	.002	.01	-
Dieldrin	.004	.004	.03
O, p ¹ , DDD	.004	.01	-
Endrin	-	-	-
β-Endosulfan	-	-	.05
PCB 44	.007	.03	.06
PCB 70	.005	.05	.09
PCB 95	.01	.07	.1
PCB 155	.003	.03	.05
PCB 101	.01	.1	.1
PCB 97	-	-	.01
PCB 87	-	.006	.007
PCB 151	.009	.07	.06
PCB 140	.02	.1	.1
PCB 153	.02	.1	.1
PCB 141	.008	.05	.05
PCB 138	.03	.1	.1
PCB 163	.008	.04	.04
PCB 173	.006	.03	.03
PCB 202	.004	.02	.03
PCB 180	.02	.08	.08
PCB 170	.01	.03	.03
PCB 201	.004	.009	.01
PCB 196	.004	.01	.01
PCB 195	.002	.007	.005
PCB 194	.002	.008	.01

- = < 0.002 ng/m³

Pesticide- en pcb-niveaus op het meetpunt Bitlhoven in ng/m³.
 5-3-83 30-9-83 1-10-83

	"laag"	"gemiddeld"	"hoog"
Aldrin	-	-	-
HCB (Hexachloorbenzeen)	.1	.4	.5
α-HCH	.004	.5	.3
γ-HCH (Lindaan)	.01	.9	.4
HCE	-	.006	-
O, p ¹ , DDE	.006	.01	.1
X-Endosulfan	-	.04	.05
P, p ¹ , DDE	.003	.03	.02
Dieldrin	-	.01	.05
O, p ¹ , DDD	-	.01	.01
Endrin	-	-	-
β-Endosulfan	-	-	-
PCB 44	.02	.03	.05
PCB 70	.02	.09	.1
PCB 95	.05	.09	.1
PCB 155	.02	.04	.06
PCB 101	.06	.1	.2
PCB 97	-	-	-
PCB 87	.002	.004	.007
PCB 151	.03	.06	.1
PCB 140	.06	.1	.2
PCB 153	.06	.1	.3
PCB 141	.02	.04	.1
PCB 138	.06	.1	.3
PCB 163	.02	.03	.09
PCB 173	.02	.02	.07
PCB 202	.008	.02	.07
PCB 180	.06	.06	.2
PCB 170	.03	.03	.1
PCB 201	.008	.009	.03
PCB 196	.007	.007	.04
PCB 195	-	.006	.02
PCB 194	.003	.008	.04

- = < 0.002 ng/m³

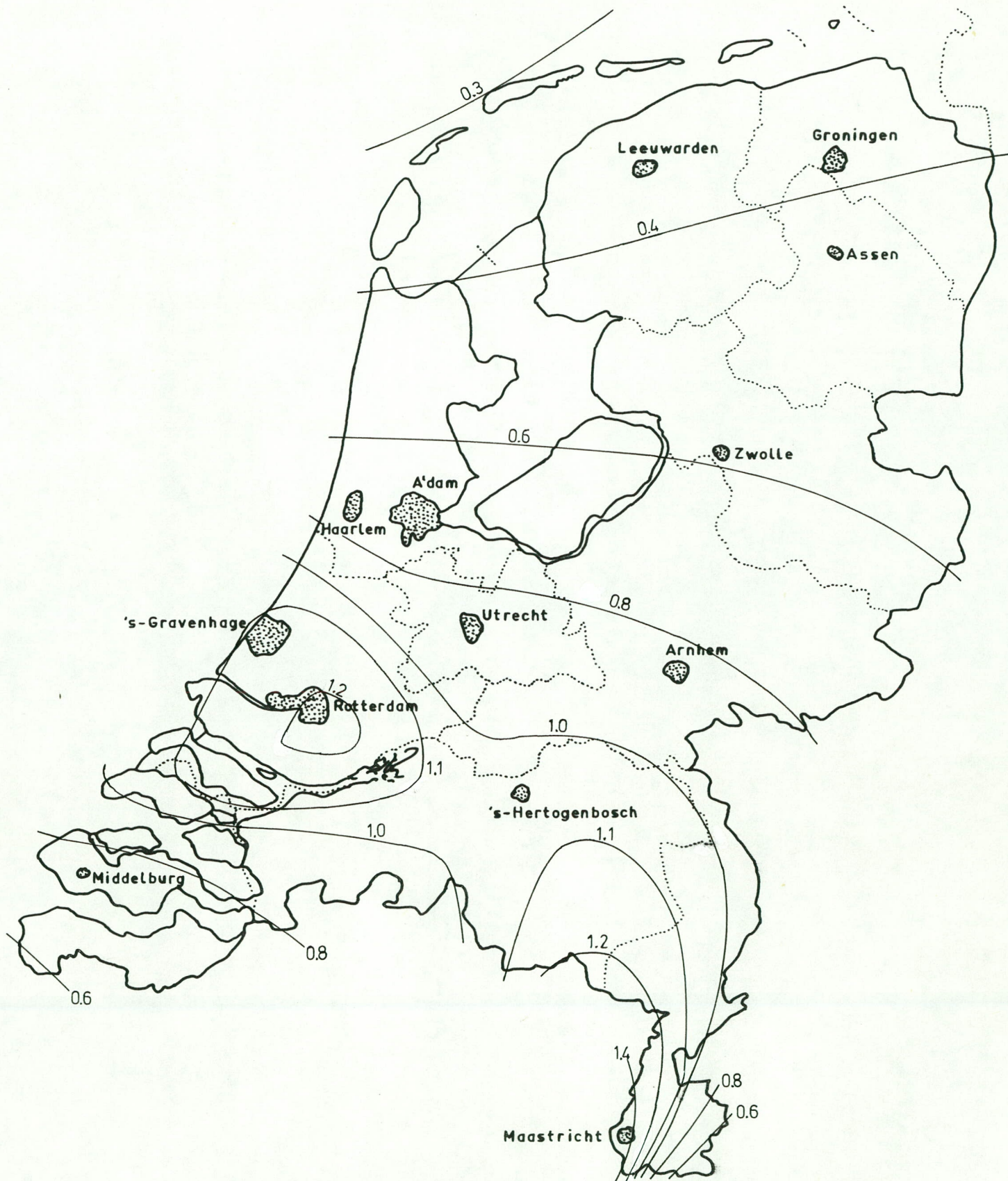
Pesticiden- en pcb-niveaus op het meetpunt Vlaardingen in ng/m³.
 6-2-83 21-7-83 23-8-83

