

# De betekenis van koolstof voor het fijnstofdossier

E.P. Weijers  
G.J. de Groot  
G.P.A. Kos  
S. Rocca  
B. Verheggen

December 2015  
ECN-15--X-146



## Verantwoording

Deze studie is uitgevoerd op verzoek van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM; DGMI Klimaat, Lucht en Geluid) als onderdeel van het lange-termijn onderzoeksproject *‘Toepassing innovatieve metingen ten behoeve van gezondheidsonderzoek, bronherkenning en klimaatonderzoek’* (2015). Het ECN-projectnummer was 5.3512.

“Hoewel de informatie in dit rapport afkomstig is van betrouwbare bronnen en de nodige zorgvuldigheid is betracht bij de totstandkoming daarvan kan ECN geen aansprakelijkheid aanvaarden jegens de gebruiker voor fouten, onnauwkeurigheden en/of omissies, ongeacht de oorzaak daarvan, en voor schade als gevolg daarvan. Gebruik van de informatie in het rapport en beslissingen van de gebruiker gebaseerd daarop zijn voor rekening en risico van de gebruiker. In geen enkel geval zijn ECN, zijn bestuurders, directeurs en/of medewerkers aansprakelijk ten aanzien van indirecte, immateriële of gevolgschade met inbegrip van gederfde winst of inkomsten en verlies van contracten of orders.”

# Inhoudsopgave

|                 |                                                        |           |
|-----------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>        | <b>Executive Summary</b>                               | <b>5</b>  |
| 1.1             | Introductie                                            | 5         |
| 1.2             | Hoe kun je fijnstof en koolstof meten?                 | 7         |
| 1.3             | Welke bronnen veroorzaken EC en OC in fijnstof?        | 11        |
| 1.4             | Is koolstof in de lucht schadelijk voor de gezondheid? | 12        |
| 1.5             | Hoe nu verder? Betekenis voor IenM?                    | 13        |
| <b>2</b>        | <b>Inleiding</b>                                       | <b>19</b> |
| <b>3</b>        | <b>Belangrijkste bronnen</b>                           | <b>20</b> |
| <b>4</b>        | <b>Aanwezigheid van koolstof in fijnstof</b>           | <b>22</b> |
| <b>5</b>        | <b>Toekomstperspectief</b>                             | <b>38</b> |
| <b>6</b>        | <b>Samenvattende conclusies</b>                        | <b>41</b> |
|                 | <b>Referenties</b>                                     | <b>43</b> |
| <b>Bijlagen</b> |                                                        |           |
| A.              | Chemical composition                                   | 47        |
| B.              | Health effects                                         | 58        |



# 1

## Executive Summary

### 1.1 Introductie

#### Wat is fijnstof?

Stof in de lucht bestaat uit deeltjes van verschillende groottes. De term 'fijnstof' wordt vaak gebruikt om deze deeltjes aan te duiden, maar ook wordt de afkorting  $PM_{10}$  gebruikt. Met  $PM_{10}$  worden deeltjes bedoeld met een afmeting kleiner dan  $10\text{ }\mu\text{m}$ . In  $PM_{10}$  onderscheiden we nog fijnere deeltjes, namelijk die, die kleiner zijn dan  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  ( $PM_{2,5}$ ). De Europese luchtkwaliteitsnormen voor  $PM_{10}$  en  $PM_{2,5}$  zijn vooral effectief voor het terugdringen van grotere deeltjes in de lucht.



**Figuur 1:** Afmeting van fijnstofdeeltjes ten opzichte van een haar en zandkorrels

Fijnstof heeft verschillende bronnen en daardoor ook verschillende bestanddelen. Het is een 'containerbegrip': bestanddelen zijn bijvoorbeeld zeezout, pollen, bodemstof, doorgaans grotere deeltjes in  $PM_{10}$  (en niet in  $PM_{2,5}$ ) en met een natuurlijke oorsprong. Er zitten ook deeltjes in die veroorzaakt zijn door menselijk handelen (verkeer, industrie, verwarming, etc.).

Bij het verbranden van brandstof ontstaan heel veel kleine koolstofdeeltjes. Een belangrijk bestanddeel in fijnstof is dan ook koolstof. Het zit vooral in PM<sub>2,5</sub> maar deeltjes kunnen ook veel kleiner zijn (met een diameter minder dan van 0,1 µm). Aangenomen wordt dat deze heel kleine deeltjes relevant zijn voor het optreden van gezondheidseffecten.

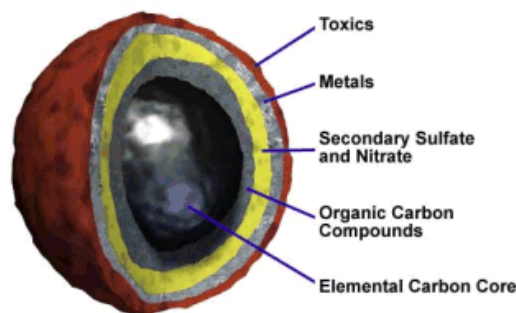
Door gebrek aan kennis over gezondheidseffecten, beperkingen in meetmethoden en het ontbreken van consensus, is er geen aparte norm voor dit 'bestanddeel' in het fijnstof.

#### Wat is koolstof?

Koolstof (symbool 'C') in fijnstof bestaat voor verreweg het grootste deel uit *elementair* en *organisch* koolstof, afgekort als OC en EC (eenheid: µg/m<sup>3</sup>). Het totaal aan koolstof wordt aangeduid met TC en is dus de som van EC en OC. Het koolstofhoudende bestanddeel is qua massa één van de belangrijkste in fijnstof. In steden kan het aandeel wel *veertig* procent bedragen.

In het kader van luchtverontreiniging wordt de combinatie van elementair koolstof en organisch koolstof wel aangeduid als 'roet'. Roet ontstaat bij een onvolledige verbranding van koolstofhoudende brandstoffen. Dit kunnen vaste brandstoffen zijn zoals hout of steenkool, of vloeibare brandstoffen zoals benzine en diesel. In mindere mate is er sprake van roetvorming bij aardgas. Zowel de industrie, transportsector als huishoudens veroorzaken roet. Bij de meeste huishoudens is de verwarming de grootste bron van roetvorming. Ook dieselmotoren produceren roet, dat bij gebruik bij voertuigen vaak wordt afgevangen met een roetfilter in het uitlaatsysteem.

Roet bestaat voornamelijk uit een kern van zeer fijn verdeelde zwartgekleurde koolstof. Door onvolledige verbranding hechten zich aan deze kern van elementair koolstof doorgaans andere stoffen: voorbeelden zijn organische koolstofverbindingen en metalen. Hieronder (**Figuur 2**) is dit schematisch weergegeven (zo netjes gerangschikt als in deze figuur is het in de praktijk overigens niet).



**Figuur 2:** Schematisch voorbeeld van een stofdeeltje met een koolstof kern en daarom heen andere componenten (uit: brochure Ultrafijn stof en gezondheid, RIVM, 2013)

Organische koolstofverbindingen (die tezamen het OC bestanddeel vormen) ontstaan doordat koolstof de eigenschap heeft makkelijk chemische verbindingen met zichzelf en talloze andere elementen aan te gaan (zoals H, O en N). Bijvoorbeeld, in verbinding met

waterstof vormt koolstof de polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs), een gevaarlijke en kankerverwekkende stof. Als naast het koolstof in EC en OC ook deze andere elementen worden meegerekend, komt er voor het totaal nog eens dertig procent bij. Het is goed te bedenken het EC en OC deel in fijnstof gewoonlijk aan elkaar vastzitten, en dat het met name het OC deel is dat verdacht wordt van negatieve effecten op de gezondheid.

Koolstof in fijnstof kan ook onderscheiden worden naar de bron van de emissie. Zoals gezegd, EC en een deel van het OC worden direct ('primair') in de atmosfeer gebracht als deeltjes door verbranding van brandstof. Een deel van OC wordt in de lucht gevormd uit gassen (zoals vluchtige organische stoffen; VOC) en heet secundair organisch koolstof (SOC).

Een tweede verdeling is die in 'fossiel' en 'modern' koolstof. Fossiel koolstof is afkomstig van het verbranden van de fossiele brandstoffen. Modern koolstof ontstaat door verbranding van recent gevormde brandstof zoals hout. Daarnaast is er hier een bijdrage van vegetatie; deze natuurlijke bijdrage (zonder verbranding) heet '*biogeen*'. Deze verdeling geldt alleen voor OC, EC kent geen natuurlijke bijdrage.

## 1.2 Hoe kun je fijnstof en koolstof meten?

### Methodes

Er zijn verschillende meettechnieken waarmee informatie verkregen wordt over hoeveelheid massa in de lucht, aantal deeltjes, deeltjesgrootte, samenstelling en oppervlakte van deeltjes. Voor EC en OC bestaat nog geen meetstandaard, maar hieraan wordt wel gewerkt binnen de Europese Unie. De Europese meetstandaard is al grotendeels gedefinieerd: een kwartsvezelfilter wordt 24 uur bemonsterd volgens de PM2.5-standaard. Van dit filter wordt een gedeelte verhit volgens een bepaald protocol, waarbij koolstof vrijkomt. Dit heet thermografie.

In Nederland worden twee protocollen gebruikt; het zogenaamde EUSAAR2 protocol voor analyses ten behoeve van klimaatonderzoek, en het NIOSH protocol, dat wordt toegepast bij de bepaling van de luchtkwaliteit. Het onderscheid tussen OC en EC gebeurt verschillend in de diverse methodes; daardoor verschillen ook de uitkomsten en dit geeft veel discussie. De som ( $TC=EC+OC$ ) vertoont betere overeenkomsten. Het zal nog wel even duren voordat in Europees verband afspraken zijn gemaakt over een gezamenlijk protocol. Voor routinemonitoring zijn deze methodes minder geschikt en bovendien duur vanwege het vele 'handwerk'.



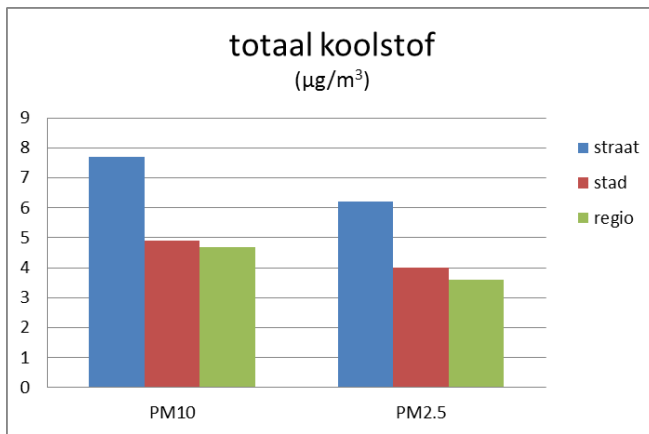
**Figuur 3:** PM<sub>2,5</sub> bemonsterd filter waaraan een roetanalyse is gedaan

Door het meten van koolstofisotopen in fijnstof kan het fossiel en modern koolstof onderscheiden worden. In het laatste geval is de aanwezigheid van isotopen namelijk gelijk aan die in de atmosfeer. Fossiel koolstof bezit geen onstabiele isotopen meer (door radioactief verval).

#### **Wat leren metingen in Nederland ons?**

In de atmosfeer is altijd fijnstof aanwezig, en dus ook koolstofhoudend fijnstof. In de afgelopen jaren is in het kader van BOP (Beleidsgericht Onderzoeksprogramma Fijn Stof; samenwerking tussen ECN, RIVM en TNO op verzoek van IenM) luchtstof verzameld op verschillende locaties en vervolgens geanalyseerd op de aanwezigheid van koolstof (TC, EC en OC). In de figuur hieronder zijn de gemiddelde resultaten voor TC op verschillende locaties in Nederland (in PM<sub>10</sub> en PM<sub>2,5</sub>) te zien.

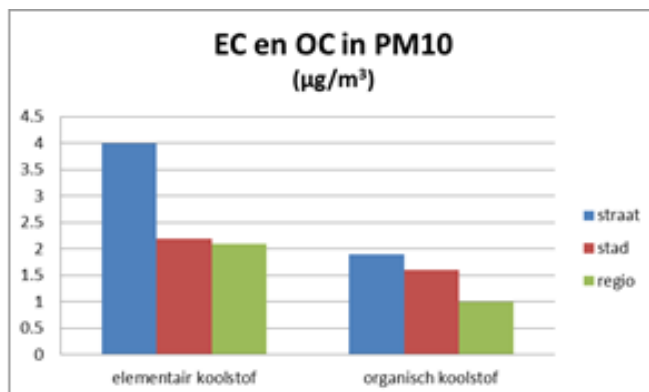




**Figuur 4:** Gemiddelde concentraties van totaal koolstof langs een straat, in een stad en op een achtergrond locatie in Nederland; periode: augustus 2007 –september 2008

Gemiddeld in een straat met veel verkeer bedraagt de hoeveelheid koolstof (in  $PM_{10}$ ) 7 à 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dit is beduidend hoger dan elders in de stad: in de ‘stedelijke achtergrond’ of in de regio buiten de stad liggen de niveaus in de orde van 4 à 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Kennelijk is verkeer een belangrijke bron van koolstof.

Een tweede voorbeeld betreft elementair en organisch koolstof in  $PM_{10}$ . Het blijkt dat EC langs een drukke staat de bijdrage van EC twee keer hoger dan OC. Op andere locaties is dit anderhalf tot twee keer.

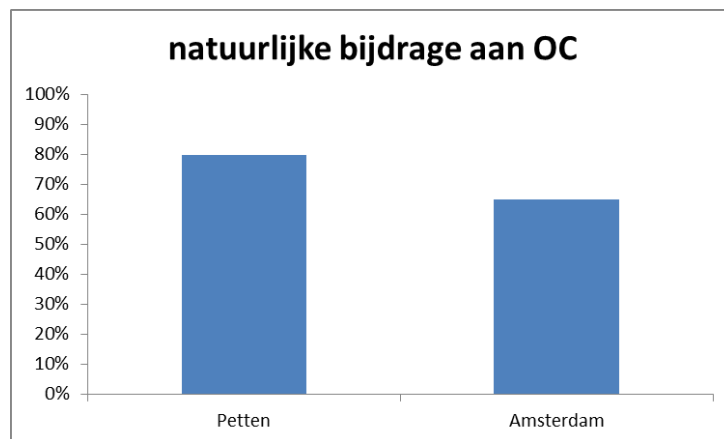


**Figuur 5:** Elementair en organisch koolstofconcentratie in  $PM_{10}$  op straat, in een stad en in de regio, 2007-2008

De aanwezigheid van koolstof in fijnstof is niet altijd te beïnvloeden door nationaal beleid. Dat geldt met name voor wat aan komt waaien vanuit het buitenland. Gewoonlijk worden de meetwaarden in de regio als maatgevend beschouwd voor deze bijdrage. In bovenstaande figuren zien we dat dit wel de helft kan zijn. Alleen door internationaal beleid en samenwerking kan deze bijdrage naar beneden gebracht worden.

Ook de natuurlijke bijdrage, althans het deel afkomstig van vegetatie, is niet door beleid te veranderen. Een voorbeeld van de al genoemde natuurlijke bijdrage aan OC is te zien in onderstaande **Figuur 6** (Dusek et al., 2009). Gemiddeld ligt deze bijdrage tussen de 60

(stad) en 80% (regio). Dit betekent dat grofweg de *helft* van het OC in een straat (zie **Figuur 5**) niet beïnvloedbaar zou zijn.



**Figuur 6:** Bijdrage van natuurlijke bronnen aan organisch koolstof in Nederland

**Samengevat:** de aanwezigheid van koolstofverbindingen in fijnstof is vooral hoog langs de weg. Concentraties variëren tussen in de meer afgelegen gebieden tot ca.  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  op de meest belaste locaties in steden. Piekwaardes kunnen nog veel hoger zijn (1 à  $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) maar kennen wel een veel kortere duur (in de orde van enkele uren). De laagste waarden zijn te vinden op landelijke stations; hiervan is een flink deel afkomstig uit het buitenland of is van natuurlijke oorsprong.

Er worden in Nederland geen EC- en OC-metingen verricht op routinebasis zoals dat wel het geval is voor  $\text{PM}_{10}$  en  $\text{PM}_{2.5}$ . Campagnegewijs gebeurt dat wel, door instituten als ECN en IRAS voor specifieke studies, en in Europese projecten.

