

Oxidatief potentieel van fijnstof verzameld langs verkeerswegen

E.P. Weijers (ECN)
G.P.A. Kos (ECN)
M.E. Gerlofs-Nijland (RIVM)

Augustus 2016
ECN-E--16-001



Verantwoording

Deze studie is uitgevoerd op verzoek van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu (IenM; DGMI Klimaat, Lucht en Geluid) onder projectnaam 'Relatie verkeersemisssies en oxidatief potentieel' (2015). Het ECN-projectnummer is 5.3474. De rapportage is gebaseerd op gegevens afkomstig van meetcampagnes uitgevoerd in 2013 respectievelijk 2014 in het kader van het ECN-Milieuprogramma 2011-2015.

“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, directeuren 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

	Samenvatting	4
1	Inleiding	7
2	Experimentele opzet	9
2.1	Locaties	9
2.2	Instrumenten	9
3	Resultaten	11
3.1	Oxidatief potentieel	11
3.2	PM ₁₀	15
3.3	Elementair en organisch koolstof	17
3.4	Aantallen deeltjes en grootteverdeling	22
4	Discussie en conclusies	27
5	Referenties	29

Samenvatting

In recente studies wordt oxidatieve stress in de longen aangemerkt als een effect na inademing van fijn stof in de lucht. Het ontstaat als de productie van reactieve zuurstofverbindingen, ofwel 'vrije radicalen', de beschikbare antioxidanten overtreft. Het oxidatief potentieel (OP) is de capaciteit van (bijvoorbeeld) fijn stof dergelijke radicalen te produceren. Het wordt voorgesteld als een nieuwe additionele gezondheidsindicator die een sterkere relatie heeft met de (nadelige) biologische reacties dan de massaconcentratie uitgedrukt als PM_{10} en $PM_{2.5}$.

Van fijn stof is bekend dat het na inademing schadelijk is voor de gezondheid. Dit uit zich in effecten als verminderde longfunctie, verhoogde bloeddruk en verlies van gezonde levensjaren. Op verschillende politieke niveaus (gemeentelijk, nationaal, EU) worden daarom maatregelen ontworpen en uitgevoerd die (o.a.) de fijnstofemissies moeten reduceren. Beleidsmakers willen graag weten welke stoffen c.q. eigenschappen van fijn stof er nu werkelijk toe doen. Als bekend is, welke eigenschap of combinatie van eigenschappen verantwoordelijk is voor de geconstateerde gezondheidseffecten, kunnen reductiemaatregelen gericht genomen worden.

Het hier gepresenteerde onderzoek richt zich daarom op het identificeren van die eigenschappen. De studie beschrijft de relaties die bestaan tussen enerzijds PM_{10} , elementair koolstof (EC; 'roet') en organisch koolstof (OC), aantallen (ultrafijne) deeltjes en grootteverdeling, en anderzijds het oxidatief potentieel van verkeersgerelateerd fijn stof. Fijn stof is daartoe verzameld windopwaarts en windafwaarts van drukke verkeerswegen (N9 en A9), en vervolgens geanalyseerd op chemische samenstelling en de mate van OP.

Het blijkt dat de hoogste OP-waarden gemeten worden vlakbij de weg (windafwaarts). De toename is in de orde van 70-80% ten opzichte van het achtergrondniveau (windopwaarts). Verkeersemissies hebben dus een grote invloed op het OP van fijn stof. Daarnaast hebben verkeersemissies een meetbare bijdrage aan elementair koolstof en het aantal (ultrafijne) deeltjes in de lucht nabij de verkeersweg.

Deze studie laat verder zien dat veranderingen in het oxidatief potentieel van fijn stof vooral overeenkomen met veranderingen in de aanwezigheid van elementair koolstof

en de grootte van de fijnstofdeeltjes. De geïdentificeerde grootteklasse welke in verband wordt gebracht met het OP blijkt niet dezelfde langs de N9 en A9. Verschillen in meetopzet, apparatuur, verkeerssamenstelling en -intensiteit spelen mogelijk een rol. De relatie tussen organisch koolstof en OP is onzeker, terwijl een parameter als PM₁₀ slechts zwak correleert met OP.