	"laag"	"gemiddeld"	"hoog"
Aldrin	-	-	.004
HCB (Hexachloorbenzeen)	.1	.3	.4
α-HCH	.3	.4	.7
γ-HCH (Lindaan)	.06	.4	.9
HCE	-	-	.002
o, p', DDE	.01	.02	.01
α-Endosulfan	-	.07	.3
p, p', DDE	.003	.004	.04
Dieldrin	.02	.005	.07
o, p', DDD	.01	-	.05
Endrin	-	-	.06
β-Endosulfan	-	.02	.1
PCB 44	.1	.04	.1
PCB 70	.02	.09	.3
PCB 95	.03	.1	.3
PCB 155	.008	.05	.1
PCB 101	.03	.1	.3
PCB 97	-	-	-
PCB 87	.01	.004	.02
PCB 151	.01	.06	.1
PCB 140	.03	.1	.3
PCB 153	.04	.1	.3
PCB 141	.01	.05	.1
PCB 138	.04	.1	.3
PCB 163	.01	.04	.06
PCB 173	.008	.03	.04
PCB 202	.005	.03	.06
PCB 180	.03	.1	.1
PCB 170	.01	.05	.05
PCB 201	.004	.01	.02
PCB 196	.004	.02	.02
PCB 195	.002	.006	.008
PCB 194	.003	.01	.01

- = < 0.002 ng/m³



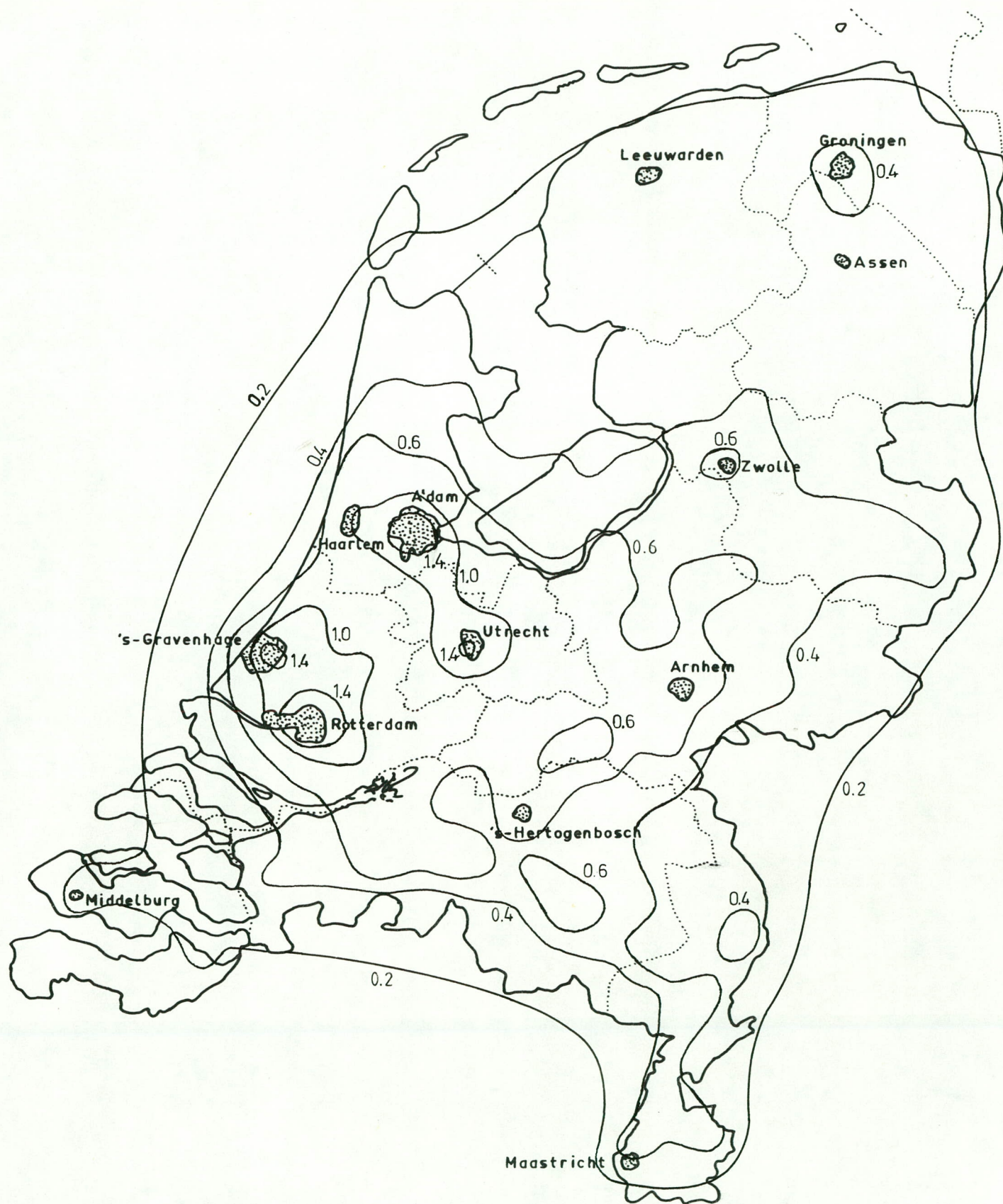
Figuur 4. Grootchalige achtergrondniveaus van B(a)P in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