#### Metingen in het buitenland

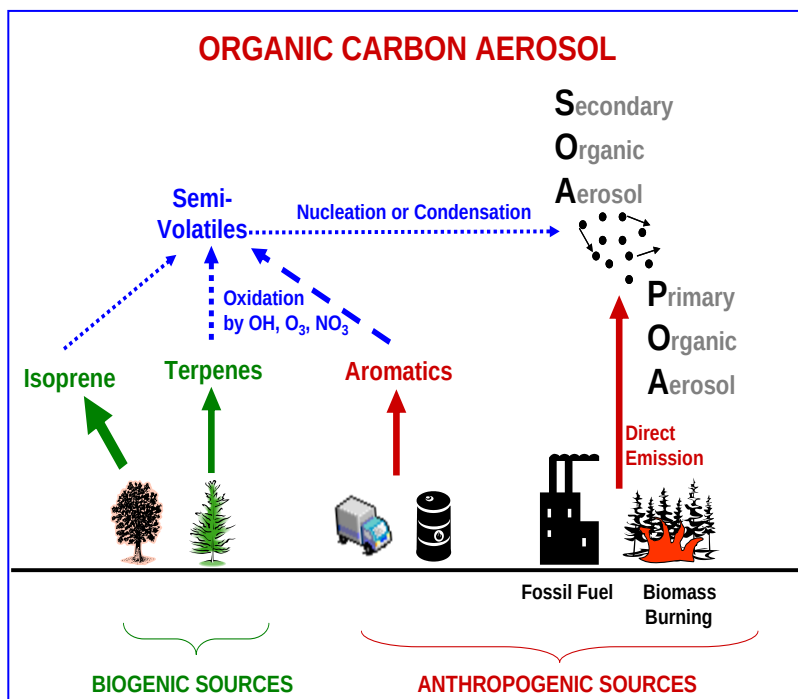
Gedurende de laatste jaren zijn op incidentele basis meetcampagnes uitgevoerd in Europa voor de bepaling van elementair en organisch koolstof (voorbeelden: EUCAARI, MEGAPOLI, EMEP en JRC). Het gaat dan om concentratiemetingen in combinatie met specifieke tracers voor bepaalde bronnen. Voorbeelden van tracers zijn levoglucosan (houtverbranding) en cellulose (primair biologisch materiaal). Het ad hoc karakter van dergelijk onderzoek heeft tot gevolg dat de kennis beperkt is, en daardoor ook de kennis over de risico's voor de gezondheid. In het kader van het Europese project Joint Air Quality Initiative (JOAQUIN) zijn in april 2013 voor het eerst systematische metingen van start gegaan in Nederland (Amsterdam), Vlaanderen (Antwerpen) en Engeland (Londen en Leicester). Deze metingen zijn door ECN gecontroleerd op juistheid.



## 1.3 Welke bronnen veroorzaken EC en OC in fijnstof?

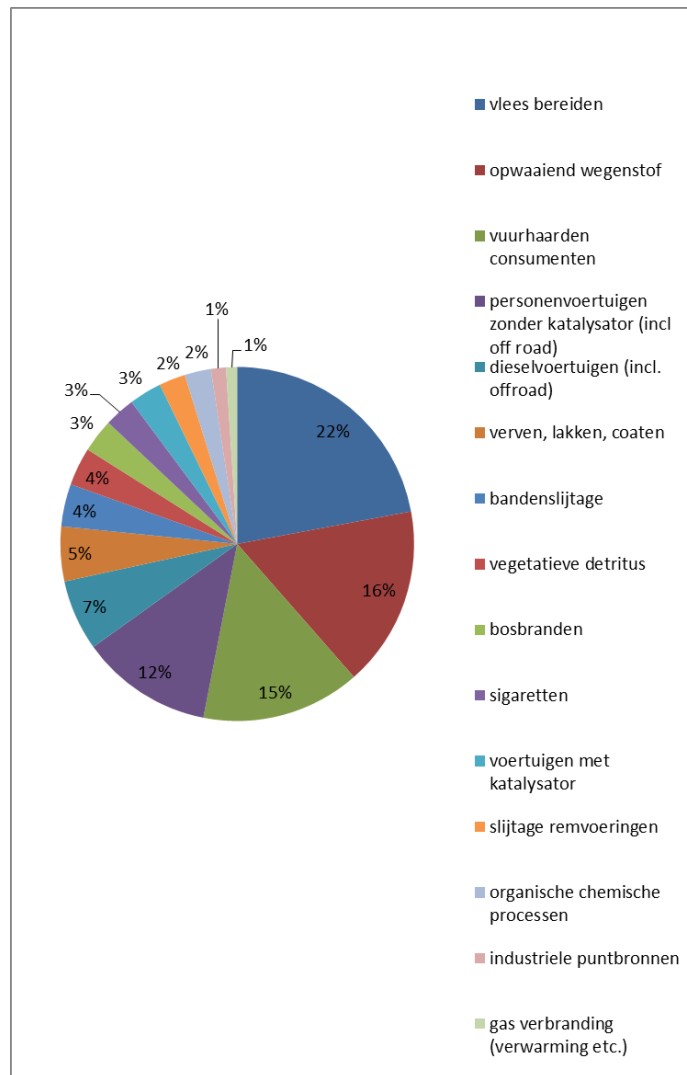
Er is een groot aantal bronnen en activiteiten die bijdragen aan de aanwezigheid van koolstof in de lucht. De grootste bronnen zijn al benoemd: maar er zijn er meer. Ze dragen bij door verbranding van fossiele brandstoffen en biomassa voor vervoer, verwarming en elektriciteit, en door activiteiten in de industrie. Er is ook de secundaire bijdrage die ontstaat na reacties tussen gassen in de atmosfeer al dan niet onder invloed van zonlicht. Deze wordt in het algemeen als bedreigend voor de gezondheid beschouwd. De natuurlijke emissies van OC kennen een grote mate van onzekerheid en over gerelateerde gezondheidseffecten is niets bekend.

Voor een schematisch overzicht zie **Figuur 7** hieronder, hier zijn alleen de bekende bronnen getoond. Het is niet eenvoudig om te bepalen welke van deze bronnen nu meer of minder bijdragen.



**Figuur 7:** Emissiebronnen van organisch koolstof en chemische productie in de atmosfeer (<http://www.vsp.ucar.edu/about/stories/ColetteHeald.html>)

Door meer in detail te kijken, zijn meer bronnen te onderscheiden. In de jaren '90 zijn er enkele Amerikaanse studies gepubliceerd waarin grote en kleine bronnen zijn geïdentificeerd in de VS. Het resultaat is te zien in onderstaande figuur. In volgorde van grootte: bereiden van voedsel (vlees) is een belangrijke bron binnenshuis, opwaaiend stof, houtkachels, voertuigen (diesel en benzine), schilderwerkzaamheden, bandenslijtage, biologisch materiaal, bosbranden en sigaretten. Het gebruik van gas voor haard en fornuis draagt relatief heel weinig bij.



**Figuur 8:** Bronnen van organisch en elementair koolstof (uit: Schauer, 1996)

## 1.4 Is koolstof in de lucht schadelijk voor de gezondheid?

Blootstelling aan fijnstof in de buitenlucht vindt sinds mensenheugenis plaats. In de loop der jaren (eeuwen) is de samenstelling van fijnstof en de concentraties veranderd door menselijk handelen. Dat kan positief zijn: zo zijn de niveaus de afgelopen 20 jaar afgenomen onder invloed van maatregelen die de uitstoot van voorname bronnen hebben teruggebracht. Maar ook negatief: stof gerelateerd aan verbrandingsprocessen wordt in verband gebracht met negatieve effecten op de gezondheid.

Bij inademing van stof komt een deel in de longen terecht. Een klein deel wordt weer uitgeademd. In vergelijking met grotere stofdeeltjes, worden kleine stofdeeltjes minder snel opgeruimd door het lichaam en kunnen zich langere tijd in de longen bevinden. Hele kleine deeltjes kunnen via de longen zelfs in de bloedbaan doordringen en zo

andere organen bereiken. Hierdoor wordt er vanuit gegaan dat een langdurige blootstelling kan leiden tot chronische effecten. Daarbij zijn ook effecten denkbaar op andere plekken in het lichaam dan in de longen (bijvoorbeeld hart, zenuwstelsel). Dat de huidige hoeveelheden fijnstof in de buitenlucht tot effecten leiden, lijkt wel zeker. Zelfs bij geringe hoeveelheden treden al effecten. Het bewijs hiervoor is afgeleid uit allerlei studies met vrijwilligers, proefdieren en bevolkingsonderzoek met lage concentraties. Welke effecten het zijn, in welke mate deze optreden, en welke eigenschappen van het fijnstof nu de problemen veroorzaken, wordt wereldwijd onderzocht. Dit is dan vooral toxicologisch onderzoek onder goed gespecificeerde condities. Bevolkingsonderzoek is door het ontbreken van (langdurige) meetgegevens van het fijnstof in de buitenlucht vaak niet goed mogelijk.

De relatie tussen de bestanddelen in het fijnstof, zoals elementair en organisch koolstof, en gezondheidseffecten is relatief weinig onderzocht vergeleken met parameters als  $PM_{10}$  en  $PM_{2.5}$ , en ultrafines. De gevonden literatuur is dan ook relatief beperkt maar verband wordt vooral gelegd met een deel van de organische koolstofverbindingen. Het onderzoek is tot nu toe onvoldoende om de toxiciteit van primair en secundair organisch aerosol van elkaar te onderscheiden.

Het is niet bekend hoeveel fijnstof en dus hoeveel roet en OC men per dag inademt. Wel is bekend dat er niet op iedere plek evenveel stof aanwezig is. Naast de achtergrondconcentratie is in een drukke straat met veel verkeer de hoeveelheid EC ('roet') en OC verhoogd. Als er een relatie bestaat met gezondheidseffecten, dan is risico op die plekken dus hoger.

Specifiek bronnenonderzoek heeft geleid tot de volgende conclusie: "A variety of air pollution sources have been associated with different types of health effects. Most of the evidence accumulated so far reveals adverse effects on health due to *carbonaceous* material from traffic". Andere activiteiten die met een redelijke mate van zekerheid zijn aangetoond: verbranden van kolen en olie (elektriciteitscentrales, scheepvaart), metaal industrie, verbranden van biomassa, én woestijnstof. Associaties zijn gevonden met een toename aan ziekenhuisopnames en sterfte bij kwetsbare groepen.

## 1.5 Hoe nu verder? Betekenis voor IenM?

De belangrijkste oorzaak van het koolstof in de lucht is de verbranding van fossiele brandstof, en dan vooral kolen en olie. De belangrijkste bronnen zijn voertuigen en industrie, en (grootschalige) verwarming. Binnenshuis zijn houtkachels en het klaarmaken van eten (bereiding vlees) bronnen waarbij blootstelling snel kan optreden. Een natuurlijke bron is vegetatie. Uit epidemiologisch onderzoek blijkt dat, van alle bestanddelen in fijnstof, juist (een deel van de) koolstofhoudende verbindingen gezondheidsschade kunnen veroorzaken. Dit kan zich uiten in bloeddrukverhoging, hartritmestoornissen en hartinfarcten, en een toename van longziekten zoals astma en COPD, en op de lange termijn eerder overlijden.

In een roetdeeltje is het vooral de aangehechte organische fractie (OC) dat verantwoordelijk wordt gehouden. Elementair koolstof (de zwarte kern van het deeltje) is minder verdacht. Gerenommeerde instanties als de Wereldgezondheidsorganisatie (WHO) en het Health Effects Institute (HEI) stellen dat er onvoldoende kennis is om te duiden welke bestanddelen of eigenschappen het gevaarlijkst zijn, laat staan om te adviseren over veilige concentraties.

- *Nu lijkt m.b.t. roetdeeltjes de combinatie samenstelling en deeltjesgrootte het meest van belang. Aannemelijk is hoe kleiner, hoe meer ze kunnen doordringen in het lichaam, en schade kunnen aanrichten. Een deel van de roetdeeltjes zit in de zgn. 'ultrafijne' fractie maar welke samenstelling daarbij hoort, is onduidelijk. Het advies is hier meer aandacht te besteden: een beter begrip van deze combinatie (samenstelling-grootte) leidt tot inzicht welke deeltjes, welke samenstelling, én daardoor ook welke bron in het bijzonder het meest gevaarlijk is<sup>1</sup>. En indien bron(nen) beter bekend is (zijn), kunnen doelgerichte maatregelen door beleid genomen worden. Een tweede argument is de intentie van het ministerie ('Modernisering Milieubeleid', 2014) te willen pleiten voor een realistische aanscherping van de bestaande norm. Een verbeterd inzicht in bovenstaande zal een sterkere onderbouwing geven voor deze aanscherping met daarin opgenomen een metriek (naast de bestaande PM10 en PM2.5) die beter geassocieerd is met de optredende gezondheidseffecten.*

Onderzoek laat zien dat verkeer een relatief grote bijdrage levert aan de emissies van de koolstofhoudende componenten en daardoor ook aan de negatieve effecten op de gezondheid. Bronbeleid geschiedt door het terugdringen van die emissies door het opleggen van EURO-eisen.

- *'Dieselgate' heeft laten zien dat de door de autofabrikanten aangegeven emissies niet kloppen in werkelijkheid. Al langer was duidelijk dat er een discrepantie bestaat tussen datgene dat geconstateerd wordt op rollenbanken en de feitelijke emissies op de weg. Ook is bekend dat roetfilters en katalysatoren minder goed werken of soms bewust uitgezet worden vanwege kosten. Gepleit wordt daarom voor het opzetten van een 'real-world' emissie meet- en modelsysteem dat actuele emissies van voertuigen langs de weg kan vaststellen en de grootste vervuilers kan 'detecteren'. Een dergelijk systeem heeft ook het voordeel dat de totale emissie van een voertuig wordt gemeten, d.w.z. inclusief deeltjes afkomstig van slijtageprocessen. Op EU-niveau moet het bronbeleid t.a.v. de fabrikanten strenger worden om bij de uitstoot van auto's de gewenste effecten te bereiken.*

In verhouding tot andere bestanddelen in fijnstof is specifieke EC en OC-data maar beperkt beschikbaar. Zo bestaan er bijvoorbeeld geen meetgegevens waaruit trends kunnen worden bepaald. Aannemelijk is dat elementair koolstof in de afgelopen twee decennia is gedaald door het terugbrengen van de uitlaatemissies. OC komt voor een aanzienlijk deel uit diezelfde uitlaat. In welke mate het terugbrengen van emissies leidt tot een afname in concentraties is onduidelijk. Ook de vraag of reductiemaatregelen in gelijke mate uitwerken op EC en OC is niet beantwoord.

<sup>1</sup> In dit verband wordt gewezen op het implementeren van een nieuwe monitoring van luchtkwaliteit waarin op zorgvuldig gekozen stations gezondheidsonderzoek wordt gefaciliteerd en gecombineerd met andere functionaliteiten als sensormetingen, modellering en bevolkingsonderzoek (zgn. 'supersites').

In het kader van de gezondheidsproblematiek en de rol die koolstofhoudende componenten hierin spelen is het van belang te weten of de concentraties EC en OC afnemen. Ook hiervoor zijn langdurige meetreeksen nodig. Het RIVM meet op Cabauw OC sinds 2011 maar dit is nog te kort voor het bepalen van trends.

- *Het meten van luchtkwaliteit, en dan vooral die componenten die gerelateerd worden aan gezondheidseffecten, is van belang voor het vaststellen of internationaal, nationaal en lokaal beleid t.a.v. het terugdringen van verkeersemissies ook daadwerkelijk werkt. Hiervoor zijn (lange) tijdreeksen nodig voor bijvoorbeeld parameters als EC, OC, en ultrafines. Dergelijke meerjarige gegevens zijn ook gewenst voor epidemiologisch gezondheidsonderzoek. De monitoring van deze specifieke componenten vindt nu zeer beperkt plaats in Nederland. Geadviseerd wordt daarom dit minimaal in stand te houden dan wel uit te breiden op plaatsen waar het relevant is (zoals in steden).*

Blootstelling aan verkeersemissies is substantieel bij mensen die beroepsmatig veel op de weg zitten (zoals taxi- en vrachtwagenchauffeurs). Uit Engels onderzoek blijkt de blootstelling in voertuigen (personenvoertuigen, bussen) het hoogst is van alle verkeersdeelnemers. Dat de gezondheidsrisico's voor deze beroepsgroepen groot zijn, is onlangs aangegeven in een rapport van de Gezondheidsraad. Uit ECN-onderzoek<sup>2</sup> blijkt dat de concentraties aan ongezonde lucht in een voertuig inderdaad hoog oplopen, tot waarden die op de weg direct achter voertuigen gemeten worden. De filters die in voertuigen standaard worden ingebouwd zijn niet van voldoende kwaliteit om veel van de kleine deeltjes (met daarop veel koolstof) tegen te houden. Bovendien dienen deze regelmatig vervangen te worden wat lang niet altijd gebeurt. Gassen als NO<sub>2</sub> en die van organische oorsprong (CO) worden in het geheel *niet* tegengehouden door deze filters. Om dit te ondervangen geeft de staat Californië het advies om de "recirculatiestand" regelmatig aan te zetten (bijv. tijdens files zodat er geen lucht van buiten meer naar binnen gaat. Dit kan echter alleen voor korte periodes (ca. 15 min) door opeenhoping van CO<sub>2</sub> en vocht in het voertuig.