Dit resultaat ondersteunt de beleidskeuze om verbrandingsemissies verder terug te dringen. Meer dan voorheen zou beleid zich nog kunnen richten op de fijnstofemissies door dieselmotoren in oude én nieuwe voertuigen, en gebruikt in de scheepvaart; deze bronnen emitteren namelijk in belangrijke mate elementair koolstof en (ultrafijne) deeltjes. Hierbij is het van belang na te gaan of technische verbeteringen (bijv. onder invloed van strengere EU-eisen), ook daadwerkelijk leiden tot verminderde uitstoot. Deze studie laat zien dat de beoordeling van parameters als elementair koolstof en aantallen (ultrafijne) deeltjes belangrijke criteria kunnen zijn voor het vaststellen van het succes van dergelijke maatregelen en het daadwerkelijk verlagen van de OP concentraties.

1

Inleiding

Luchtverontreiniging wordt gekarakteriseerd als gassen en deeltjes die doorgaans in de lucht komen door menselijk handelen. De trend is dat de lucht in Nederland steeds schoner wordt voornamelijk door terugdringing van sulfaat en roet door emissiebeperkende maatregelen. Toch is er in de media nog veel aandacht voor fijn stof. Redenen voor deze aandacht zouden kunnen zijn dat op een aantal plaatsen de Europese normen (voor PM_{10} en $PM_{2.5}$) nog steeds worden overschreden én bewustwording van de eventuele schadelijkheid. Fijn stof is een complex mengsel van deeltjes afkomstig van een groot aantal bronnen. Verbrandingsprocessen - er wordt vooral gewezen op dieselmotoren - lijken hieraan een grote bijdrage te leveren. Ook zeezout, opwaaiend bodemstof of zelfs schimmels, bacteriën (en afbraakproducten daarvan, bijvoorbeeld endotoxines) en virussen maken onderdeel uit van fijn stof.

Voor een effectief beleid is de overheid er bij gebaat inzicht te hebben in welke componenten, in welke mate, welk soort gezondheidseffecten veroorzaken. Epidemiologische studies leveren de aanwijzingen voor relaties tussen de stoffen in de lucht en de nadelige effecten op onze gezondheid. Door gebrek aan grote hoeveelheden data en de reeks onbekende variabelen is het echter lastig om vast te stellen welke stoffen er werkelijk toe doen en ook over het onderliggende mechanisme is nog maar weinig bekend. De totale hoeveelheid fijn stof in de lucht (PM_{10}) lijkt echter niet de beste voorspeller voor ziekte en sterfte, mede doordat niet alle stoffen in het luchtverontreinigingsmengsel even schadelijk zijn. De oxiderende capaciteit of 'oxidatief potentieel' (OP) van het fijn stof is een geïntegreerde effectmaat en mogelijk een betere voorspeller van de gezondheidseffecten van fijn stof dan PM_{10} of $PM_{2.5}$. OP integreert verschillende biologische eigenschappen die het effect zijn van deeltjesgrootte, oppervlakte en chemische samenstelling.

Oxidatieve stress is een belangrijk effect dat optreedt na inademing van fijn stof in de lucht (Nel, 2005). Antioxidanten (bv. vitamine C en E) kunnen in onze longen een zekere mate van bescherming bieden maar dit beschermingsmechanisme kan verzadigd raken bij hoge of chronische blootstelling aan bijvoorbeeld fijn stof. Als gevolg daarvan zal 'oxidatieve stress' optreden, een overmaat van zeer reactieve producten (radicalen) die het slijmvlies van de luchtwegen beschadigen waarbij bepaalde

ontstekingsbevorderende stoffen vrijkomen en geactiveerd worden. Zo ontstaat ter plaatse een ontstekingsreactie en kunnen de longen beschadigd raken.

Er bestaat veel belangstelling voor eigenschappen van - of bestanddelen in – fijn stof die een rol spelen bij het OP van fijn stof. Daarom hebben we in deze studie onderzocht of er associaties bestaan tussen enerzijds PM_{10} , elementair en organisch koolstof (EC en OC), aantallen en grootte van deeltjes in de lucht, en anderzijds het oxidatief potentieel. Daartoe zijn er boven- en benedenwinds van verkeerswegen fijnstofstofmonsters verzameld en geanalyseerd om inzicht te krijgen in het OP van verkeersemissies.