Figuur 3. Grootchalige achtergrondniveaus van de "hogere" PAK's in de periode oktober 1982 - oktober 1983. Gegeven is het relatieve groepsgemiddelde. Vermenigvuldigen met de schalingsfactoren van tabel 8 geeft de absolute niveaus in ng/m^3 .



Figuur 1. Bijdrage van buitenlandse bronnen tot de niveaus van de "lagere" PAK's in de periode oktober 1982 - oktober 1983. Gegeven is het relatieve groepsgemiddelde. Vermenigvuldigen met de schalingsfactoren van tabel 7 geeft de absolute niveaus in ng/m^3 .



Figuur 2. Bijdrage van lokale bronnen (waarschijnlijk vooral verkeer) tot de niveaus van de "lagere" PAK's in de periode oktober 1982 - oktober 1983.

Gegeven is het relatieve groepsgemiddelde. Vermenigvuldigen met de schalingsfactoren van tabel 7 geeft de absolute niveaus in ng/m^3 .



Figuur 5. Grootschalige achtergrondniveaus van arseen in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



Figuur 6. Grootchalige achtergrondniveaus van seleen in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



Figuur 7. Grootschalige achtergrondniveaus van antimoon in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



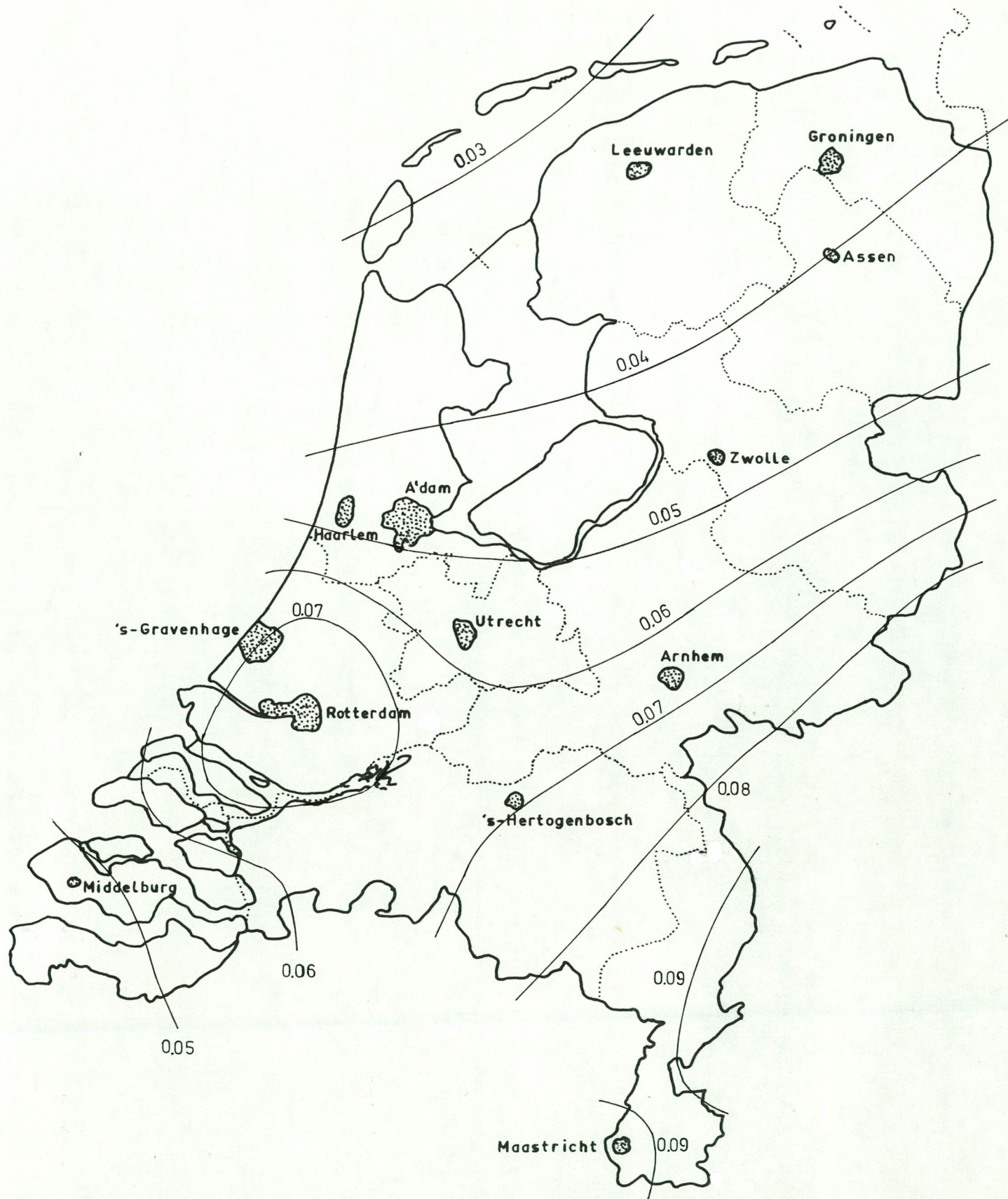
Figuur 8. Grootchalige achtergrondniveaus van cadmium in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



Figuur 9. Grootchalige achtergrondniveaus van zink in ng/m^3 in de periode oktober 1982 - oktober 1983.