- *Terugdringen van de blootstelling aan ongezonde lucht (waaronder dus de roetdeeltjes) binnen een voertuig verdient meer aandacht vanuit de overheid. Ingezet zou moeten worden op het installeren van verbeterde luchtfilters in voertuigen in combinatie met voorlichting over tijdige vervanging filters, niet te dicht achter elkaar staan in files, gebruik recirculatiestand, etc. De informatie over dit onderwerp en wat er aan te doen is, zou breder "geventileerd" moeten worden vooral onder die groepen die veel rijden zoals buschauffeurs en vrachtwagenbestuurders.*

Aanzienlijke blootstelling aan verkeersemissies vindt ook plaats nabij drukke verkeerswegen. Kwetsbare groepen in deze zijn jonge kinderen (scholen) en ouderen (bejaardenhuizen). Hier geldt min of meer hetzelfde als voor voertuigen. Het dichthouden van ramen verlaagt de blootstelling maar kan alleen voor korte duur. Het aanbrengen van goede ventilatioorosters is daarom een zinnige maatregel. Onderzoek hiernaar is gedaan in het JOAQUIN project (EU-Interreg) waaruit bleek dat de kwaliteit tussen roosters sterk verschilt. Ook deze dienen regelmatig vervangen te worden, iets

<sup>2</sup> Dit wordt uitgebracht in 2016.

wat echter niet altijd gebeurt. Daarnaast speelt de plek waar het filter geplaatst wordt een rol, d.w.z. bij voorkeur niet aan de wegzijde.

- *Het aanbrengen van ventilatieroosters in woningen voor het terugdringen van de blootstelling aan verkeersemissies van roet is een zinnige maatregel langs wegen waar (kwetsbare) groepen langdurig verblijven. De kwaliteit van de roosters verschilt nogal en is voor leken nauwelijks of niet te beoordelen. Een kwaliteitsverbetering hiervan is nodig. Ook moeten bewoners meer kennis hebben over het gebruik van dergelijke roosters (schoonmaken, vervanging).*

Meest belangrijke antropogene bron (na verkeer) is het verbranden van brandstoffen (fossiel, biomassa) voor elektriciteit en warmtevoorziening. Warmteproductie veroorzaakt de meeste emissie, deze ligt ruim boven de emissie van PM<sub>10</sub> in elektriciteitscentrales. Bij het gebruik van biomassa voor elektriciteitsproductie is i.h.a. sprake van (al aanwezige) geavanceerde emissiereductie-technologie zodat er per saldo weinig verandert. Studies laten zien dat vooral houtkachels (en middelgrote installaties voor industriële doeleinden) relatief veel emitteren aan fijnstof (en dan vooral organisch koolstof). Deze relatief hoge emissie staat niet in verhouding tot de geleverde warmteproductie. De reden van de hoge emissie bij deze vuurhaarden is het geheel ontbreken van reductietechnologie en de niet-optimale verbrandingscondities.

- *Het gebruik van houtkachels leidt tot relatief hoge fijnstofemissies (waaronder veel van de ‘verdachte’ organisch koolstof) en hinder voor omwonenden. Deze nadelige effecten vragen om een ‘regulerende’ aanpak vanuit de nationale overheid. Lokale overheden kunnen met de bestaande regelgeving niet doeltreffend optreden. Verbetering is te verkrijgen door bewustwording en voorlichting over stookgedrag, aanbevelingen hoe houtkachels te gebruiken, strengere emissie-eisen aan nieuwe kachels, aanbrengen van filters in de schoorsteen en zo mogelijk een versnelde uitfasering oude kachels (eventueel via een ‘sloopregeling’). Het onlangs opgerichte ‘Kennissplatform Houtstook’ (voorlopige titel) biedt uitzicht op het ontwerpen van een handelingsperspectief voor gemeentes. Geconstateerd (december 2015) wordt wel dat dit traag verloopt.*

*Een ander punt van aandacht is dat door stimuleringsmaatregelen van de overheid (nieuw subsidiebeleid voor 2016<sup>3</sup>) het aandeel fijnstof dat door verbranding van biomassa (in biomassa ketels en palletkachels) ontstaat verder kan toenemen.*

Naast bovengenoemde bronnen blijkt de scheepvaart naar verhouding veel bij te dragen aan fijnstof in de lucht. De schatting is dat in Nederland ca. 20% van het PM<sub>10</sub> in de lucht afkomstig is van scheepvaart (zee, binnenvaart, pleziervaart). Door de gebruikte ‘gedateerde’ verbrandingsmotoren zullen deze emissies naar verhouding veel koolstofhoudende bestanddelen bevatten (in de vorm van EC en OC zijn). Het belang van scheepvaartemissies is relatief groter geworden daar inmiddels al veel is (en wordt) gedaan aan vervoeremissies op land.

- *In vergelijking met andere bronnen op het land is er voor de scheepvaart in brede zin nog wel een ‘slag te maken’. Motoren, verbrandingscondities en gebruikte reductietechnologieën lopen verhoudingsgewijs achter qua stand der techniek. Met*

<sup>3</sup> <https://www.rijksoverheid.nl/documenten/kamerstukken/2015/10/09/kamerbrief-nationale-energieverkenning-2015>; <http://www.rvo.nl/subsidies-regelingen/investeringsubsidie-duurzame-energie-isde>





















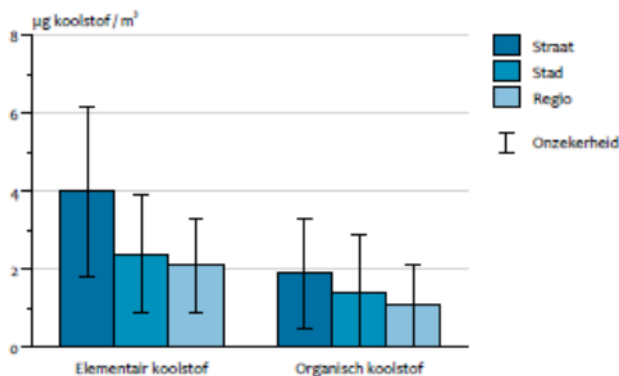
in Nederland varieert tussen 50 [=17(recent)+33 (oud)] en 75% [=42 +33]. Het is dit deel dat vooral correleert met EC (of BC).

De TCM concentraties gevonden in het BOP programma bedroegen gemiddeld 5.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  voor  $\text{PM}_{10}$  en 4.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  voor  $\text{PM}_{2.5}$ . Met bovengenoemde percentages wordt het antropogene deel geschat op maximaal 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{10}$ ) en 3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ).

### Bijdrage wegverkeer

Afgezien van het (niet-beïnvloedbare) biogene aandeel, zijn voertuigemissies de belangrijkste bron van OC. **Figuur 10** liet al de gemeten concentratieverschillen voor TCM zien op de regio-, stad- en straatlocaties. Hieruit bleek dat de stadsachtergrondconcentraties van TCM niet significant hoger zijn dan op de locaties in de regio. Gaande van de stad naar de straat is er wel een significante (geheel antropogene) toename van ruwweg 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{10}$ ) en 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ). Emissies van stadsverkeer zijn hiervoor verantwoordelijk. Omdat er nog andere antropogene bronnen in de stad zijn is dit een ondergrens. Het aandeel TCM neemt vooral toe als gevolg van hogere concentraties elementair koolstof, de direct uitgestoten deeltjes afkomstig uit de uitlaat van voertuigen.

Dit BOP resultaat bevestigde eerder onderzoek in het Rijnmondgebied. Hier is met metingen en modellen de extra bijdrage van elementair koolstof en organisch koolstof aan de fijnstofconcentraties in stad en straat geschat (Keuken en ten Brink, 2009; ten Brink et al., 2009). Ook hier is alleen tussen stad en straat een significante toename van de TCM-bijdrage aan  $\text{PM}_{10}$  en  $\text{PM}_{2.5}$  gemeten (zie figuur beneden). De lichte toename tussen regio en stad is in ongeveer gelijke mate het gevolg van een toename in EC- en OC-concentraties. De toename tussen stad en straat lijkt vooral het gevolg van een toename van EC.



**Figuur 11:** Elementair – en organisch koolstofconcentratie ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in  $\text{PM}_{10}$  op straat-, stads- en regiolocaties in Nederland, 2007-2008 (ten Brink et al., 2009)

De bijdrage van EC en OC emissies door wegverkeer in de stad aan de grootschalige  $\text{PM}_{2.5}$  en  $\text{PM}_{10}$  concentraties (gaande van de regionale achtergrond naar de stadsachtergrond) is ongeveer 0.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Het potentieel om fijnstof in de stad grootschalig te reduceren door het beperken van verkeersemissies van EC en OC is dus beperkt. Als al het wegverkeer geheel zou worden stopgezet in een groot gebied zou de

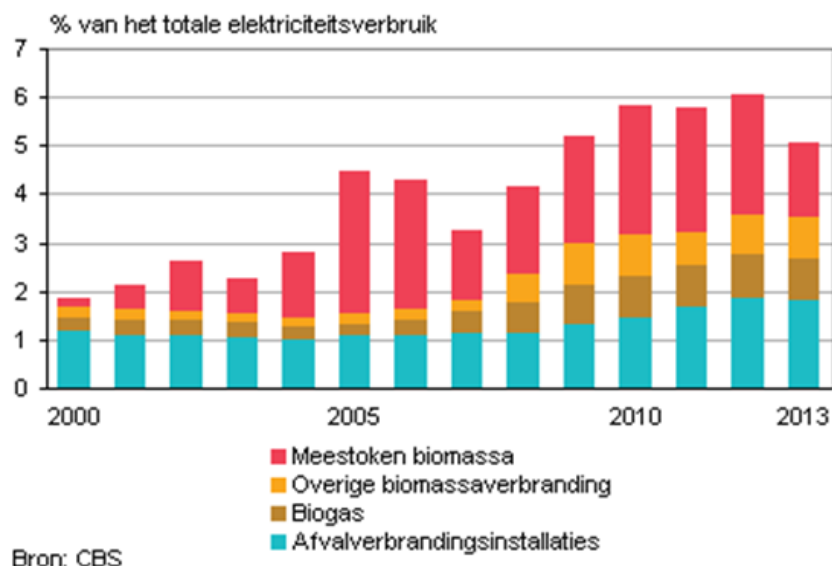
PM<sub>2.5</sub> concentratie door de vermindering van uitlaatemissies alleen tot 5 procent kunnen dalen op jaarbasis. Het effect van zo'n hypothetische maatregel op de fijnstofconcentratie is echter waarschijnlijk veel groter, omdat ook andere verkeersbijdrages verminderen. Het gaat hierbij om de bijdrage door slijtage van banden, remmen en wegdek en de bijdrage door opwervend stof langs straten. Het is niet mogelijk al deze bijdrages te kwantificeren. Een verdubbeling van het reductiepercentage naar 10% voor PM<sub>2.5</sub> lijkt plausibel.

Op de straatlocatie Bentinckplein in Rotterdam bleek de EC concentratie gemiddeld 4 µg/m<sup>3</sup>. De OC concentratie was ongeveer de helft daarvan. Verkeer is de bron van EC op straatniveau, omdat duidelijke verkeerspieken zijn waargenomen. OC concentraties in de straat waren niet significant verhoogd ten opzichte van daarbuiten. Ook was de toename van de OC concentratie in de stad ten opzichte van de regio niet significant. Dit betekent dat de achtergrondbijdrage aan OC de concentraties in stad en straat domineren. Reductiemaatregelen in stad en straat hebben dus vooral effect hebben op EC.

De bijdragen van andere antropogene bronnen in het Rijnmondgebied, zoals industrie en raffinaderijen, biomassa, luchtverkeer en scheepvaart aan de grootschalige EC- en OC-concentraties in de stad komen niet significant uit de (BOP-)metingen naar voren (Keuken en ten Brink, 2009). Deze bijdrages maken dus deel uit van de stadsachtergrond en zijn daarom niet kwantificeerbaar. Om toch iets over deze bronnen te kunnen zeggen is vooral naar de bijbehorende emissies gekeken (zie hieronder).

#### **Bijdrage gebruik biomassa**

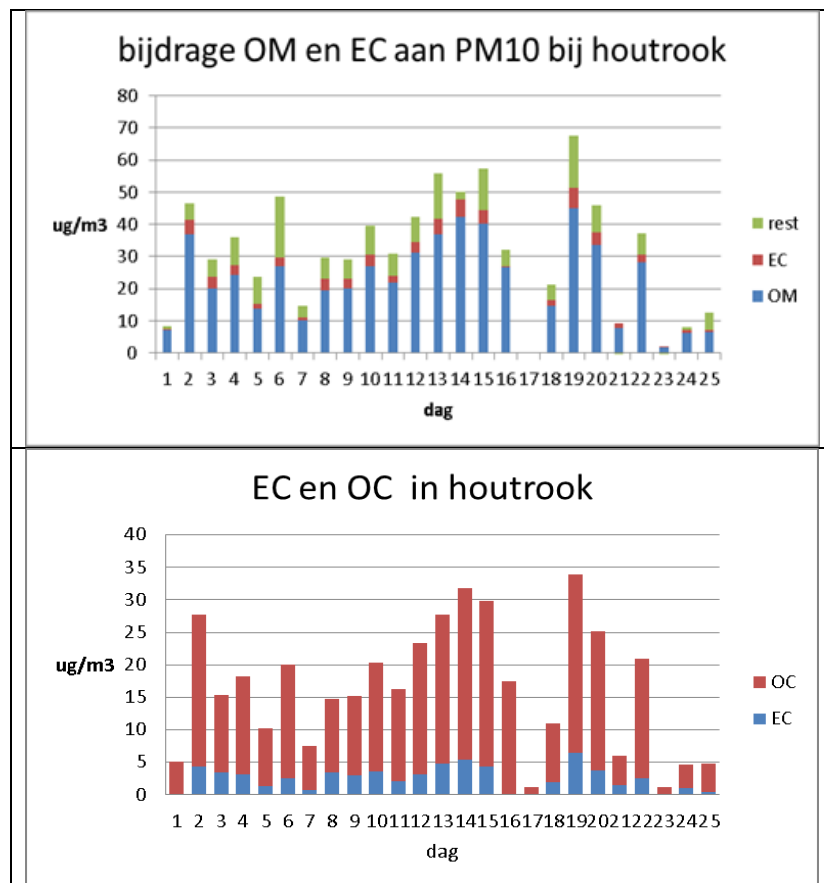
De totale bijdrage van biomassa aan de elektriciteitsproductie is in 2013 geschat op ca. 5%. Het gebruik van biomassa voor het opwekken van energie en verwarming gebeurt op verschillende manieren (**Figuur 12**). De grootste inzet vindt plaats bij de meestook door elektriciteitscentrales en afvalverbrandingsinstallaties.



**Figuur 12:** Gebruik biomassa bij voor productie van elektriciteit (CBS, 2009)

Bij de verbranding van vaste en vloeibare biomassa komen gassen en fijnstofdeeltjes vrij. Deze emissies hangen o.a. af van de soort biomassa, toegepaste reductietechnologie en de mate van (onvolledige) verbranding en zijn niet precies te kwantificeren. Wel is aan de hand van enkele Nederlandse studies (Boersma et al., 2009; de Wilde et al., 2006) en een aanvullende eigen berekening een inschatting te maken welke activiteiten het meest bijdragen aan fijnstof (en aan OC) en waar dus winst te behalen valt. De resultaten van deze studies wijzen ruwweg in dezelfde richting en worden hieronder samengevat.

Het is belangrijk vast te stellen dat fijnstof afkomstig van biomassa verbranding (ongefilterd) voor 75-80% uit koolstofdeeltjes bestaat (**Figuur 13** (boven)). Daarvan is 80-90% organisch koolstof en voor een relatief gering deel elementair koolstof (**Figuur 13** (onder)). Daarnaast is er een deel (semi-)vluchtige componenten (niet methaan-VOC, kortweg NMVOC). NMVOC maakt deel uit van OC, in het voorbeeld hier is het meegenomen in OM. Omdat dit deel vluchtig is, is het deels wel en deels niet in OC meegenomen, al naar gelang de monsternamprocedure (en die verschilt weer van onderzoek tot onderzoek). De rest (20-25%) bestaat voornamelijk uit anorganisch materiaal (zouten) (Meyer et al., 2008). De verhouding tussen EC+OC enerzijds en de rest anderzijds wordt vooral bepaald door de mate van verbranding. Bij een goede verbranding wordt de bijdrage van EC+OC en NMVOC lager.



**Figuur 13:** Bijdrage koolstof aan PM<sub>10</sub> bij houtverbranding (boven) en EC en OC aandeel (onder)

Emissie van OC bij verbranding van biomassa (o.a. bij gebruik van houtkachels) wordt nog wel eens onderschat. Behalve het direct af te filteren fijnstof – voornamelijk bestaande uit EC+OC - is een flink deel half-vluchtig en condenseerbaar OC dat alleen afgevangen wordt door de pluim sterk af te koelen (bijvoorbeeld door verdunning met gefilterde koele lucht). Het blijkt dat bij deze monsternamemethode meer luchtstof afgevangen wordt dan bij monsternamen in het nog hete rookgas (Nussbaumer et al. , 1990) : 900 mg/MJ t.o.v. 150 mg/MJ. De verhoging van de waarde (factor 6!) komt geheel door OC, wat meteen aangeeft dat het grootste deel van emissies bij biomassaverbranding uit OC bestaat. Buiten OC kan er ook nog SOA gevormd worden door interactie van het OC met de buitenlucht. Dit deel zou eigenlijk nog toegevoegd moeten worden maar is nogal afhankelijk van heersende meteorologische omstandigheden en dus variabel per gelijke hoeveelheid OC.