2

Experimentele opzet

In 2013 en 2014 zijn op twee locaties meetcampagnes uitgevoerd om data en monsters te verzamelen voor deze studie. In 2013 werd dit gedaan langs de provinciale weg N9 ter hoogte van Schoorldam en in 2014 langs de snelweg A9 (ten oosten van Heemskerk).

2.1 Locaties

De campagne langs de provinciale weg N9 vond plaats in de periode oktober – december 2012. Er is op drie punten gemeten, één station windopwaarts van de N9 en twee windafwaartse stations (bij wind met een west-component) op afstanden van 15 en 75 m gerekend van de kant van de weg. Het windopwaartse meetstation van de N9 lag op ongeveer 30 m ten westen van de N9 (en versprongen ten opzichte van de windafwaartse stations omdat meer nabije meetpunten praktisch niet geschikt waren).

De tweede campagne werd uitgevoerd langs de snelweg A9 ten oosten van Heemskerk. De meetperiode was november – december 2014. Ook hier waren drie meetpunten met één station bovenwinds van de A9 (bij westenwind) en twee windafwaarts op afstanden van 25 en 80 m van de wegrand.

2.2 Instrumenten

In beide meetcampagnes zijn dezelfde parameters gemeten: hoeveelheid fijn stof (PM_{10} in $\mu g/m^3$), elementair en organisch koolstof (EC en OC, in $\mu g/m^3$), aantallen deeltjes in de lucht (per cm^3), grootte van de deeltjes, en oxidatief potentieel (OP in au/m^3 ; au= 'arbitrary units').

De fijn-stof massa is gemeten op de verschillende meetstations na verzameling met behulp van Leckels. Hiermee wordt het stof op filters verzameld (volgens voorschrift CEN EN 12341) en weging van het filter geeft vervolgens aan hoeveel fijn stof er verzameld is. Langs de N9 is dagelijks zowel een kwartsvezelfilter als een teflonfilter beladen. De monsternamen gebeurde met PM₁₀-afscheiding. Langs de N9 was dit met een debiet van 4 m³/uur. Dat is niet de Europese standaard van 2.3 m³/uur, maar er is in deze campagne voor gekozen om zoveel mogelijk belading te verkrijgen voor de analyses. De afscheiding ('monsterkop') is wel volgens de standaard. Langs de A9 is er per twee dagen gemonsterd met de standaard van 2.3 m³/uur. Ook hier zijn twee type filters simultaan bemonsterd.

Na afloop is voor beide filters door weging de massa van het fijn stof bepaald. De kwartsvezelfilters zijn vervolgens gebruikt voor EC- en OC-analyses van het opgevangen stof (uitgevoerd met een zogenaamde Sunset-opstelling door GGD Amsterdam volgens NPR-CEN/TR 16243:2011 EN). De teflonfilters zijn geanalyseerd op oxidatief potentieel met behulp van een EPR-analyse (door RIVM, Bilthoven). De EPR-assay meet het oxidatief potentieel op basis van de mogelijkheid van fijn stof om hydroxyl radicalen te genereren in aanwezigheid van waterstofperoxide en de spin trap 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO) (Janssen et al., 2014).

De meetcampagne bij de N9 resulteerde in een dataset van 22 dagen waarbij per meetstation dus twee filters verzameld zijn (132 filters in totaal). Voor de A9 zijn er in totaal 42 filters bemonsterd op drie locaties over een periode van 14 dagen. De kwartsvezel- en teflonfilters zijn bij de A9 simultaan bemonsterd met een duur van 2 dagen. Het kwartsvezeltype gebruikt in de metingen langs de A9 is van een ander type dan gebruikt langs de N9.

Windafwaarts stond op de meetstations van beide locaties (N9 en A9) een SMPS-systeem voor de bepaling van de deeltjesgrootte verdeling en aantallen deeltjes (diameter tussen 20 en 600 nm). Totaal aantal deeltjes is berekend uit de gemeten grootteverdelingen. Bij de A9-metingen werd windopwaarts ook totaal aantal deeltjes gemeten (met een CPC systeem).

Voor de bepaling van windsnelheid en richting is (op beide locaties) windafwaarts een meteostation (Vaisala) geplaatst.