Figuur 10 Grootchalige achtergrondniveaus van gasvormige fluoriden in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in de periode oktober 1982 - oktober 1983. Fluorbronnen nabij het meetpunt Vlaardingen hebben grote invloed op de daar gemeten concentraties. Aan het verloop van de isopleten in het westen van het land moet daarom geen grote betekenis worden gehecht.



Figuur 11 Grootchalige achtergrondniveaus van fluoriden (gasvormig + vast) in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in de periode oktober 1982 - oktober 1983. Fluorbronnen nabij het meetpunt Vlaardingen hebben grote invloed op de daar gemeten concentraties. Aan het verloop van de isopleten in het westen van het land moet daarom geen grote betekenis worden gehecht.

Figuur 1. Bijdrage van buitenlandse bronnen tot de niveaus van de "lagere" PAK's in de periode oktober 1982 - oktober 1983.
Gegeven is het relatieve groepsgemiddelde. Vermenigvuldigen met de schalingsfactoren van tabel 7 geeft de absolute niveaus in ng/m^3 .

RSC/272

4x tek.

16 DEC. 1985

16 DEC. 1985

1985

16 DEC. 1985

16 DEC. 1985

a

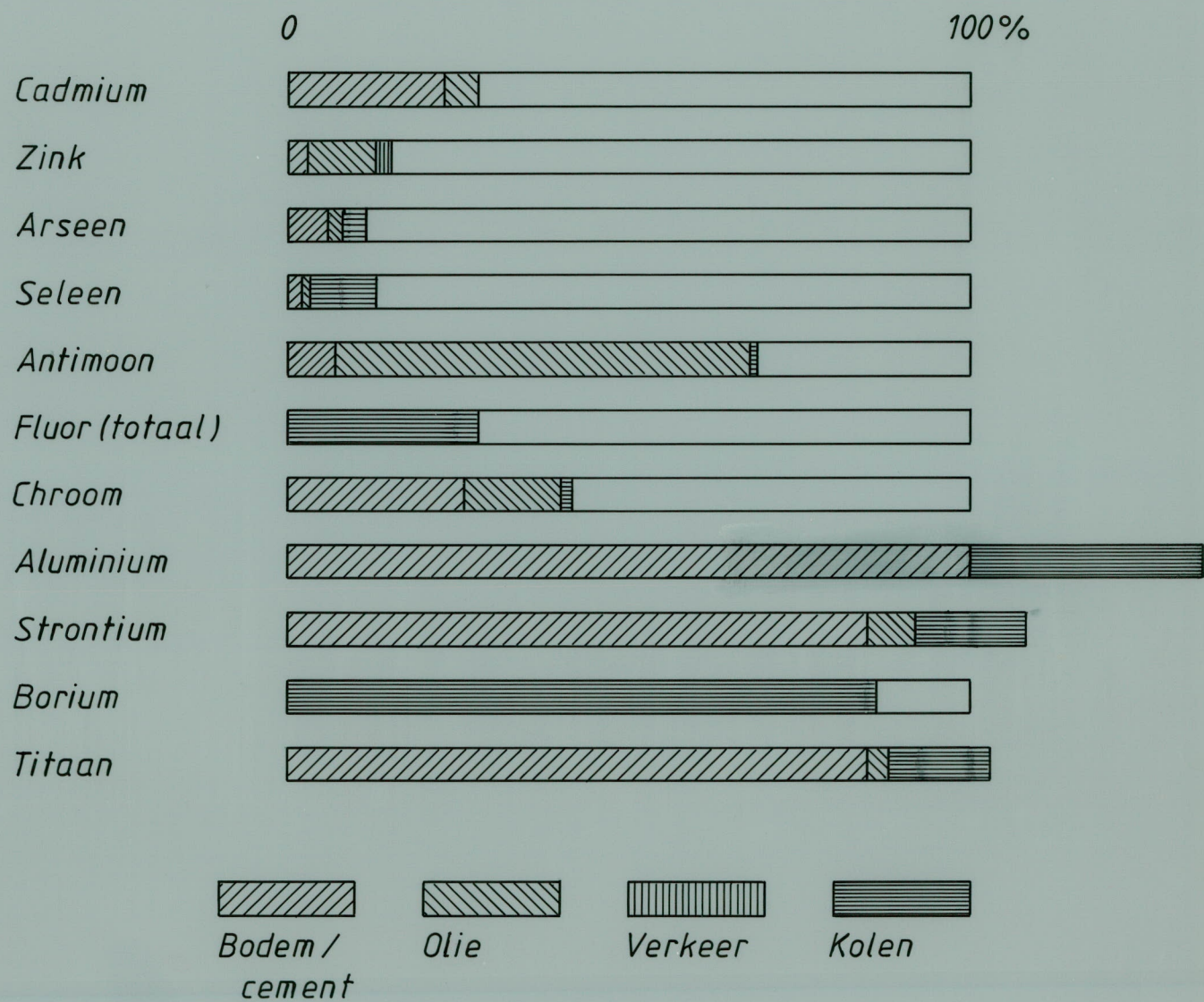
22 → 8



85-0 1



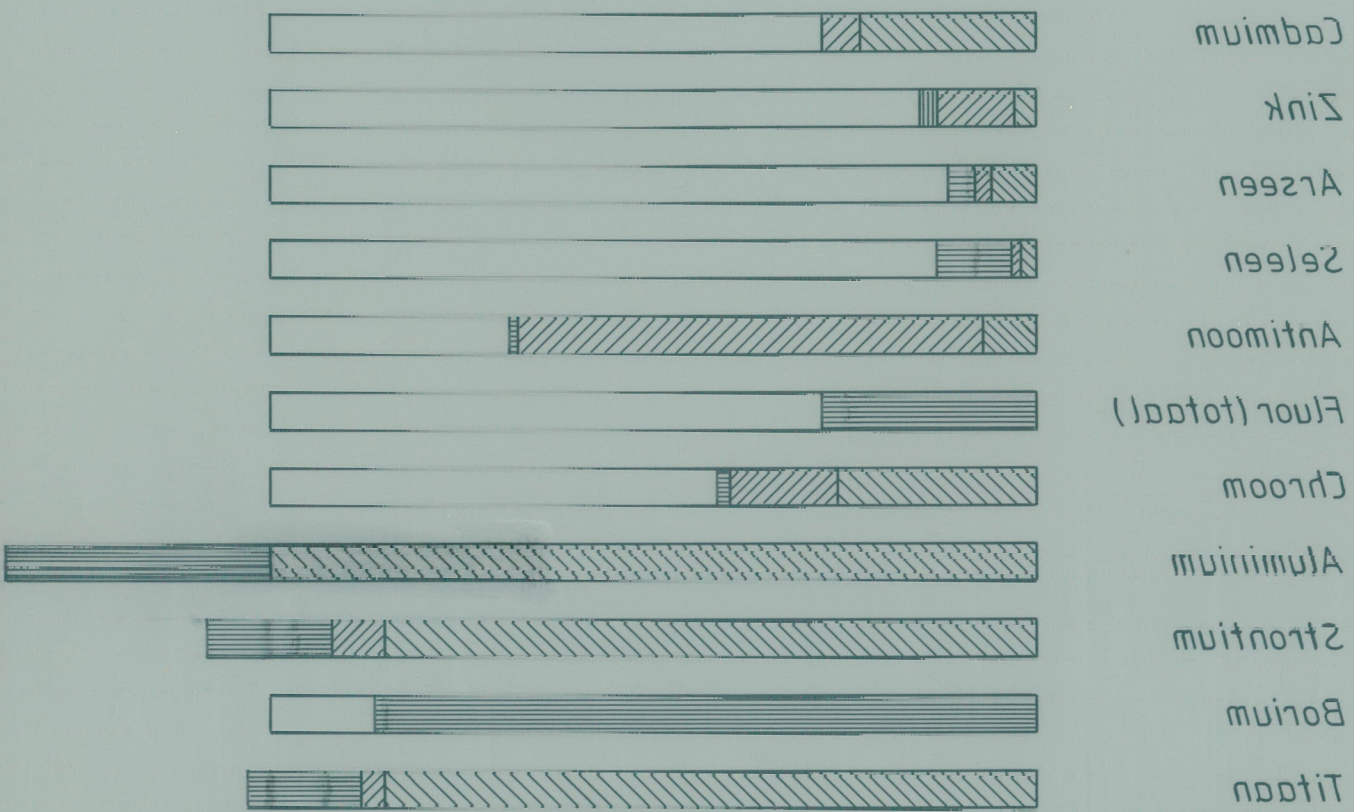
50%

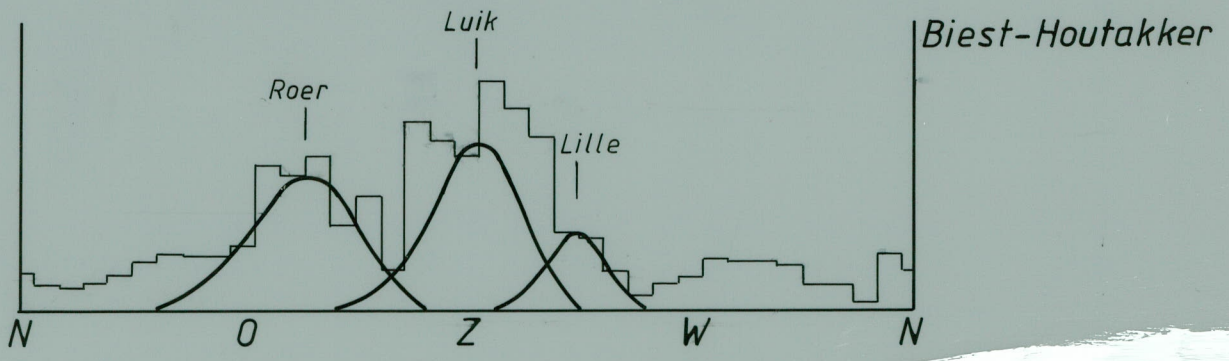
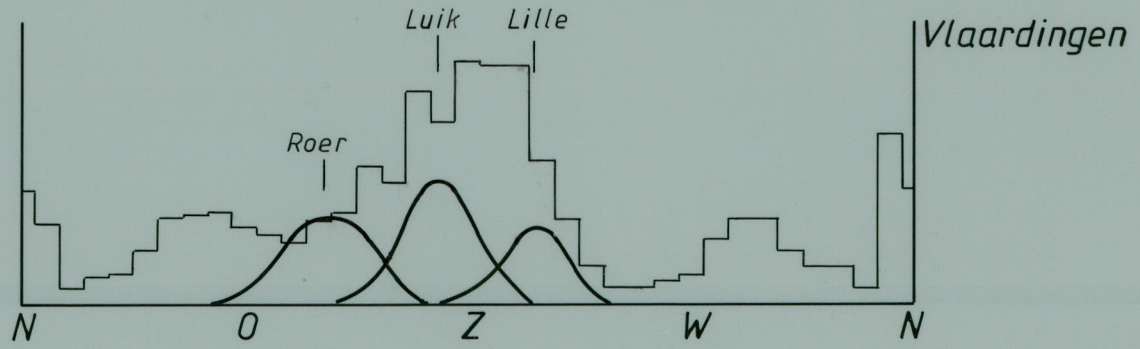
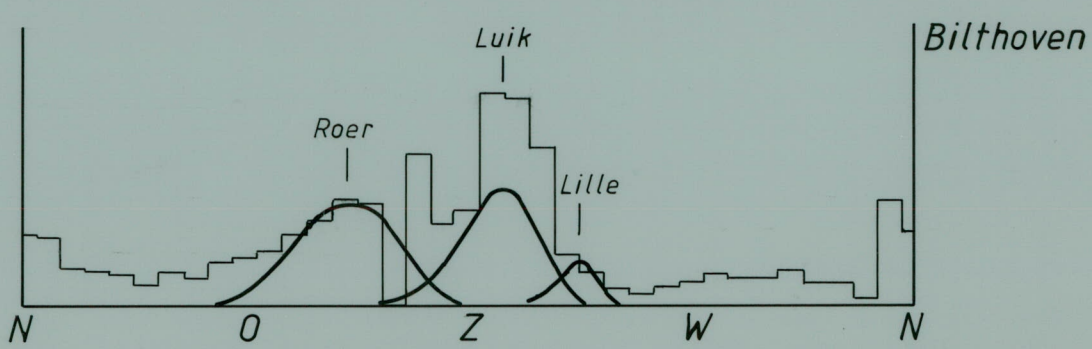
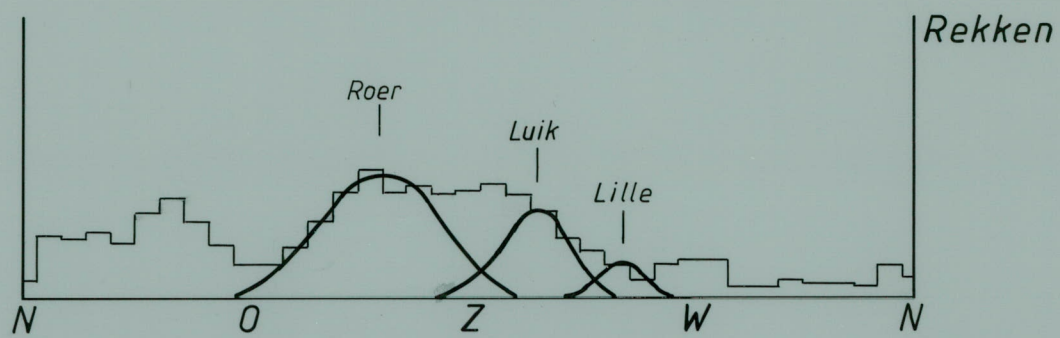
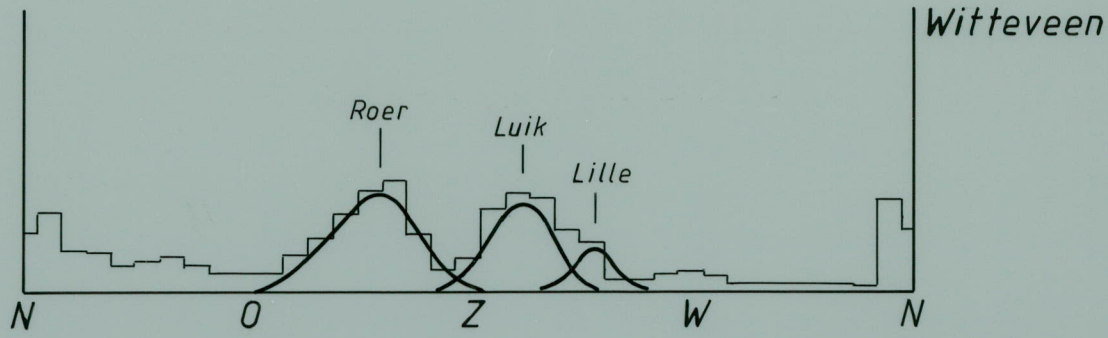