De Wilde et al. (2006) geeft een overzicht van de biomassa-emissies in Nederland door industrie, centrales en particuliere kachels (niet de transport sector). In onderstaande tabel is dit samengevat:

**Tabel 1:** Overzicht emissies van biomassa (de Wilde et al., 2006)

|          |               | g/GJ | g/MJ   | MJ/kg | g/kg   |
|----------|---------------|------|--------|-------|--------|
| Bijstook | kolencentrale | 2    | 0.002  | 15.3  | 0.0306 |
| Bijstook | gascentrale   | 10   | 0.01   | 15.3  | 0.153  |
| Biomassa | kleinsch.     | 5    | 0.005  | 15.3  | 0.0765 |
| Biomassa | grootsch.     | 5    | 0.005  | 15.3  | 0.0765 |
| Biomassa | huisvuil      | 0.5  | 0.0005 | 7     | 0.0035 |
| Industr  | houtketel     | 15   | 0.015  | 15.3  | 0.2295 |
| Huish    | houtkachel    | 150  | 0.15   | 15.3  | 2.295  |

Duidelijk is dat de particuliere kachels verreweg de grootste bijdrage leveren aan de biomassa gerelateerde fijnstofemissies. In 2004 was de PM<sub>10</sub> emissie uit de huishoudens bijna 10 maal hoger dan de totale emissie uit de industrie. De verwachting is dat in 2020 huishoudens nog steeds ca. 2.5 maal meer fijnstof uitstoten dan die afkomstig van de industrie. De onzekerheid in deze schatting is wel groot, dit komt omdat zowel de hoeveelheid hout die verstoekt wordt als de (gemiddelde) emissiefactor zeer onzeker is. Daarnaast speelt bij particuliere houtkachels het stookgedrag een belangrijke rol.

Dit beeld wordt bevestigd door de BOLK fase 2 studie van Boersma et al. (2009). Afhankelijk van het gekozen scenario (voor een voorbeeld zie **Tabel 2**) is berekend dat de jaarlijkse emissie afkomstig van biomassa verbranding in 2020 tussen de 0.1 en 0.6 kt/jaar voor fijnstof en maar liefst 6 tot 13 kt/jaar voor NMVOC zal bedragen. De totale fijnstofemissie bedroeg in 2009 overigens ca. 37 kt, een absolute bijdrage minder dan 2% maar wel, zoals we eerder zagen, voor verreweg het grootste deel EC en OC. Deze getallen hangen in de toekomst sterk af van de mate waarin bijstook in centrales zal veranderen (bijvoorbeeld onder invloed van overheidssubsidies). De relatieve verdeling (tabel 2) laat zien dat houtkachels en middelgrote installaties (industriële ketels met een vermogen van ca. 1 MW) verreweg het meest emitteren aan fijnstof en NMVOC. De reden hiervoor is het ontbreken van rookgasreinigingsinstallaties en de niet-geoptimaliseerde verbrandingscondities.

**Tabel 2:** Geschatte jaarlijkse emissie afkomstig van biomassa verbranding in 2020

Table 5-3 Detailed results for 2020 for the Scenario Low

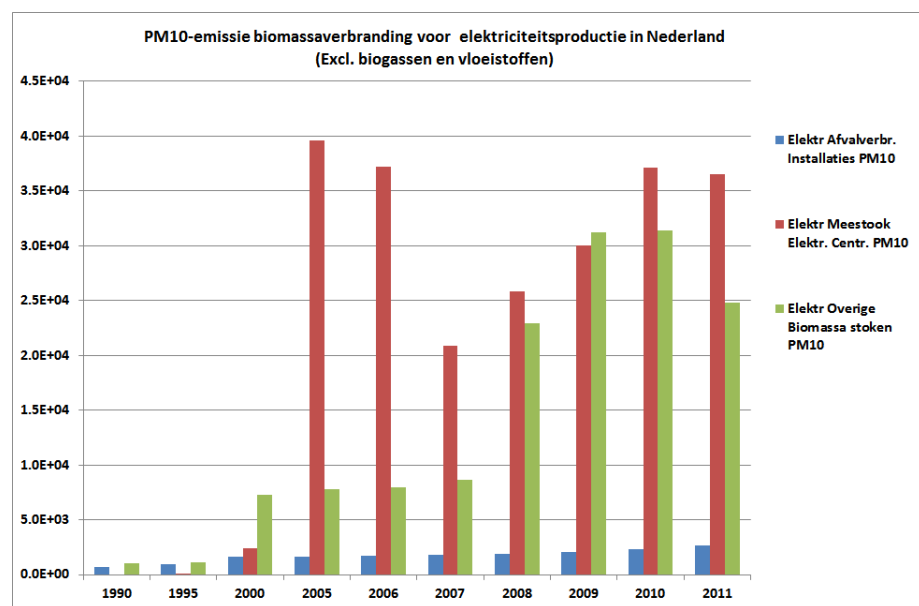
|                                       | 2020       |      | NO <sub>x</sub> |      | SO <sub>x</sub> |      | NH <sub>3</sub> |       | Dust       |       | NMVOC             |       |
|---------------------------------------|------------|------|-----------------|------|-----------------|------|-----------------|-------|------------|-------|-------------------|-------|
|                                       | [t/a]      | [%]  | [kton/a]        | [%]  | [kton/a]        | [%]  | [kton/a]        | [%]   | [kton/a]   | [%]   | [kton/a]          | [%]   |
| Co-firing gas/coal fired power plants | 89         | (40) | 3.6             | (36) | 1.00            | (57) | 0.45            | (73)  | 0.1        | (6)   | 0.2               | (2%)  |
| Waste Incineration (only biogenic)    | 41         | (18) | 1.4             | (15) | 0.05            | (3)  | 0.05            | (8)   | 0.0        | (1)   | 0.1               | (1%)  |
| Small-scale biomass combustion/stoves | 8          | (4)  | 1.0             | (10) | 0.10            | (6)  | N/A             |       | 1.1        | (78)  | 4.9               | (56%) |
| Medium-scale biomass combustion       | 49         | (22) | 2.0             | (20) | 0.49            | (28) | 0.08            | (14)  | 0.1        | (6)   | 3.0               | (34%) |
| Large-scale biomass combustion        | 0          | (0)  | 0.0             | (0)  | 0.00            | (0)  | 0.00            | (0)   | 0.0        | (0)   | 0.0               | (0)   |
| Total bio-gas engines                 | 37         | (17) | 1.1             | (11) | 0.07            | (4)  | 0.01            | (1)   | 0.0        | (1)   | 0.5               | (6%)  |
| Bio-oil/fat-fired engines             | 5.5        | (2)  | 0.7             | (7)  | 0.05            | (3)  | 0.02            | (4.0) | 0.1        | (6.8) | 0.2 <sup>a)</sup> | (2%)  |
| <b>Total</b>                          | <b>224</b> |      | <b>10</b>       |      | <b>1.8</b>      |      | <b>0.6</b>      |       | <b>1.4</b> |       | <b>9</b>          |       |

a) based on CO<sub>2</sub> measurements

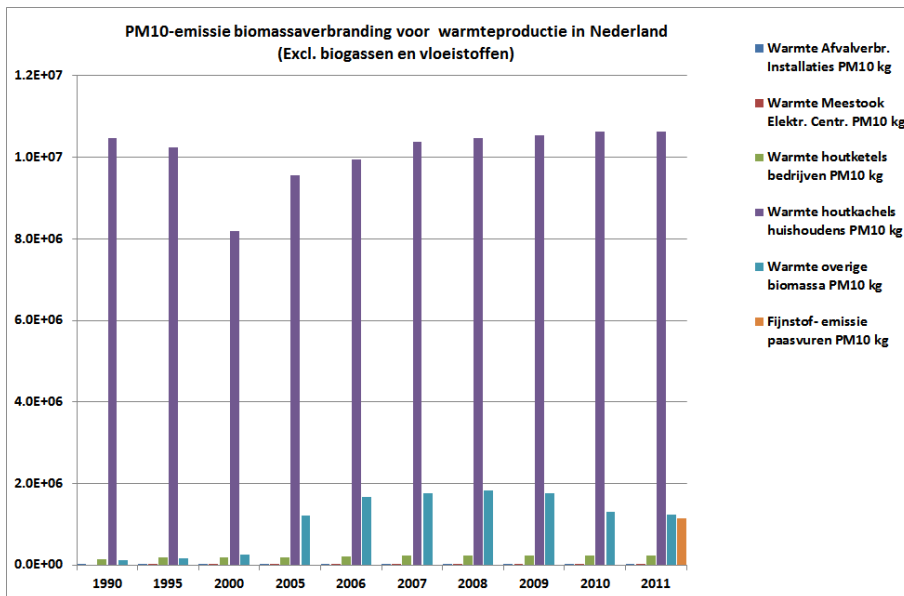
De hier genoemde studies zijn nu alweer enigszins gedateerd. Door CBS wordt sinds 1990 het gebruik van hernieuwbare energie jaarlijks gerapporteerd in "Hernieuwbare

Energie Nederland". De laatste rapportages dateren van resp. 2012 en 2011. Deze gegevens zijn door ons gebruikt om een recentere inschatting te maken van emissies bij verbranding van biomassa. De energie-inzet van biomassa (in TJ) voor de productie van elektriciteit en verwarming is omgerekend naar kilogram biomassa met Eurostat gegevens over energie-inhoud van verschillende soorten biomassa. De hoeveelheden biomassa worden vervolgens omgezet naar emissies met de emissie-kentallen vermeldt in de Wilde et al. (2006). Hierbij is de warmteproductie onderscheiden van de energieproductie.

Onderstaande figuren geven de resultaten. Duidelijk is dat de warmteproductie de meeste emissie veroorzaakt, ruim boven de emissie van fijnstof afkomstig van bijstook of meestook in elektriciteitscentrales (**Figuur 14**). Ook stijgt de emissie van houtkachels ruim uit boven de rest. Warmteproductie door inzet overige biomassa (houtketels) is als goede tweede te identificeren. De conclusies vermeld in het BOLK rapport zijn hiermee in lijn.

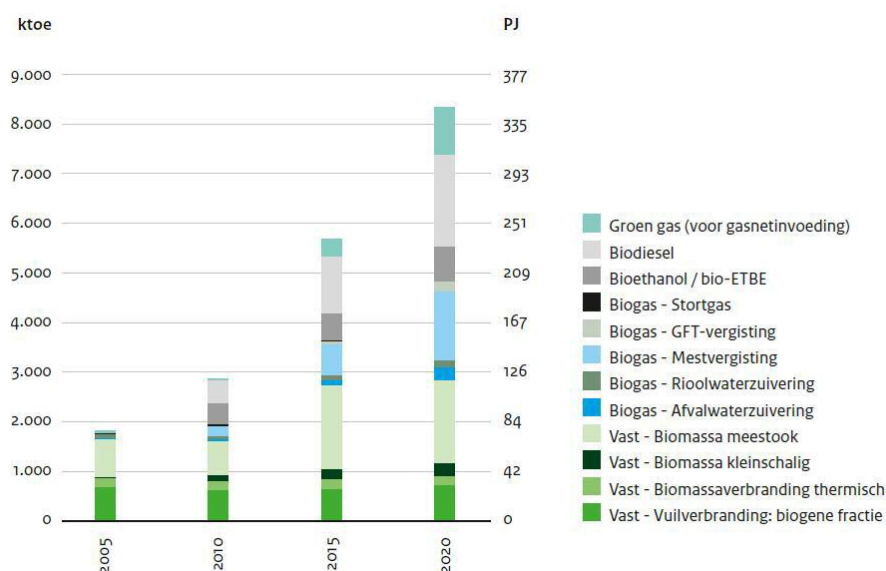


**Figuur 14:** PM<sub>10</sub> emissies bij verbruik biomassa voor elektriciteitsproductie (in kg/jaar)



**Figuur 15:** PM<sub>10</sub> emissies bij verbruik biomassa voor warmteproductie (in kg/jaar)

Een toekomstverwachting van de beschikbaarheid van biomassa voor opwekken van zgn. bioenergie is te vinden in onderstaande figuur (Nationaal Actieplan, 2010). Dit betreft gebruik voor zowel het opwekken van elektriciteit als voor warmte en vervoer.



**Figuur 16:** Verwachte benodigde biomassa voor energieproductie (primaire energie) in 2020 (Bron: Nationaal actieplan voor energie uit hernieuwbare bronnen, 2010).

De verwachting is dat het gebruik van biomassa in 2020 in zijn geheel een factor 2 hoger zal zijn dan in 2014. Dit betreft vooral de gasvormige en vloeibare producten zoals biogas uit mestvergisting, biodiesel en groen gas. Voor wat betreft de vaste vorm wordt alleen een toename van kleinschalige biomassa toepassing verwacht. Dit zijn met name de houtkachels.

### Bijdrage houtkachels

In het geval van houtkachels is direct gemeten wat de emissies kunnen bijdragen aan fijnstofconcentraties (in tegenstelling tot andere biomassa bronnen). Voorheen werd aangenomen dat de bijdrage aan fijnstof door houtkachels relatief gering is omdat in Nederland gas de dominante brandstof voor verwarming en energieopwekking is. Uit onderzoek in het BOP programma bleek dat de bijdrage van houtverbranding in kachels en open haarden aan de stadsachtergrond (Amsterdam) inderdaad beperkt is. Gemiddeld is de bijdrage aan  $PM_{10}$  minder dan  $1 \mu g/m^3$ . De verschillen in de tijd zijn wel opvallend: in de winter was de bijdrage tot tien keer hoger dan in de zomer.

Lokaal onderzoek in Schoorl liet zien dat de bijdrage aan fijnstof door houtverbranding in een winterse periode kan oplopen tot  $6 \mu g/m^3$ . Zoals al eerder aangegeven is ca. 80% hiervan TCM. Het relatieve aandeel door houtverbranding op die dagen was maximaal 30% van  $PM_{10}$  en 40% van  $PM_{2.5}$ . Met een dergelijke bijdrage kan houtverbranding makkelijk leiden tot overschrijdingen van de grenswaarde voor de daggemiddelde  $PM_{10}$  concentratie ( $50 \mu g/m^3$ ). Dit is dan vermoedelijk vooral het geval in bosrijke gebieden waar veel hout voorhanden is en de huizen geschikt zijn voor de aanleg van open haarden en kachels. Tot slot, de kennis over de lokale bijdrage van houtverbranding is eigenlijk nauwelijks ontwikkeld vergeleken met de kennis rondom de lokale bijdrage van bijvoorbeeld wegverkeer in straten. En met het terugdringen van verkeersemissies worden bronnen als het verbranden van biomassa relatief belangrijker.



De emissiebijdrage door houtverbranding wordt door de Nederlandse Emissie Registratie standaard meegenomen als bron van primair uitgestoten fijnstofdeeltjes onder de noemer 'vuurhaarden'. Onder vuurhaarden vallen open en gesloten kachels, en open haarden voor sfeerverwarming bij particulieren. Daarnaast zijn er moderne houtkachels die gestookt worden op houtpellets. Deze laatste vallen onder emissiebeperkende maatregelen voor de uitstoot van zwaveldioxide, stikstofoxiden en fijnstof.

Om in het geval van houtkachels de emissie te verminderen zijn verschillende maatregelen mogelijk zoals filters of het versneld vervangen van 'oude' kachels door moderne schonere kachels. In de BOLK studie is berekend dat de meest kosteneffectieve optie de vervanging van oude kachels is (30-50 euro per kg gereduceerde PM<sub>10</sub> emissie). Bijkomend voordeel hier is dat ook de emissie van NMVOC af zal nemen.

### **Bijdrage scheepvaart**

In Nederland is scheepvaart een belangrijke maar slecht gedocumenteerde emissiebron. In de GCN-kaarten zijn scheepvaartemissies verwerkt zoals die in Nederland plaatsvinden. Op grote schaal wordt dus rekening gehouden met emissies uit de scheepvaart. Er zijn echter nog geen afspraken gemaakt over hoe lokaal met scheepvaartemissies, als relevante bron, in een luchtkwaliteitsonderzoek om te gaan. Er is een methodologie geformuleerd om fijnstofemissies af te leiden uit zwaveldioxide-emissies; deze kent echter behoorlijke onzekerheden. In het vervolg wordt beschikbare informatie op een rijtje gezet waarbinnen zeevaart, binnenvaart en pleziervaartuigen worden onderscheiden.

Net als andere vormen van verbranding, het gebruik van dieselolie in scheepsmotoren leidt tot emissies van o.a. fijnstof en NMOC. De zware dieselolie die door zeeschepen wordt gebruikt heeft een hoog zwavelgehalte. Dit leidt tot de uitstoot van zwaveloxiden en de vorming van grote aantallen sulfaatdeeltjes in de atmosfeer. In 2011 is geschat dat de PM<sub>10</sub> emissie van de *zeescheepvaart* 17% van het totaal bedraagt (Taakgroep Verkeer en Vervoer). Op basis van dit getal en gezien de gebruikte brandstoffen, de (onvolledige) verbranding in motoren en toegepaste reductie-technologieën is aannemelijk dat de bijdrage aan PM<sub>2,5</sub> en OM navenant hoog zal zijn (vooral in de vorm van VOCs). Omdat verbrandingsaerosol vooral bijdraagt aan PM<sub>2,5</sub> is, is 17% te beschouwen als een ondergrens voor PM<sub>2,5</sub> en ook voor OM.

*Binnenvaartschepen* worden ook voortgestuwd met dieselmotoren. De dieselolie die hier als brandstof wordt gebruikt heeft in vergelijking met zeeschepen een relatief laag zwavelgehalte. Het maximaal toegestane zwavelgehalte in voor de binnenvaart gebruikte dieselolie is in 2011 verlaagd naar 0,001% (nieuwe Europese richtlijn brandstofkwaliteit). Dit is gelijk aan de diesel voor wegverkeer.

De uitstoot van binnenvaartschepen varieert tussen schepen en is afhankelijk van leeftijd, vermogen en gewicht maar varieert ook per schip met o.a. belading en vaarsnelheid. De totale bijdrage van de *binnenvaart* in Nederland aan PM<sub>10</sub> emissie bedraagt 3% van het totaal (Taakgroep Verkeer en Vervoer, 2011). Ter vergelijking, de bijdrage van het wegverkeer aan de totale uitstoot wordt geschat op 21% voor PM<sub>10</sub>.

Iets minder dan de helft daarvan wordt op de Nederlandse snelwegen uitgestoten. Scheepvaart in zijn totaliteit komt ruwweg op dezelfde bijdrage neer

Door de Centrale Commissie voor de Rijnvaart (CCR) worden emissienormen voor de binnenvaart vastgesteld. De normstelling voor de binnenvaart loopt echter 5 tot 10 jaar achter op die voor het wegverkeer. Op dit moment moet de uitstoot van vaartuigen voldoen aan de CCR2 norm, die vergelijkbaar is (per kWh) met *Euro 2* uitstoot van het vrachtverkeer (!).

In Nederland vindt de uitstoot van binnenvaartschepen voor een belangrijk deel plaats langs de grote vaarwegen (Merwede, Waal, Rijn, Amsterdam-Rijnkanaal) en kan lokaal een substantieel effect op de luchtkwaliteit hebben. Het RIVM heeft in 2005 in een oriënterend onderzoek de  $PM_{10}$  emissies van scheepvaart op de Waal in Nijmegen vastgesteld. Er werd geen meetbare bijdrage van  $PM_{10}$  aan de luchtconcentraties in Nijmegen te bestaan (Bloemen et al., 2006). In welke mate de uitstoot van schepen bijdraagt aan de concentraties op de wal valt niet goed te berekenen, omdat gegevens op detailniveau niet goed bekend zijn. Dit in tegenstelling tot het wegverkeer waar per straat gegevens over intensiteit en samenstelling van verkeer (meestal bestaan, en bovendien de uitstoot per type voertuig bekend is. Zo kan voor elk wegvak de totale uitstoot worden berekend.

*Pleziervaartuigen* kunnen zowel een diesel- of benzinemotor hebben. Bij de benzinemotoren kan onderscheid worden gemaakt tussen buitenboordmotoren (doorgaans tweetakt) en binnenboordmotoren (doorgaans viertakt). De meest verkochte benzinemotoren zijn kleine buitenboord motoren. Benzinemotoren hebben vaak een onderwater uitlaat waardoor een aanzienlijk deel van de uitgestoten stoffen in het water oplost en dus niet in de lucht terecht komt. Dieselmotoren zijn altijd binnenboord en hebben dus een luchtuitlaat. In het algemeen zijn motoren voor pleziervaartuigen vergelijkbaar met automotoren. Qua technologie en daarmee emissie-eigenschappen lopen ze echter meer dan tien jaar achter (Taakgroep Verkeer en Vervoer, 2011). De bijdrage aan fijnstof is niet bekend maar, op basis van de stand der techniek, vermoedelijk relatief groot (maar beperkt in absolute zin).

De conclusie is dat scheepvaartemissies naar verhouding een substantiële bron vormt voor fijnstof in de lucht. Geschat wordt dat in Nederland ca. 20% van het  $PM_{10}$  in de lucht afkomstig is van scheepvaart (zeevaart, binnenvaart, pleziervaart). Door de gebruikte verbrandingsmotoren zal veel van deze emissies in de vorm van EC en OC zijn. In vergelijking met bronnen als vervoer op land en inzet van biomassa lijkt de technologie van deze broncategorie achter te blijven. Motoren, verbrandingscondities en reductietechnologie lopen in tijd achter. Met het gegeven dat de bijdrage van dezelfde orde van grootte is als voor verkeer lijken hier mogelijkheden te zijn voor verdere reductie van de geassocieerde PM (en dus OM) emissies.

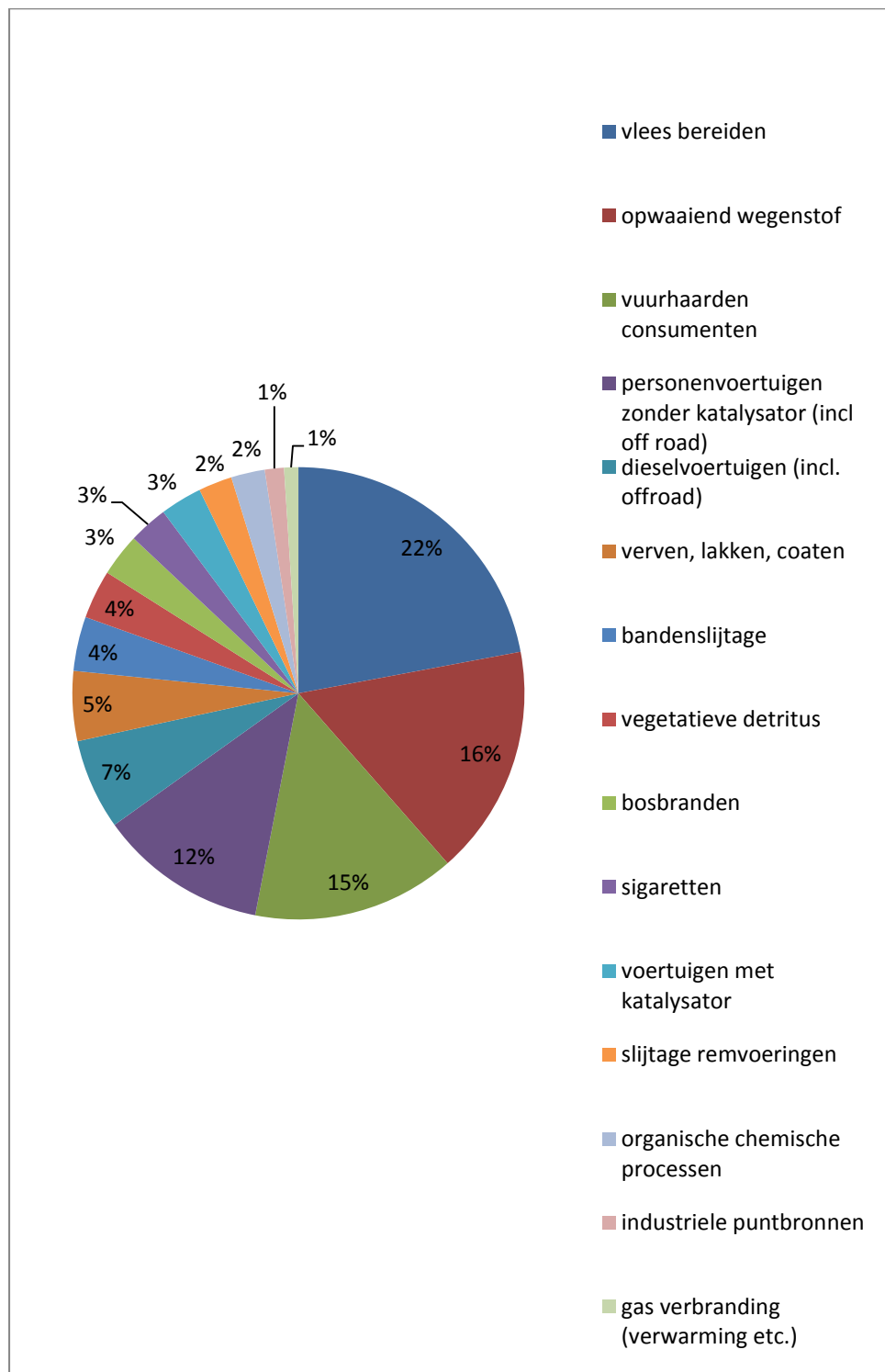
#### **Bijdrage overige bronnen**

Verschillen in de samenstelling van fijnstof duidt op de aanwezigheid van verschillende bronnen. Echter, niet altijd zijn verschillen zo duidelijk dat een bron geïdentificeerd kan worden. In het geval van OC is dit vaak wel het geval. Het is zo dat bij verbranding voornamelijk OC vrijkomt en afhankelijk van de bron is het chemisch profiel van het

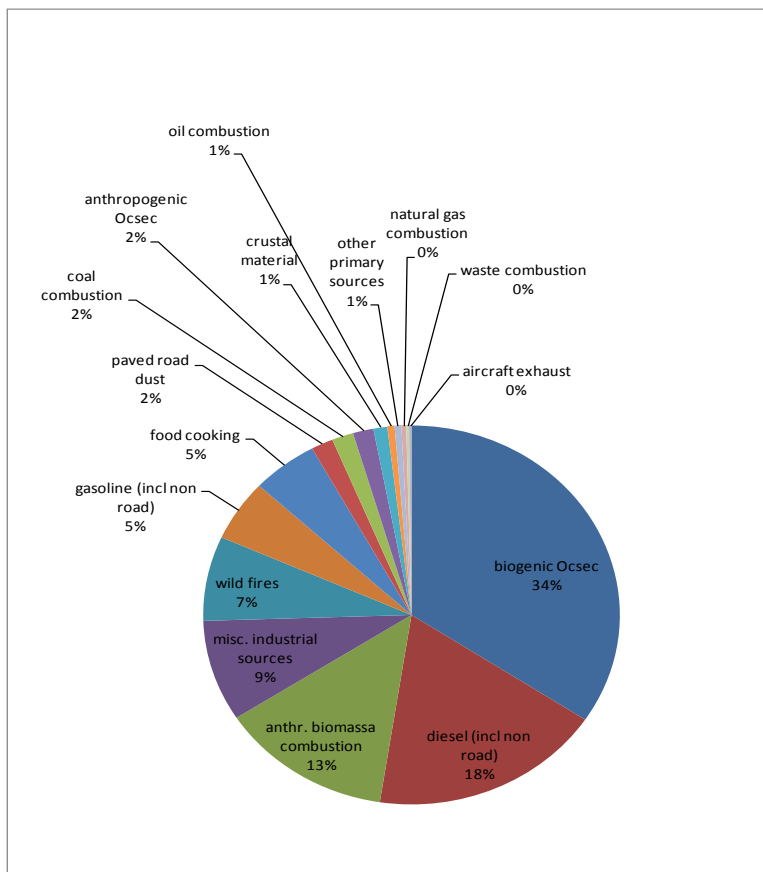
organisch koolstof verschillend. Voorbeelden zijn de uitlaatemissies van dieselloertuigen, verbranden van benzine in personenauto's, houtverbranding, het braden van vlees en roken. Op basis van de aanwezigheid van individuele organische componenten is het mogelijk om per bron een chemisch profiel op te stellen en deze te gebruiken voor het vastleggen van een fingerprint. Dit geschiedt door de verdeling van organische componenten in de emissie te vergelijken met die gevonden in filters waarop stof uit de buitenlucht is verzameld.

Enkele voorbeelden van typische 'tracers' zijn hopanen en steranen (verkeer), levoglucosan (houtverbranding), en vergelijkbare componenten voor het bereiden van voedsel (braden van vlees) en sigarettenrook. Voor de secundaire vorming van OC zijn tracers als aromaten en alefaten (PAKs; antropogeen deel van het secundaire OC) en monoterpenen (voor het biogene deel).

Er is een groot aantal bronnen c.q. activiteiten die bijdragen aan de aanwezigheid van organisch koolstof in luchtstof. De grootste bronnen zijn boven besproken maar er zijn er meer. Het is niet eenvoudig om te bepalen welke van deze bronnen nu meer of minder bijdragen. In de afgelopen 20 jaar zijn er diverse Amerikaanse studies gepubliceerd waarin grote en kleine bronnen zijn geïdentificeerd. Twee referenties worden hier genoemd, de ene studie (figuur 17) geeft voorbeelden van emissies (Schauer et al., 1996), de ander (figuur 18) inzicht in de bronnen van het OC deel in fijnstof (Bhave et al., 2007).



**Figuur 17:** Bijdrage van bronnen aan organisch koolstof (uit: Schauwer, 1996)



**Figuur 18:** Belangrijkste bronnen van organisch koolstof (uit: Bhavé et al., 2007)

In de voorbeelden hierboven is de grootte en bijdrage van bronnen van organisch koolstof vergeleken. De ene studie vond plaats in de regio Los Angeles, de andere in een achttal plaatsen in het Zuidoosten van de Verenigde Staten. Een lijst als deze geeft indicaties voor mogelijke bronnen in Nederland en een duiding van het relatieve belang. In de figuren staan de meest relevante bronnen uitgedrukt in een relatieve emissie per dag.

Het is niet goed mogelijk dergelijke studies met elkaar te vergelijken vanwege de verschillende bronnenclassificatie maar de grote lijn is ruwweg als volgt. In beide studies wordt het bereiden van voedsel genoemd als significante bron met een hoge bijdrage aan organisch koolstof. Dit betreft vooral het braden van vlees binnenshuis en barbecues. Hoeveel daarvan naar buiten gaat is onbekend maar omwille van de gezondheid is deze activiteit binnenshuis van belang door de directe en frequente blootstelling. Een tweede voorname, al eerder genoemde, bron zijn de kleine vuurhaarden (en dan met name houtkachels). Verkeer is uiteraard eveneens een belangrijke bron, en dan vooral het verkeer zonder katalysator. Afzonderlijk wordt genoemd het 'nonroad' aandeel, dit betreft vooral landbouwvoertuigen zonder reductie-technologie. Bosbranden zijn in Nederland minder relevant.

# 5

## Toekomstperspectief

In BOP zijn analyses gemaakt van het historische verloop van de fijnstofconcentraties en verkenningen voor de toekomst (Matthijssen en ten Brink 2007; Matthijssen et al. 2009). O.a. is de volgende vraag gesteld: Wat is de trend in  $PM_{10}$  en bestanddelen, en welke antropogene emissiereducties zijn hiervoor verantwoordelijk? In BOP is vastgesteld dat de  $PM_{10}$ -concentraties tussen 1993 en 2007 gemiddeld met 0.7 tot  $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per jaar zijn gedaald, wat een relatieve concentratiedaling van 24 tot 32 procent betekent. De trends in de verschillende antropogene bestanddelen komen in gedrag overeen met de trend in  $PM_{10}$ : de grootste daling treedt op tussen 1990 en 2000, waarna de trend afvlakt of zelfs stabiliseert. De daling tussen 2000 en 2007 is niet significant. Alleen de zwarte-rook metingen vertonen een verdere daling na 2000. Binnen de onzekerheidsmarges is dit in lijn met veranderingen in de antropogene emissies. Geschat wordt dat de daling voor ongeveer twee derde door afnemende emissie van zwaveldioxide, stikstofoxiden en ammoniak (SIA) komt. De rest (een derde) komt door minder primaire deeltjes (waaronder koolstof), waterhoudende deeltjes én secundair koolstof.

Er bestaan echter geen meetgegevens waaruit een trend in de TCM-bijdrage aan fijnstof kan worden afgeleid. Wel zijn er aanwijzingen dat de concentraties van elementair koolstof sterk zijn gedaald in de afgelopen twee decennia en dit komt overeen met het gegeven dat de uitlaatemissies van verkeer met circa 50% zijn gedaald sinds 1990. OC komt voor een deel uit dezelfde uitlaat. Het antropogene deel van TCM is dan ook (zeer) waarschijnlijk gedaald sinds 1990. Met betrekking tot TCM is verder de volgende BOP conclusies van belang: antropogene emissies van vluchtige organische stoffen zijn tussen 1990 en 2007 met ongeveer 60% gedaald. Hierdoor is de bijdrage van antropogeen secundair organisch aerosol aan  $PM_{10}$  waarschijnlijk gedaald, naar schatting met iets minder dan  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per jaar. Over een periode van 18 jaar is dit dan een daling van (maximaal) ca.  $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Op meer lokale schaal is de samenstelling van  $PM_{10}$  anders en blijken er trendverschillen te zijn per locatie. Zo worden afhankelijk van de locatie grote dalingen maar soms ook lichte toenames gemeten. Verder is vastgesteld dat de blootstelling aan verbrandingsaerosol veel minder gelijk verdeeld is over de bevolking dan die aan fijnstof. Het zijn vooral de bewoners in de grote steden en in de nabijheid van

snelwegen en straten met veel verkeer die worden blootgesteld aan de hoogste concentraties van verbrandingsaerosol.

De Nederlandse Emissie Registratie (ER, 2014) beschrijft jaarlijks schattingen van de antropogene fijnstofemissies waaronder die uit verbrandingsprocessen. De laatste vooruitberekening is in 2012 gemaakt (PBL, 2012). De schattingen aan verbrandingsemissies is via met emissiefactoren gekoppeld aan het energieverbruik. De vooruitberekening voor  $PM_{2,5}$  in 2012, 2020 en 2030 is hieronder gegeven (**Tabel 3**). Het refereert niet direct aan TC of OC maar geeft wel een indicatie voor bronnen die deze componenten beïnvloeden.