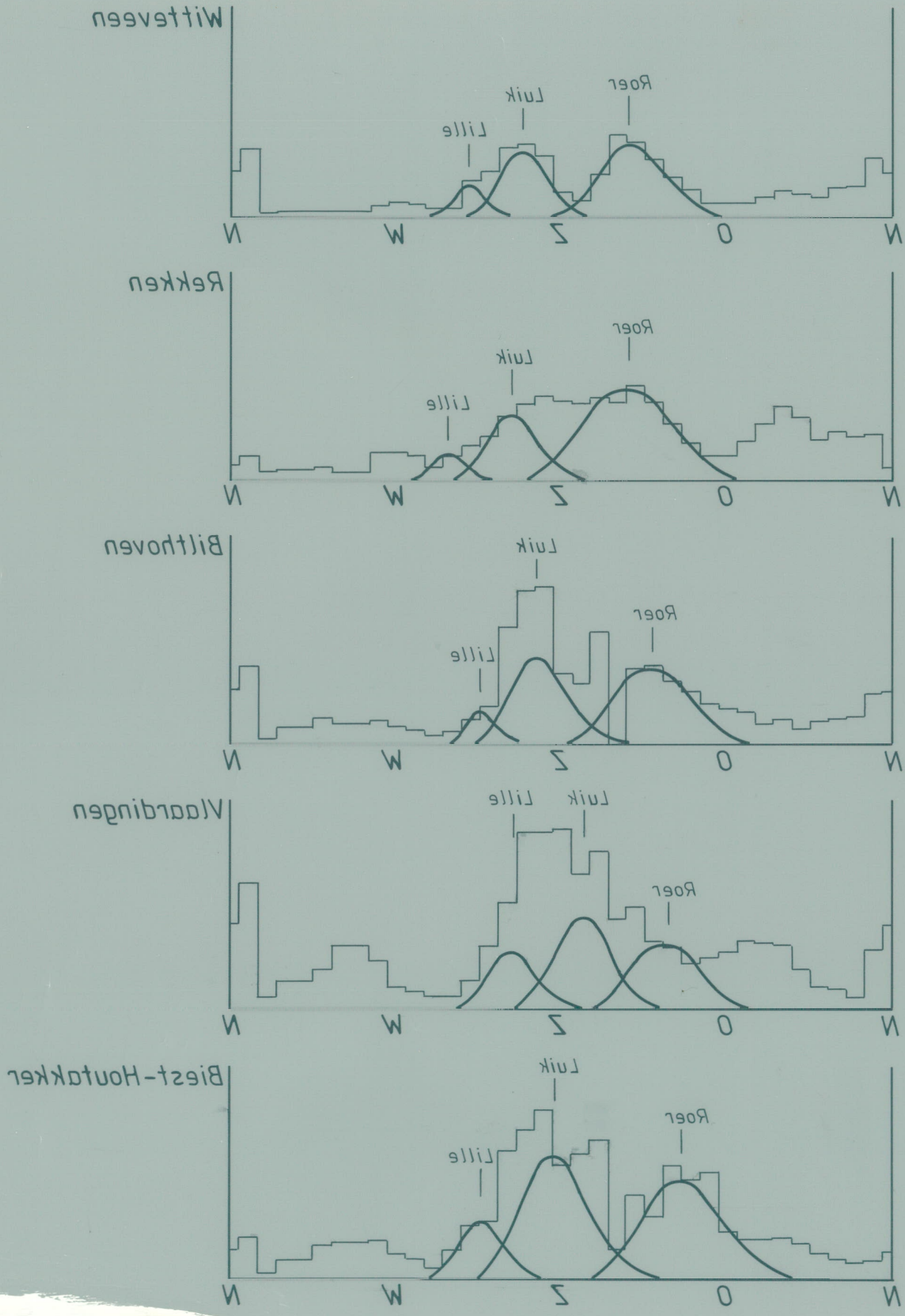
20%

100%

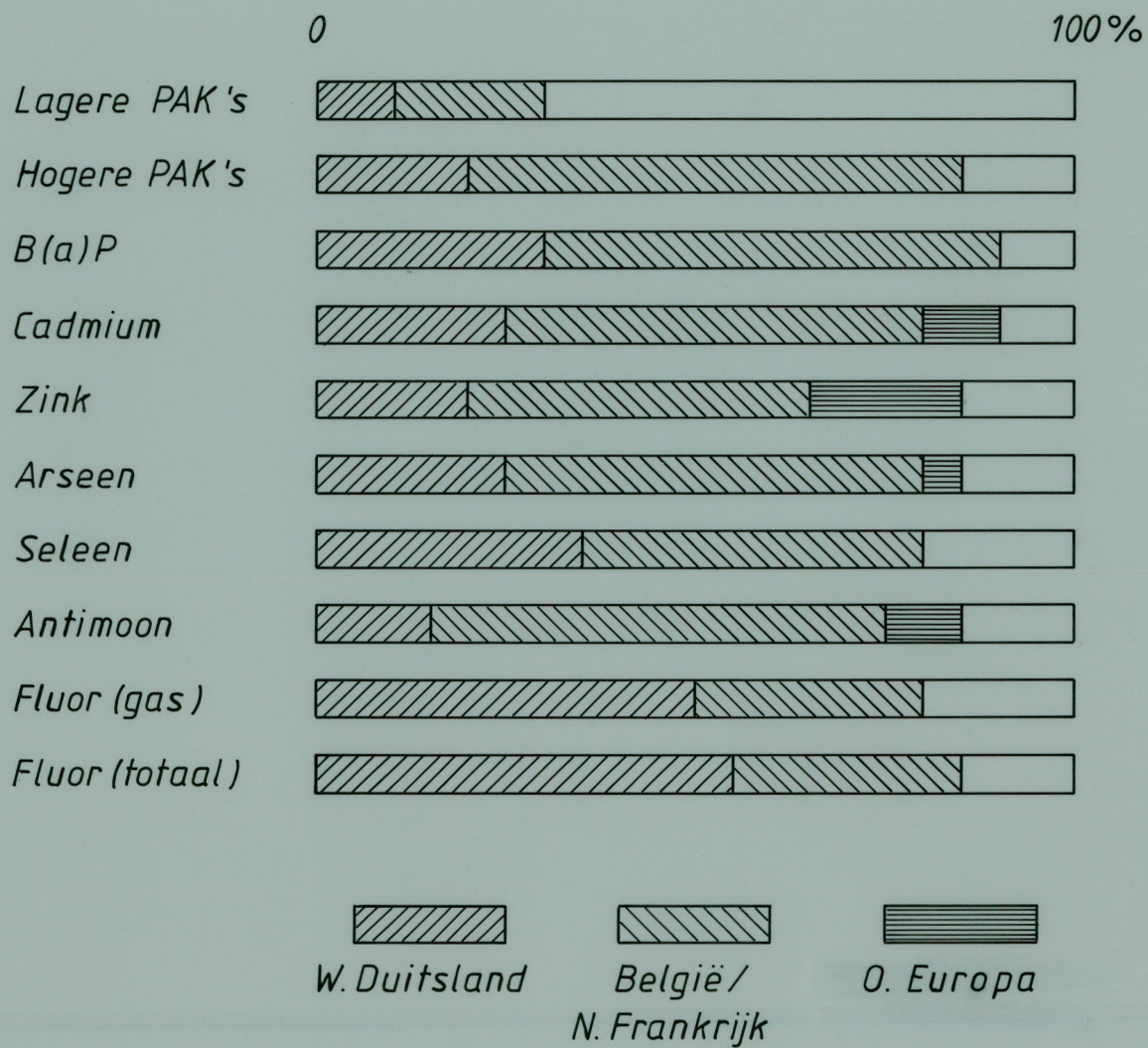