**Tabel 3:** Vooruitberekening fijnstofemissies ( $PM_{2,5}$ )

| Fijn stof ( $PM_{2,5}$ ) (kiloton)                   | 2010 | V 2020           | V 2030 | VV 2020          | VV 2030 |
|------------------------------------------------------|------|------------------|--------|------------------|---------|
| Industrie, Energie, Raffinaderijen & Afvalverwerking | 4,0  | 4,1 (3,3-4,9)    | 3,8    | 4,0 (3,3-4,8)    | 3,8     |
| Verkeer NEC                                          | 7,0  | 3,2 (3,2-3,2)    | 2,8    | 3,2 (3,2-3,2)    | 2,9,0   |
| Landbouw                                             | 0,6  | 0,6 (0,3-0,9)    | 0,6    | 0,6 (0,3-0,9)    | 0,6     |
| Consumenten                                          | 3,1  | 3,1 (2,9-3,3)    | 3,2    | 3,1 (2,9-3,3)    | 3,2     |
| HDO en Bouw                                          | 0,6  | 0,7 (0,6-0,8)    | 0,7    | 0,7 (0,6-0,8)    | 0,7     |
| Totaal NEC                                           | 15,3 | 11,7 (10,8-12,6) | 11,1   | 11,7 (10,8-12,6) | 11,2    |

Meer informatie is te vinden op: <http://www.pbl.nl/publicaties/2012/referentieraming-energie-en-emissies-actualisatie-2012>

Samengevat: een dalende trend wordt verwacht in de toekomstige fijnstofniveaus. Dit komt vooral door emissie-eisen opgelegd aan *voertuigen* (categorie: Verkeer). De verwachting voor de overige bronnen is dat deze min of meer stabiel blijven. De uitstoot van fijnstof in de periode 2010-2030 daalt dan ook (licht): in het geval van  $PM_{10}$  van 29 kt in 2010 tot 27 kt in 2020. Daarna blijft de uitstoot per saldo stabiel tot 2030.

De uitstoot fijnstof ( $PM_{10}$ ) door *energie en industrie* is tussen 2000 en 2010 afgenomen van 12,7 kt naar 8,5 kt. Het grootste deel van deze reductie (3 kt  $PM_{10}$ ) is het gevolg van de verdere overschakeling van oliestook op gasstook bij raffinaderijen. In 2020 bedraagt deze uitstoot naar verwachting 8,6 kt en in 2030 8,5 kt. De trend van de afgelopen jaren is een vrij stabiele uitstoot van fijnstof door de handel, diensten en overheid (HDO) en de bouwsector.

De uitstoot van  $PM_{10}$  door *verkeer* daalt met het vastgestelde beleid tussen 2010 en 2020 met ruim 3 kt tot bijna 6 kt. De uitstoot van  $PM_{2,5}$  door verkeer daalt met ruim 3 kiloton en komt in 2020 uit op ruim 3 kiloton. De emissiedaling van fijnstof door verkeer kan voor het grootste deel worden toegeschreven aan de Europese emissienormering voor wegvoertuigen. Ten opzichte van de referentieraming uit 2010 ligt de uitstoot door verkeer lager, omdat het verkeersvolume lager wordt geschat. Bij uitvoering van het voorgenomen beleid stijgt de fijnstofuitstoot met 0,1 kt. Deze toename is het gevolg van de verhoging van de maximumsnelheid op het hoofdwegennet.

In het geval van de emissie van fijnstof door *consumenten* is de trend de afgelopen jaren vrij stabiel. De belangrijkste processen hier zijn vuurhaarden (houtkachels) en sigaretten.

De voornaamste conclusie hier is dat de fijnstof concentraties tot 2030 licht zullen dalen. Dit is geheel toe te schrijven aan de emissies van verkeer. Omdat de andere bronnen van belang qua emissie gelijk blijven is de verwachting dat TCM op zijn minst niet zal stijgen en eerder een geringe daling zal vertonen. Dit is dan vooral het gevolg van een verdergaande daling van EC. De samenstelling van het OC zal veranderen. Typische verkeersgerelateerde componenten (als PAKs, hopanen en steranen, alkanen, en alkanolen) zullen afnemen in grootte terwijl die gerelateerd aan biomassa (zoals saccharides) nog steeds aanwezig zullen zijn.



# 6

## Samenvattende conclusies

### Bronnen

- De aanwezigheid van TCM komt met name door bijdrages van: verkeer (voertuigen en scheepvaart), natuur (biogeen) en een combinatie van industriële activiteiten, energievoorziening (elektriciteit en warmte) met inzet van biomassa, voedselbereiding (vlees), roken, bosbranden, slijtage aan banden en opwervend straat- en bodemstof.
- Projecties van de Emissieregistratie geven aan dat de PM concentraties tot 2030 licht zullen dalen. Dit is geheel toe te schrijven aan de schonere emissietechnologie van verkeer door verdergaande EURO normen. Dit traject wordt gestuurd vanuit de EU.
- De voorspelling voor de overige bronnen is dat deze min of meer gelijk blijven tot 2030. De verwachting is dan ook dat TCM niet zal stijgen en eerder een geringe daling zal vertonen. Dit is dan vooral het gevolg van een verdergaande daling van EC. De samenstelling van het OC zal naar verwachting veranderen.
- Meest belangrijke antropogene bron (na verkeer) is het verbranden van brandstoffen (fossiel, biomassa) voor elektriciteit en warmtevoorziening. De warmteproductie veroorzaakt de meeste emissie, deze ligt ruim boven de emissie van PM<sub>10</sub> in elektriciteitscentrales (ook met bij- en meestook). Verschillende studies (in binnen- en buitenland) laten zien dat vooral houtkachels en middelgrote installaties (industriële houtketels met een vermogen van ca. 1 MW) het meeste emitteren aan fijnstof en NMVOC. Dit staat niet in verhouding tot de productie. Reden van de relatief hoge emissies is het ontbreken van rookgasreiniging-installaties en de niet-geoptimaliseerde verbrandingscondities. Winst lijkt hier te behalen door voorlichting over verantwoord stookgedrag, strengere emissie-eisen aan kachels en versnelde vervanging oude kachels. Overigens wordt de OC emissie bij gebruik van dergelijke verbrandingsinstallaties doorgaans onderschat. Bij andere vormen van biomassa inzet is i.h.a. sprake van (reeds aanwezige) geavanceerde emissiereductie-technologie zodat er per saldo weinig verandert.
- Scheepvaartemissies in Nederland lijken naar verhouding veel bij te dragen aan PM (en dus ook aan OM). De schatting is dat in Nederland ca. 20% van het PM<sub>10</sub> in de lucht afkomstig is van scheepvaart (zee, binnen, plezier). Door de gebruikte verbrandingsmotoren zal veel van deze emissies in de vorm van EC en OC zijn. In vergelijking met bronnen als vervoer op land en inzet van biomassa lopen motoren,

verbrandingscondities en (reductie-)technologie. Met het gegeven dat de bijdrage aan de concentraties in dezelfde orde van grootte is als voor verkeer lijken hier mogelijkheden te zijn voor verdere reductie van PM, en dus OM.

- Voedselbereiding is een bekende bron van gasvormig OC. Het gaat dan om het braden van vlees binnenshuis. Door gebruik van filters kan deze emissie teruggebracht worden.

#### **Concentraties**

- Bijdrage TCM aan PM varieert tussen ca. een kwart (voor PM<sub>10</sub>) tot een derde (voor PM<sub>2.5</sub>). In absolute getallen is dit ruwweg tussen 4,5 en 8 (PM<sub>10</sub>), en 3,5 en 6 (PM<sub>2.5</sub>) (afhankelijk van type locatie). Deze getallen zijn afkomstig van BOP en gevonden in het Rijnmondgebied. De hoogste waarden vinden we op straatlocaties.
- Het antropogene deel in TCM in NL varieert tussen de 50 en 75%. Dit is inclusief de bijdrage door houtverbranding. In getallen uitgedrukt is dit (gemiddeld) maximaal 4 (PM<sub>10</sub>) en 3.5 (PM<sub>2.5</sub>). In theorie is dit deel door beleid beïnvloedbaar.
- De bijdrage van EC- en OC-emissies door wegverkeer in de stad aan de grootschalige PM<sub>2.5</sub>- en PM<sub>10</sub>-concentraties (gaande van de regionale achtergrond naar de stadsachtergrond) is ongeveer 0.5 µg/m<sup>3</sup>. Het potentieel om fijnstof in de stad *grootschalig* te reduceren door het beperken van verkeersemisies van EC en OC is dus beperkt.
- Verkeer is de bron van EC op straatniveau. OC concentraties in de straat zijn niet significant verhoogd ten opzichte van daarbuiten. Ook was de toename van de OC concentratie in de stad ten opzichte van de regio niet significant. Dit betekent dat de achtergrondbijdrage aan OC de concentraties in stad en straat domineren. Reductiemaatregelen in stad en straat hebben dus vooral effect hebben op EC.

# Referenties

- Barrero Mazquiaran, M.A., Cantón Ortiz de Pinedo, L., 2007. Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research* 85, 288-299.
- Bhave, P.V., 2004. Measurement needs for evaluation model calculations of carbonaceous aerosol. Presented at the EMEP Workshop on Particulate Matter Measurement and Modeling, April 20–23, New Orleans, LA, USA.
- Bi, X., Simoneit, B. R.T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J., 2008. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research* 88, 256-265.
- Cheng, Y., Brook, J.R., Li, S.M., Leithead, A., 2011. Seasonal variation in the biogenic secondary organic aerosol tracer cis-pinonic acid: Enhancement due to emissions from regional and local biomass burning. *Atmospheric Environment* 45, 7105-7112.
- Coz, E., Artíñano B., Clark, L.M., Hernandez, M., Robinson, A.L., Casuccio, G.S., Lersch, T.L., Pandis, S.N., 2010. Characterization of fine primary biogenic organic aerosol in an urban area in the northeastern United States. *Atmospheric Environment* 44, 3952-3962.
- Fu, P., Kawamura, K., Kanaya, Y., Wang, Z., 2010. Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China. *Atmospheric Environment* 44, 4817-4826.
- Giri, B., Patel, K.S., Jaiswal, N.K., Sharma, S., Ambade, S., Wang, W., Massey Simonich, S.L., Simoneit, B.R.T., 2013. Composition and sources of organic tracers in aerosol particles of industrial central India. *Atmospheric Research* 120-121, 312-324.

- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., 2005. Major chemical components of PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Medeiros, P., Conte, M.H., Weber, J.C., Simoneit, B.R.T., 2006. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine. *Atmospheric Environment* 40, 1694-1705.
- Min Li, McDow. S.R., Tollerud, D.J., Mazurek, M.A., 2006. Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment* 40, 2260-2273.
- Pindado, O., Perez, R.M., Garcia, S., Sanchez, M., Galan, P., Fernandez, M., 2009. Characterization and sources assignation of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in a rural area of Spain. *Atmospheric Environment* 43, 2796-2803.
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencser, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment* 42, 7530-7543.
- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinilä, K., Saarnio, K., Seco, R., Peñuelas, J., Mohr, C., Prévôt, A.S.H., Querol, X., 2012. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment* 427-428, 175-190.
- Ryu, S.Y., Kwon, B.G., Kim, Y.J., Kim, H.H., Chun, K.J., 2007. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. *Atmospheric Research* 84, 362-373.
- Tsapakis, M., Lagoudakia, E., Stephanou, E.G., Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Oyola, P., von Baer, D., 2002. The composition and sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3851-3863.
- Urban, R.C., Lima-Souza, M., Caetano-Silva, L., Queiroz, M.E.C., Nogueira, R. F.P., Allen, A.G., Cardoso, A.A., Held, G., Campos, M.L.A.M., 2012. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmospheric Environment* 61, 562-569.
- van Drooge, B.L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prévôt, A., Day, A.D., Jimenez, J.L., Grimalt, J.O., 2012. Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 61, 482-489.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C. 2012. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmospheric Environment* 57, 186-196.
- Air Resources Board California (2004): Epidemiologic investigation to identify chronic effects of ambient air pollutants in Souterh California. Contract no. 94-331.

- Bennett, R. L.; Stockburger, L.; Barnes, H. M. (1994) Comparison of sulfur measurements from a regional fine particle network with concurrent acid modes network results. *Atmos. Environ.* 28: 409-419.
- Brink, H.M. ten, Weijers, E.P., van Arkel, F.Th., Jonge, D.de (2009) : Carbon (EC/OC) concentrations as derived from routine PM measurements in the Netherlands, BOP report 50009905.
- Brink, H.M. ten, Maenhout, W., Hittenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., Chi, X., Bauer, H., Puxbaum, H., Putaud, J.-P., Tursic, J., and Berner, A.: Intercomp2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosols, *Atmos. Environ.*, 38, 6507–6519, 2004.
- Brink, H.M., E.P. Weijers, T. Röckmann, U. Dusek, (2010): 14C analysis of filter samples for source apportionment of carbon in PM in the Netherlands, ECN report E--10-005.
- Hoffmann, T. and Warnke, J. (2007): Organic Aerosols, in: Volatile organic compounds in the atmosphere, Ed. R.Koppmann, pp 342-387.
- Jansen, N.A., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., van Bree, L., ten Brink, H., Keuken, M., Atkinson, R.W., Anderson, H.R., Brunekreef, B., Cassee, F.R. (2011): Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>, *Environ Health Perspect.*, 119:1691-1699.
- Kleefeld, C., O'Dowd, C., O'Reilly, S., Jennings, S., Aalto, P., Becker, E., Kunz, G. and De Leeuw, G. (2002): Relative contribution of submicron and supermicron particles to aerosol light scattering in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research* 107(D19): doi: 10.1029/2000JD000262.
- Maenhout, W.: presentatie Joaquin conferentie, Antwerpen 6 maart 2012
- Mauderly, J.L., and Chow, J.C. (2008): Health effects of organic aerosols, *Inhal. Toxicol.*, 20: 257-288.
- Novakov, T., Menon, S. Kirchstetter, T.W. , Koch, D., Hansen, J.E. (2005): Aerosol organic carbon to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *J. geophys. Res.* 110, D21205.
- Pöschl, U. ( 2005): Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects *Angew. Chem. Int.* 44, 7520 – 7540
- RIVM (2011): Jaaroverzicht Luchtkwaliteit 2010, Rapport 680704013.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1993): Sources of fine organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 2736–2744.
- Sahan, E., ten Brink, H.M., Weijers, E.P. (2008): Carbon in Atmospheric Particulate Matter, ECN-report E—08-060.

- Schauer, J. J. and Cass, G. R.(2000) : Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1821–1832.
- Seinfeld, J.. and Pankow, J.F. (2003): Organic Atmospheric Particulate Material, *Annu. Rev. Phys. Chem* 54:121-140.
- Szidat et al. (2004): Source apportionment of aerosols by  $^{14}\text{C}$  measurements in different carbonaceous particle fractions, *Radiocarbon* 46: 475-484.

# Bijlage A. Chemical composition

In spite of the considerable progress made on the atmospheric pollution research during the last decade, a qualitative and quantitative understanding of the chemical composition of atmospheric aerosol (i.e. particulate matter, PM) is still rather limited. The lack of this information is most likely due to the highly variable chemical properties of PM from anthropogenic and natural sources, leading to great difficulties in its sampling analysis. These obstacles may result in obtaining an incomplete picture of the potentially significant chemical components and source apportionment of the analyzed PM.

On the other hand, an accurate description of the main chemical composition of the atmospheric particulates would contribute to elucidate critical aspects related to the air quality assessments, including the identification and control of the PM concentrations. Hence, this knowledge would eventually enable the reduction of the major emission sources of the atmospheric aerosol, along with the minimization of its impact to the human health and the environment.

Previous studies indicated that the organic compounds are important components of both the fine and the coarse PM, as they have adverse health effects and cause the air quality degradation. It is well known that organic matter of aerosol comprise hundreds of compounds, only a fraction of which have been identified. In fact, as already mentioned above, these types of components might fall outside the range of the analytical techniques used during the sampling campaigns, due to the highly variable chemical properties of PM, i.e. polarity and molecular weight.

As a rough approximation, the concentrations of organic matter in PM may range between 8 and 12% of the fine or coarse particulates (Giri et al., 2013). Furthermore, previous studies showed that these amounts might consistently increase up to 40-60% by weight in the case of the fine PM<sub>2.5</sub>, during intense biomass burning periods (Ryu et al., 2007; Tsapakis et al., 2002). It is well known that specific organic constituents can be utilized as tracers for the purpose of the air quality assessment due to their specific chemical properties, e.g. low degradation when exposed to ambient conditions and sunlight (Urban et al., 2012).

In addition, it is suggested that the amounts and composition of organic compounds may significantly vary, depending on the : i) characteristics of the emission sources (e.g. fuel composition, burn rate); ii) formation process (e.g. nucleation, coagulation, adsorption and desorption processes) and iii) meteorological parameters (e.g. wind speeds, temperature). As a consequence, there might be different organic compounds to be used as suitable tracers for the evaluation of the air quality conditions characteristics of a specific area.