0

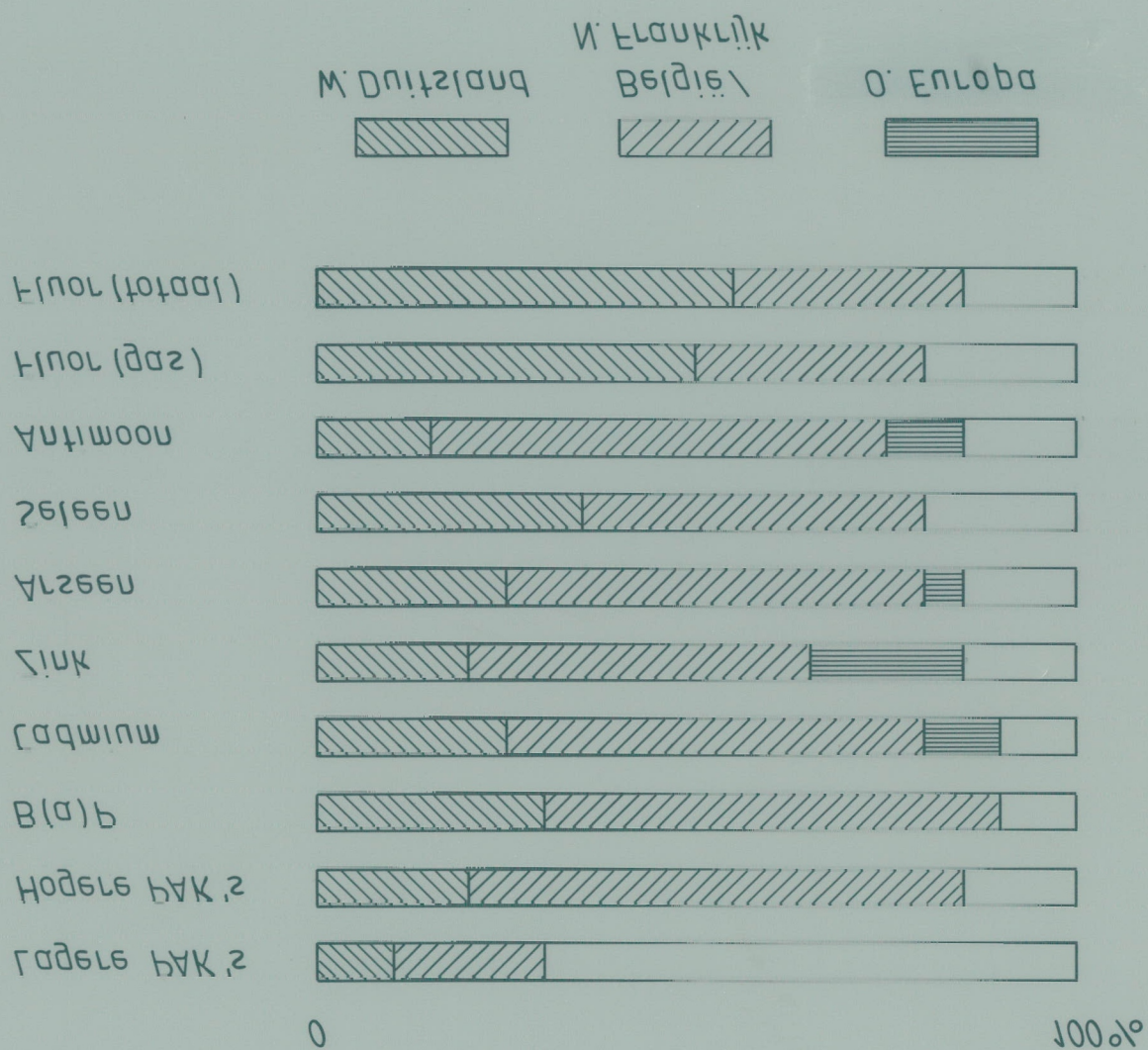






50%





20%