In this study, we investigated the quantity and composition of several organic compounds contained in PM from the main anthropogenic and natural PM sources, namely: i) urban activities, which imply emissions from e.g. housing, traffic and different industrial activities; ii) biomass burning, which imply emissions from e.g. domestic wood burning, combustive processes of woodland, pastures and agricultural land; iii) natural background/vegetation, which imply emissions from e.g. re-suspension of soil, vegetation waxes, pollen and spores. To this aim, various data that were reported in previous studies on the nature of organic constituents of atmospheric particulates have been analyzed and compared (Tables 4-7).

When available, the concentration ranges of the different organic compounds detected in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> have been reported in the Table below. The emissions inventory provided in this study aimed to better understand the previous findings obtained for this relatively less studied topic related to the air quality assessment. These observations may contribute to identify the potential marker components that may be associated with the emissions of the examined sources.

Table 4 summarizes the main organic compounds that were identified in previous studies (Ref. 1-16), including: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); hopanes; n-alkanes; n-alkanols; n-alkanoic acids; diterpenoids; anhydrosaccharides (i.e. cellulose; levoglucosan; mannosan and galactosan), monosaccharides (i.e. glucose; mannose; fructose; arabinose and galactose), sugaralcohols (i.e. xylitol; sorbitol; mannitol and arabitol;) and diacids (i.e. glutarate; succinate; malate; tartarate; malonate and oxalate). For each of the specific emission source, the experimental results were derived from the following references:

- urban activities: [1]= Barrero Mazquiaran et al. (2007); [2]= Bi et al. (2008); [7]= Giri et al. (2013); [8]= Lonati et al. (2005); [10]= Min Li et al. (2006); [11]= Pindado et al. (2009); [15]= Tsapakis et al. (2002);
- biomass burning: [2]= Bi et al. (2008); [3]= Urban et al. (2012); [4]= Cheng et al. (2011); [12]= Pio et al. (2008); [13]= Reche et al. (2012); [14]= Ryu et al. (2007); [16]= van Drooge et al. (2012);
- natural background: [5]= Coz et al. (2010); [6]= Fu et al. (2010); [7]= Giri et al. (2013); [9]= Medeiros et al. (2006).

Hence, it can be noticed that the gathered data were mainly provided for the aerosol compounds originating from urban activities or biomass burning sources. Indeed, much less information were available for the organic composition of the PM emitted from vegetation and biogenic sources.

In addition, it is worth mentioning that the data specified in Table 4 may exhibit some inconsistencies, i.e. the concentrations of the organic compounds measured in PM<sub>2.5</sub> result higher than those found in PM<sub>10</sub>. The reason is that the following dataset has been derived from all the available measurements that were found in the different experimental studies. Overall, the ranges in concentrations given in the Tables 5-7 include the absolute minimum and maximum values, among every recorded values being reported in the above mentioned references.



In general, major organic components of aerosol include PAHs. As it can be seen in the Table, series of PAHs were identified in the PM samples of all the examined emission sources. To this regard, it is known that PAHs are ubiquitous atmospheric pollutants and some of them have been recognized as human carcinogens (IARC, 1991). Indeed, these compounds originate from incomplete combustion of any organic material, such as coal, plastics and municipal solid waste. Natural sources of PAHs include forest fires, while major anthropogenic sources can be foundry industries, vehicles emissions and burning of fossil fuels and biomass (Giri et al., 2013).

The results show that particulates from urban activities exhibited higher concentrations than those from biomass burning. However, the highest concentration was identified for PM<sub>10</sub> from natural sources (Fu et al., 2010), although these findings need to be confirmed by additional references. Concentrations may vary depending on different parameters, namely the: fuel consumption, wind speeds, ambient temperature and photodecomposition phenomena which may increase the dispersion of these components.

Regarding the emissions of hopanes, n-Alkanes, n-Alkanols and n-Alkanoic acids, the results of the urban aerosols were generally higher than those of the biomass burning and biogenic aerosols in both PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>. On the other hand, the contents of n-Alkanols and n-Alkanoic acids that were detected in the PM<sub>10</sub> from vegetation/natural sources were significantly higher compared to those obtained from urban and biomass emission sources (Fu et al., 2010). Also in this case, these results need to be confirmed by additional references.

Overall, hopanes, n-Alkanes, n-Alkanols and n-Alkanoic acids were recognized as important components of the urban particulates, resulting from oils and various petroleum derived products. In addition, these constituents were found in rural aerosols, as they are produced by natural vegetation waxes and resins (Giri et al., 2013; van Drooge et al., 2012; Bi et al., 2008).

The results in Table 4-7 indicated that anhydrosaccharides (i.e. levoglucosan, mannosan and galactosan) were present in all the samples from the examined emission sources. Biomass burning and vegetation sources release large amounts of anhydrosaccharides. Indeed, it is known that anhydrosaccharides are used to track primary biologically derived carbon sources (Calvo et al., 2013). Furthermore, these compounds can be preserved during long-range transport and over long time periods (Simoneit et al., 2004).

It is further indicated that, among the anhydrosaccharides, high values of levoglucosan were detected in PM<sub>2.5</sub> from biomass burning sources. Indeed, it is known that this compound is the dominant organic constituent of aerosols from burning of cellulose, being released at temperatures above 300 °C. For that reason, it has been proposed as a specific tracer for biomass burning (Pio et al., 2008; Simoneit et al., 1999). Moreover, relevant concentrations of anhydrosaccharides were measured in particulates emitted from urban activities, especially in the case of galactosan.

Regarding to cellulose, results were only available for the PM<sub>2.5</sub> emitted from biomass burning. Indeed, it is expected that this compound is a major biopolymer of plants and, therefore, it is not relevant in aerosol from urban areas.

Series of monosaccharides and sugar alcohols compounds have been identified mainly in PM from biomass burning and vegetation/natural background. This is in accordance with the fact that these components most likely originate from lignin thermal degradation products. Therefore, these types of compounds may be considered as major biomarkers of the biomass and the biogenic particulate emissions, according to previous studies (Vincente et al., 2012).

As for diacids, major concentrations were measured in PM emitted from biomass burning. Furthermore, relevant concentrations were detected in aerosol from urban activities. Previous studies suggested that these compounds may primarily originate from biogenic sources (e.g. fungi) or biomass combustion (van Drooge et al., 2012; Pio et al., 2008). It is also likely that diacids are formed in the atmosphere by gas-to-particle conversion of the volatile hydrocarbons emitted during forest fires. In addition, they might originate from fossil fuel and oxidation of organic compounds that are typically emitted by cars (Pio et al., 2008).

Based on the results that have been shown in this study, it is deduced that the different source emission categories have major organic tracers that may be identified, namely:

- urban activities: PAHs, hopanes and total alkanes, alkanols, alkanolic acids;
- biomass burning: saccharides, sugar alcohols and diacids;
- natural background/vegetation: alkanols, alkanolic acids, anhydrosaccharides and sugars.

On the other hand, it should be realized that there is no unique source-specific tracer due to the fact that organic compounds may be degraded in the atmosphere or change in composition as a result of non-combustive processes, in combination with meteorological/seasonal parameters (e.g. temperature, wind speeds). Hence, it may be expected that several potential chemical tracers may be suitable for the identification and quantification of the contribution of the different PM emission sources. Furthermore, the contributions from the different emission sources might probably overlap and, therefore, a clear distinction of the different source apportionment cannot be made.

Hence, it is expected that the variation in organic compositions of PM is rather big. For that reason, further experimental results, in combination with statistical analysis of the data, may be useful to identify proper average values and ranges in concentrations of organic compounds, while excluding possible outliers that may be present in the dataset.

**Table 4:** Organic compounds identified in the atmospheric PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from different emission sources. Results are reported in ng/m<sup>3</sup> (n.a.: not available).

|                          | Urban activities |            | Biomass burning |            | Natural background |        | References                   |
|--------------------------|------------------|------------|-----------------|------------|--------------------|--------|------------------------------|
|                          | PM2.5            | PM10       | PM2.5           | PM10       | PM2.5              | PM10   |                              |
| PAHs                     | 3-335.3          | 0.47-289.5 | 0.70-1.67       | n.a.       | n.a.               | 1167.5 | [1, 6, 7, 9, 10, 14, 15]     |
| Hopanes                  | 0.34-18.9        | n.a.       | 0.4             | n.a.       | n.a.               | n.a.   | [10, 16]                     |
| <i>n</i> -Alkanes        | 11.7-335.3       | 0.47-289.5 | 17-24           | n.a.       | 1.3-9.2            | 140.7  | [1, 7, 10, 15, 16]           |
| <i>n</i> -Alkanols       | 4.8-27           | 0.22-108.1 | n.a.            | n.a.       | 3.3-23.1           | 2961   | [7, 9, 10]                   |
| <i>n</i> -Alkanoic acids | 6.1-2226         | 2.36-698.8 | n.a.            | n.a.       | 3.7-51.2           | 10430  | [7, 10, 15, 16]              |
| Anhydrosaccharides:      |                  |            |                 |            |                    |        |                              |
| Cellulose                | n.a.             | n.a.       | 39.3            | n.a.       | n.a.               | n.a.   | [7, 9, 12]                   |
| Levogluconan             | 10.4-48.7        | 0.31-486   | 1.7-1186        | n.a.       | 1-55               | 31000  | [3, 4, 7, 9, 10, 12, 13, 16] |
| Mannosan                 | 0.9-45           | 0.01-9.7   | 0.2-20.6        | n.a.       | 1.8-10.4           | 4180   | [4, 7, 9, 10, 12, 13, 16]    |
| Galactosan               | 1.6-1440         | 1.6        | 1.6-13.8        | n.a.       | 1-2.6              | 3600   | [7, 9, 10, 13, 16]           |
| Monosaccharides:         |                  |            |                 |            |                    |        |                              |
| Glucose                  | n.a.             | n.a.       | 0.1-13.04       | 1.21-6.12  | 3.1-50.1           | n.a.   | [4, 9, 12]                   |
| Mannose                  | n.a.             | n.a.       | 1.25-8.25       | 0.25-1.33  | 0.8-14.1           | n.a.   | [9, 12]                      |
| Fructose                 | n.a.             | n.a.       | 2.03-8.45       | 0.30-3.26  | 0.1-5.3            | n.a.   | [9, 12]                      |
| Arabinose                | n.a.             | n.a.       | 0.95-3.72       | 0.15-0.92  | 0.4-3.7            | n.a.   | [9, 12]                      |
| Galactose                | n.a.             | n.a.       | 0.27-1.60       | 0.08-0.79  | 1.4-22.2           | n.a.   | [9, 12]                      |
| Sugar alcohols:          |                  |            |                 |            |                    |        |                              |
| Xylitol                  | n.a.             | n.a.       | 0.30-3.74       | 0.44-1.90  | n.a.               | n.a.   | [12]                         |
| Sorbitol                 | n.a.             | n.a.       | 0.01-2.11       | 0.84-6.88  | n.a.               | n.a.   | [12]                         |
| Mannitol                 | n.a.             | n.a.       | 0.98-13.93      | 5.90-21.57 | 0.9-10.2           | n.a.   | [9, 12]                      |
| Arabitol                 | n.a.             | n.a.       | 1.54-11.41      | 9.82-27.25 | 0.7-6.6            | n.a.   | [9, 12]                      |
| Diacids:                 |                  |            |                 |            |                    |        |                              |
| Glutarate                | 1.7-7.8          | n.a.       | 1.7-47.5        | 0.3-2.0    | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |
| Succinate                | 3.4-24.2         | n.a.       | 2.7-54.6        | 1.2-7.0    | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |
| Malate                   | 2.8-24.9         | n.a.       | 5.1-76.8        | 0.6-4.0    | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |
| Tartarate                | n.a.             | n.a.       | 0.3-10.4        | 0.01-0.8   | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |
| Malonate                 | n.a.             | n.a.       | 6.8-73.4        | 2.5-18.9   | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |
| Oxalate                  | n.a.             | n.a.       | 180.2-782.8     | 10.0-22.6  | n.a.               | n.a.   | [12, 16]                     |

[1]= Barrero Mazquiaran et al., 2007; [2]= Bi et al., 2008; [3]= Urban et al., 2012; [4]= Cheng et al., 2011; [5]= Coz et al., 2010; [6]= Fu et al., 2010; [7]= Giri et al., 2013; [8]= Lonati et al., 2005; [9]= Medeiros et al., 2006; [10]= Min Li et al., 2006; [11]= Pindado et al., 2009; [12]= Pio et al., 2008; [13]= Reche et al., 2012; [14]= Ryu et al., 2007; [15]= Tsapakis et al., 2002; [16]= van Drooge et al., 2012.

**Tabel 5:** Main chemical composition of PM emitted from urban activities. Values are reported as average concentrations ( $\pm$  standard deviation) or as ranges of possible values that have been reported in the literature. Concentrations are reported in  $\text{ng}/\text{m}^3$  if not specified (n.a.: not available).

|                                                 | Ref. 1              |                     | Ref. 2     | Ref.3     | Ref.4                      | Ref.5 |            | Ref.6    | Ref.7          | Ref. 8    |
|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------|----------------------------|-------|------------|----------|----------------|-----------|
|                                                 | PM2.5               | PM2.5               | PM2.5      | PM1       | PM2.5                      | PM2.5 | PM 10      | PM2.5    | PM2.5          | PM10      |
| OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )                 | 13.4 ( $\pm 7.4$ )  | 47.6 ( $\pm 13.9$ ) | 3.2-6.23   | 0.5-10.4  | n.a.                       | 8.2   | 15.5       | n.a.     | n.a.           | 3112-5116 |
| EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )                 | 1.6 ( $\pm 0.8$ )   | 70.9 ( $\pm 19.5$ ) | 1.1-4.87   | n.a.      | n.a.                       | 15.1  | 41.6       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| <b>Ions species</b>                             |                     |                     |            |           |                            |       |            |          |                |           |
| $\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )      | 0.6 ( $\pm 0.7$ )   | 1.3 ( $\pm 1.1$ )   | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 5.8 ( $\pm 3.3$ )   | 6.7 ( $\pm 2.9$ )   | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )    | 5.2 ( $\pm 3.7$ )   | 4.8 ( $\pm 2.8$ )   | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )    | 20.2 ( $\pm 16.9$ ) | 13.8 ( $\pm 8.5$ )  | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| <b>Organic constituents</b>                     |                     |                     |            |           |                            |       |            |          |                |           |
| PAHs                                            | n.a.                | n.a.                | 0.097-11.2 | 0.46-4.31 | 134.6-168.4 <sup>(2)</sup> | 295.4 | 0.69-419.7 | 0.1-6    | 0.96-50 (80.9) | 68-5      |
| Hopanes                                         | n.a.                | n.a.                | 0.34-18.9  | 0.65-1.90 | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | 2639-4314 |
| <i>n</i> -Alkanes                               | n.a.                | n.a.                | 7.06-124.6 | 11.7-74.4 | 81.3-158.8                 | 335.3 | 0.47-289.5 | 3-81     | 11.9-303       | 370       |
| <i>n</i> -Alkanols                              | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | 0.22-108.1 | 4.8-27   | n.a.           | 267-534   |
| <i>n</i> -Alkanoic acids                        | n.a.                | n.a.                | 6.1-486.9  | n.a.      | 161.7-347.6                | 2226  | 2.36-698.8 |          | n.a.           | 44.6-128  |
| <i>n</i> -Alkenoic acids                        | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | 5-13     | n.a.           | 2639-4314 |
| Dicarboxylic acids ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )   | n.a.                | 0.65-172.7          | n.a.       | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | 43.3-229 | n.a.           | n.a.      |
| Isoprenoid ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )           | n.a.                | n.a.                | n.a.       | 25.4-68.8 | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| Anhydrosaccharides:                             |                     |                     |            |           |                            |       |            |          |                |           |
| Levogluconan                                    | n.a.                | n.a.                | 10.4-48.7  | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | 0.31-486   | n.a.     | n.a.           | 209       |
| Mannosan                                        | n.a.                | n.a.                | 0.9-5      | n.a.      | n.a.                       | 45    | 0.01-9.7   | n.a.     | n.a.           | 473-869   |
| Galactosan                                      | n.a.                | n.a.                | 1.6-5.2    | n.a.      | n.a.                       | 1440  | 1.6        | n.a.     | n.a.           | 473-869   |
| Diacids:                                        |                     |                     |            |           |                            |       |            |          |                |           |
| Glutarate ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )            | n.a.                | n.a.                | 1.7-7.8    | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| Succinate ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )            | n.a.                | n.a.                | 3.4-24.2   | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |
| Malate ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )               | n.a.                | n.a.                | 2.8-24.9   | n.a.      | n.a.                       | n.a.  | n.a.       | n.a.     | n.a.           | n.a.      |

[1]= Lonati et al., 2005; [2]= Min Li et al., 2006; [3]= van Drooge et al., 2012; [4]= Tsapakis et al., 2002; [5]= Giri et al., 2013; [6]= Pindado et al., 2009; [7]= Barrero Mazquiarian et al., 2007; [8]= Bi et al., 2008.

**Tabel 6:** Main chemical composition of PM emitted from biomass burning. Values are reported as average concentrations ( $\pm$  standard deviation) or as ranges of possible values that have been reported in the literature. Concentrations are reported in  $\text{ng}/\text{m}^3$  if not specified (n.a.: not available).

|                                                 | Ref. 1              |                     | Ref. 2     |            | Ref.3   | Ref.4   | Ref.5               | Ref.6      | Ref.7               |
|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------|------------|---------|---------|---------------------|------------|---------------------|
|                                                 | PM2.5               | PM10                | PM2.5      | PM10       | PM2.5   | PM2.5   | PM2.5               | PM1        |                     |
| OC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )                 | n.a.                | n.a.                | 6.4        | n.a.       | 2.7-5.4 | n.a.    | 3.6 ( $\pm 1.9$ )   | 1.6-4.9    | n.a.                |
| EC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )                 | n.a.                | n.a.                | 1.26       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | 1.5 ( $\pm 0.9$ )   | n.a.       | n.a.                |
| <b>Ions species</b>                             |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |
| $\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )      | 1.04 ( $\pm 0.69$ ) | 0.14 ( $\pm 0.07$ ) | 0.029      | 0.885      | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | 1.04 ( $\pm 0.69$ ) |
| $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 10.81 ( $\pm 3.5$ ) | 0.37 ( $\pm 0.25$ ) | 5.293      | 0.885      | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | 10.81 ( $\pm 3.5$ ) |
| $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )    | 1.6 ( $\pm 1.3$ )   | 0.06 ( $\pm 0.06$ ) | 0.285      | 0.022      | n.a.    | n.a.    | 0.17 ( $\pm 0.13$ ) | n.a.       | 1.6 ( $\pm 1.3$ )   |
| $\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )    | 4.6 ( $\pm 1.3$ )   | 0.36 ( $\pm 0.2$ )  | 1.821      | 0.006      | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | 4.6 ( $\pm 1.3$ )   |
| $\text{Na}^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )      | 6.55 ( $\pm 4.4$ )  | 1.03 ( $\pm 0.37$ ) | 0.401      | 0.706      | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | 6.55 ( $\pm 4.4$ )  |
| <b>Organic constituents</b>                     |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |
| PAHs                                            | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | n.a.                | 0.70-1.67  | n.a.                |
| Hopanes                                         | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | n.a.                | 0.4-0.9    | n.a.                |
| <i>n</i> -Alkanes                               | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | n.a.                | 11.7-52.5  | n.a.                |
| Anhydrosaccharides:                             |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |
| Cellulose                                       | n.a.                | n.a.                | 39.3       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Levogluconan                                    | n.a.                | n.a.                | 79         | n.a.       | 1.7-41  | 25-1186 | 60 ( $\pm 40$ )     | 16.1-119.8 | n.a.                |
| Mannosan                                        | n.a.                | n.a.                | 20.6       | n.a.       | 0.2-16  | n.a.    | 6 ( $\pm 4$ )       | 0.9-16.2   | n.a.                |
| Galactosan                                      | n.a.                | n.a.                | n.a.       | n.a.       | n.a.    | n.a.    | 5 ( $\pm 4$ )       | 1.6-13.8   | n.a.                |
| Monosaccharides:                                |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |
| Glucose                                         | n.a.                | n.a.                | 1.78-13.04 | 1.21-6.12  | 0.1-11  | n.a.    | n.a.                | n.a.       | 307                 |
| Mannose                                         | n.a.                | n.a.                | 1.25-8.25  | 0.25-1.33  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Fructose                                        | n.a.                | n.a.                | 2.03-8.45  | 0.30-3.26  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Arabinose                                       | n.a.                | n.a.                | 0.95-3.72  | 0.15-0.92  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Galactose                                       | n.a.                | n.a.                | 0.27-1.60  | 0.08-0.79  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Sugar alcohols:                                 |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |
| Xylitol                                         | n.a.                | n.a.                | 0.30-3.74  | 0.44-1.90  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Sorbitol                                        | n.a.                | n.a.                | 2.11       | 0.84-6.88  | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Mannitol                                        | n.a.                | n.a.                | 0.98-13.93 | 5.90-21.57 | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Arabitol                                        | n.a.                | n.a.                | 1.54-11.41 | 9.82-27.25 | n.a.    | n.a.    | n.a.                | n.a.       | n.a.                |
| Diacids:                                        |                     |                     |            |            |         |         |                     |            |                     |

|           |      |      |             |           |      |      |      |          |      |
|-----------|------|------|-------------|-----------|------|------|------|----------|------|
| Glutarate | n.a. | n.a. | 2.0-47.5    | 0.3-2.0   | n.a. | n.a. | n.a. | 1.7-6.9  | n.a. |
| Succinate | n.a. | n.a. | 2.7-54.6    | 1.2-7.0   | n.a. | n.a. | n.a. | 3.4-16.9 | n.a. |
| Malate    | n.a. | n.a. | 5.1-76.8    | 0.6-4.0   | n.a. | n.a. | n.a. | 2.8-24.9 | n.a. |
| Tartarate | n.a. | n.a. | 0.3-10.4    | 0.8       | n.a. | n.a. | n.a. | n.a.     | n.a. |
| Malonate  | n.a. | n.a. | 6.8-73.4    | 2.5-18.9  | n.a. | n.a. | n.a. | n.a.     | n.a. |
| Oxalate   | n.a. | n.a. | 180.2-782.8 | 10.0-22.6 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a.     | n.a. |

[1]= Ryu et al., 2007; [2]= Pio et al., 2008; [3]= Cheng et al., 2011; [4]= Urban et al., 2012; [5]= Reche et al., 2012; [6]= van Drooge et al., 2012; [7]= Bi et al., 2008.

**Tabel 7:** Main chemical composition of PM emitted from biogenic sources, i.e. natural background. Values are reported as average concentrations ( $\pm$  standard deviation) or as ranges of possible values that have been reported in the literature. Concentrations are reported in ng/m<sup>3</sup> if not specified (n.a.: not available).

|                             | Ref. 1            | Ref. 2            | Ref. 3            | Ref. 4           | Ref. 5            |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                             | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>2.5</sub> | PM <sub>10</sub> | PM <sub>2.5</sub> |
| OC (g/kg dry fuel)          | 15-50             | n.a.              | 1.91-3.39         | n.a.             | n.a.              |
| EC                          | n.a.              | n.a.              | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| <b>Organic constituents</b> |                   |                   |                   |                  |                   |
| PAHs                        | n.a.              | n.a.              | n.a.              | 1167.5           | n.a.              |
| <i>n</i> -Alkanes           | n.a.              | 1.3-9.2           | n.a.              | 140.7            | n.a.              |
| <i>n</i> -Alkanols          | n.a.              | 3.3-23.1          | n.a.              | 2961             | n.a.              |
| <i>n</i> -Alkanoic acids    | n.a.              | 3.7-51.2          | n.a.              | 10430            | n.a.              |
| Anhydrosaccharides:         |                   |                   |                   |                  |                   |
| Levoglucozan                | n.a.              | 1-55              | n.a.              | n.a.             | 31000             |
| Mannosan                    | n.a.              | 1.8-10.4          | n.a.              | n.a.             | 4180              |
| Galactosan                  | n.a.              | 1-2.6             | n.a.              | n.a.             | 3600              |
| Monosaccharides:            |                   |                   |                   |                  |                   |
| Arabinose                   | n.a.              | 0.4-3.7           | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Glucose                     | n.a.              | 3.1-50.1          | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Fructose                    | n.a.              | 0.1-5.3           | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Mannose                     | n.a.              | 0.8-14.1          | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Galactose                   | n.a.              | 1.4-22.2          | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Disaccharides:              |                   |                   |                   |                  |                   |
| Sucrose                     | n.a.              | 0.7-5.6           | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Maltose                     | n.a.              | 1.3-5.3           | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Myucose                     | n.a.              | 1.5-18.3          | n.a.              | 225              | n.a.              |
| Sugar alcohols:             |                   |                   |                   |                  |                   |
| Mannitol                    | n.a.              | 0.9-10.2          | n.a.              | n.a.             | n.a.              |
| Arabitol                    | n.a.              | 0.7-6.6           | n.a.              | n.a.             | n.a.              |

[1]= Vincente et al. 2012; [2]= Medeiros et al., 2006; [3]= Coz et al., 2010; [4]= Fu et al., 2010; [5]= Giri et al., 2013.

## A.1. References

- Barrero Mazquiaran, M.A., Cantón Ortiz de Pinedo, L., 2007. Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research* 85, 288-299.
- Bi, X., Simoneit, B. R.T., Sheng, G., Ma, S., Fu, J., 2008. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. *Atmospheric Research* 88, 256-265.
- Cheng, Y., Brook, J.R., Li, S.M., Leithhead, A., 2011. Seasonal variation in the biogenic secondary organic aerosol tracer cis-pinonic acid: Enhancement due to emissions from regional and local biomass burning. *Atmospheric Environment* 45, 7105-7112.
- Coz, E., Artíñano B., Clark, L.M., Hernandez, M., Robinson, A.L., Casuccio, G.S., Lersch, T.L., Pandis, S.N., 2010. Characterization of fine primary biogenic organic aerosol in an urban area in the northeastern United States. *Atmospheric Environment* 44, 3952-3962.
- Fu, P., Kawamura, K., Kanaya, Y., Wang, Z., 2010. Contributions of biogenic volatile organic compounds to the formation of secondary organic aerosols over Mt. Tai, Central East China. *Atmospheric Environment* 44, 4817-4826.
- Giri, B., Patel, K.S., Jaiswal, N.K., Sharma, S., Ambade, S., Wang, W., Massey Simonich, S.L., Simoneit, B.R.T., 2013. Composition and sources of organic tracers in aerosol particles of industrial central India. *Atmospheric Research* 120-121, 312-324.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., 2005. Major chemical components of PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Medeiros, P., Conte, M.H., Weber, J.C., Simoneit, B.R.T., 2006. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine. *Atmospheric Environment* 40, 1694-1705.
- Min Li, McDow. S.R., Tollerud, D.J., Mazurek, M.A., 2006. Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment* 40, 2260-2273.
- Pindado, O., Perez, R.M., Garcia, S., Sanchez, M., Galan, P., Fernandez, M., 2009. Characterization and sources assignment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in a rural area of Spain. *Atmospheric Environment* 43, 2796-2803.
- Pio, C.A., Legrand, M., Alves, C.A., Oliveira, T., Afonso, J., Caseiro, A., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Gelencser, A., 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment* 42, 7530-7543.



- Reche, C., Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Moreno, T., Hillamo, R., Teinilä, K., Saarnio, K., Seco, R., Peñuelas, J., Mohr, C., Prévôt, A.S.H., Querol, X., 2012. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment* 427-428, 175-190.
- Ryu, S.Y., Kwon, B.G., Kim, Y.J., Kim, H.H., Chun, K.J., 2007. Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea. *Atmospheric Research* 84, 362-373.
- Tsapakis, M., Lagoudakia, E., Stephanou, E.G., Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Oyola, P., von Baer, D., 2002. The composition and sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36, 3851-3863.
- Urban, R.C., Lima-Souza, M., Caetano-Silva, L., Queiroz, M.E.C., Nogueira, R. F.P., Allen, A.G., Cardoso, A.A., Held, G., Campos, M.L.A.M., 2012. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. *Atmospheric Environment* 61, 562-569.
- van Drooge, B.L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prévôt, A., Day, A.D., Jimenez, J.L., Grimalt, J.O., 2012. Molecular marker characterization of the organic composition of submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions. *Atmospheric Environment* 61, 482-489.
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C. 2012. Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009. *Atmospheric Environment* 57, 186-196.

# Bijlage B. Health effects

During the last decade a number of epidemiological and toxicological studies provided convincing evidence that the current levels of particulate matter (PM) pose adverse effects to human health and the environment (WHO, 2013). In general terms, the population exposure to PM reduces life expectancy by almost 9 months on average in Europe. In addition, atmospheric pollutants cause severe impacts on the ecosystems, where aerosols mainly impair the vegetation growth, leading to eutrophication (i.e. excess of nutrients) and biodiversity loss.

There is no evidence of a safe level of exposure or a threshold below which no adverse health effects occur. In fact, any level related both to short-term and long-term exposure to PM is considered as a strong risk factor contributing to cause detrimental effects on the human health and the environment.

EPA evaluated a number of epidemiological studies evidencing the associations existing between individual constituents of PM and its health effects. The chemical constituents most often included in the studies include black carbon and sulfate. Despite the (increasing) number of the scientific studies providing evidence-based associations between the organic/inorganic constituents of PM and its health effects, for the time being there is not sufficient information allowing to differentiate those components that are mostly related to specific health outcomes.

The main sources of carbonaceous particles are diesel powered engines, the residential burning of wood and coal, power stations using heavy oil or coal, the field burning of agricultural wastes, as well as forest and vegetation (fires). Consequently, black carbon is a universal indicator of a variable mixture of particulate material from a large variety of combustion sources and, when measured in the atmosphere, it is always associated with other substances from combustion of carbon-containing fuels, such as organic compounds (WHO, 2012a). Organic carbon not only originates from combustion, but also originates from atmospheric processes and emissions from vegetation. An example of such an organic compound is isoprene. Due to a lack of data, health studies have not been able to separate primary and secondary organic particles.

As for black carbon, the WHO Regional Office for Europe recently published a report that evaluates systematically its health significance (WHO, 2012b). Estimated effects on health of a  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  increase in exposure were greater for black carbon particles than for  $\text{PM}_{10}$  or  $\text{PM}_{2.5}$ , but estimated effects of an interquartile range increase were similar.

Two-pollutant models in time-series studies suggested that the effect of black carbon particles was more robust than the effect of PM mass. Sufficient evidence was found for an association between daily outdoor concentrations of black carbon and all-cause and cardiovascular mortality, and cardiopulmonary hospital admissions. Evidence was also judged sufficient for an association between long-term black carbon concentration and all-cause and cardiopulmonary mortality.

There are, typically, considerable intercorrelations between particle constituents in ambient air, especially between constituents from the same source. This is only one reason why the detection of associations in epidemiological studies is not enough to judge causality. The WHO report on black carbon (2012b) concluded that black carbon per se may not be responsible for the observed health effects, but that black carbon could be interpreted as an indicator for a wide variety of combustion-derived chemical constituents (WHO Regional Office for Europe, 2012a). The more robust associations observed for black carbon than for PM<sub>2.5</sub> in two-pollutant models in short-term epidemiological studies were interpreted to suggest that black carbon is a better indicator of harmful particle substances from combustion than is total particle mass.

Organic carbon has been included in epidemiological studies less often than black carbon. In most studies published after the 2009 EPA integrated science assessment, (total) organic carbon has been found to be associated with short-term changes in cardiovascular (Delfino et al., 2010a) and respiratory health (Kim et al., 2008), or with changes in the levels of inflammatory markers (Hildebrandt et al., 2009).

In epidemiological studies, the effects of combustion-derived organic carbon are difficult to separate from those of black carbon and/or elemental carbon because of a high correlation due to the common source: combustion processes. Elemental carbon is most strongly associated with primary combustion particles and primary organic carbon, whereas secondary organic aerosol formation is delayed with respect to the primary emissions, because secondary organic carbon is formed during longer range transport in the atmosphere. Secondary organic carbon also has a significant biological component, but this part of PM has hardly been studied in relation to health effects. A series of panel studies have reported that while total organic carbon has not been associated with the outcomes, associations have been observed for primary organic carbon (and not secondary organic carbon compounds) (Delfino et al., 2009). In one study, primary organic carbon was associated with markers for systemic inflammation, whereas secondary organic carbon was associated with a marker for pulmonary inflammation (Delfino et al., 2010b).

Only one study, since the 2005 global update of the WHO air quality guidelines, has evaluated associations between long-term exposure to organic carbon and health (Ostro et al., 2010). For organic carbon, associations were observed for both ischaemic heart disease and pulmonary mortality, whereas elemental carbon was only associated with ischaemic heart disease mortality. It should be noted that organic carbon is a very complex mixture of primary and secondary organic aerosols that may contain specific components with important health outcomes, such as hazardous air pollutants (HAPs); thus, the health impact of organic carbon may greatly vary from site to site and time to time.

The WHO Regional Office for Europe review concluded that black carbon particles may not be a major direct toxic component of fine PM, but it may operate as a universal carrier of a wide variety of chemicals of varying toxicity to the lungs, the body's major defence cells and (possibly) the systemic blood circulation.

## B.1 References

WHO/Europe (2013): Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP project: final technical report.

WHO Europe (2012a): Interim report Supporting Health 2020: governance for health in the 21st century.

WHO Europe (2012b): Health effects of black carbon

L. Hildebrandt, N. M. Donahue, and S. N. Pandis (2009): High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2973–2986.

Ralph J. Delfino, Daniel L. Gillen, Thomas Tjoa, Norbert Staimer, Andrea Polidori, Mohammad Arhami, Constantinos Sioutas, John Longhurst (2011). Electrocardiographic ST-Segment Depression and Exposure to Traffic-Related Aerosols in Elderly Subjects with Coronary Artery Disease. *Environ Health Perspect* 119:196-202.

Delfino, R.J., T. Tjoa, D.L. Gillen, N. Staimer, A. Polidori, M. Arhami, L. Jamner, C. Sioutas en J. Longhurst (2010): Traffic-related air pollution and blood pressure in elderly subject with coronary artery disease. *Epidemiology* 21: 396-404.



**ECN**

Westerduinweg 3  
1755 LE Petten

Postbus 1  
1755 ZG Petten

T 088 515 4949  
F 088 515 8338  
[info@ecn.nl](mailto:info@ecn.nl)  
[www.ecn.nl](http://www.ecn.nl)