3

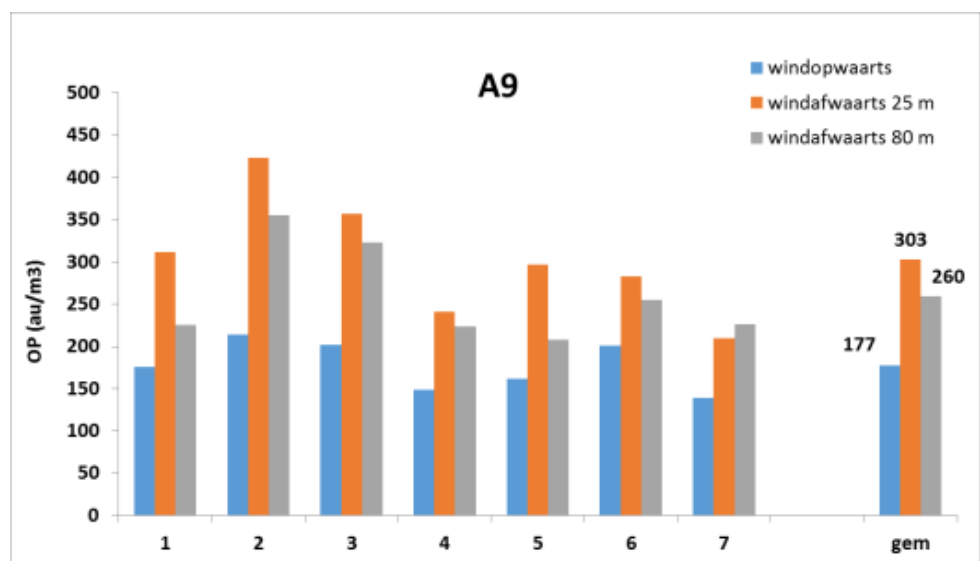
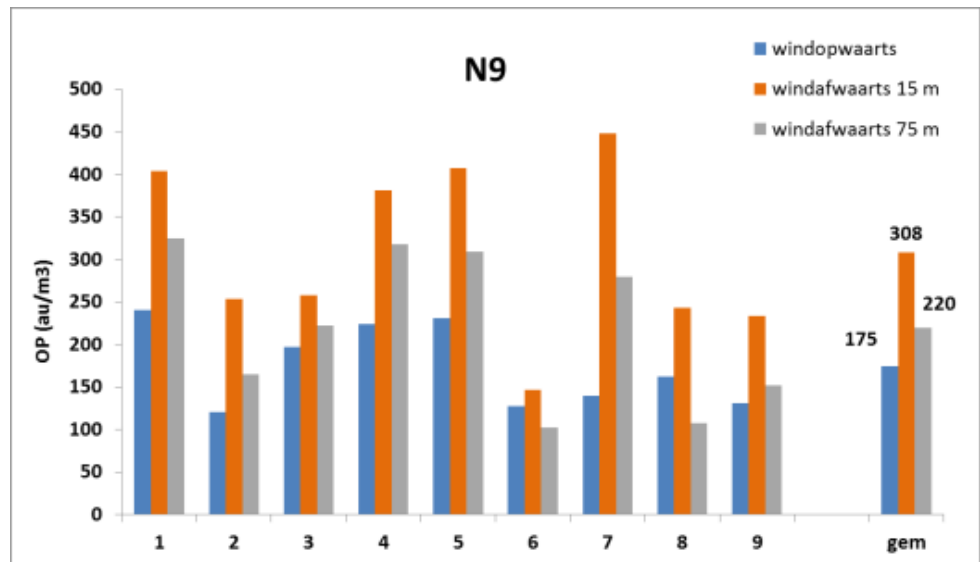
Resultaten

Om te bepalen welke componenten of eigenschappen van fijn stof een rol spelen bij de mate van het oxidatief potentieel zijn de verbanden (correlatiecoëfficiënten) tussen OP enerzijds en massaconcentratie, elementair en organisch koolstof, en de deeltjesgrootte anderzijds onderzocht. Zo zijn de correlatiecoëfficiënten berekend tussen aantallen deeltjes per grootteklasse en OP-waarde met als doel te kunnen duiden welke deeltjesgrootten (extra) vertegenwoordigd zijn bij hogere OP-waarden.

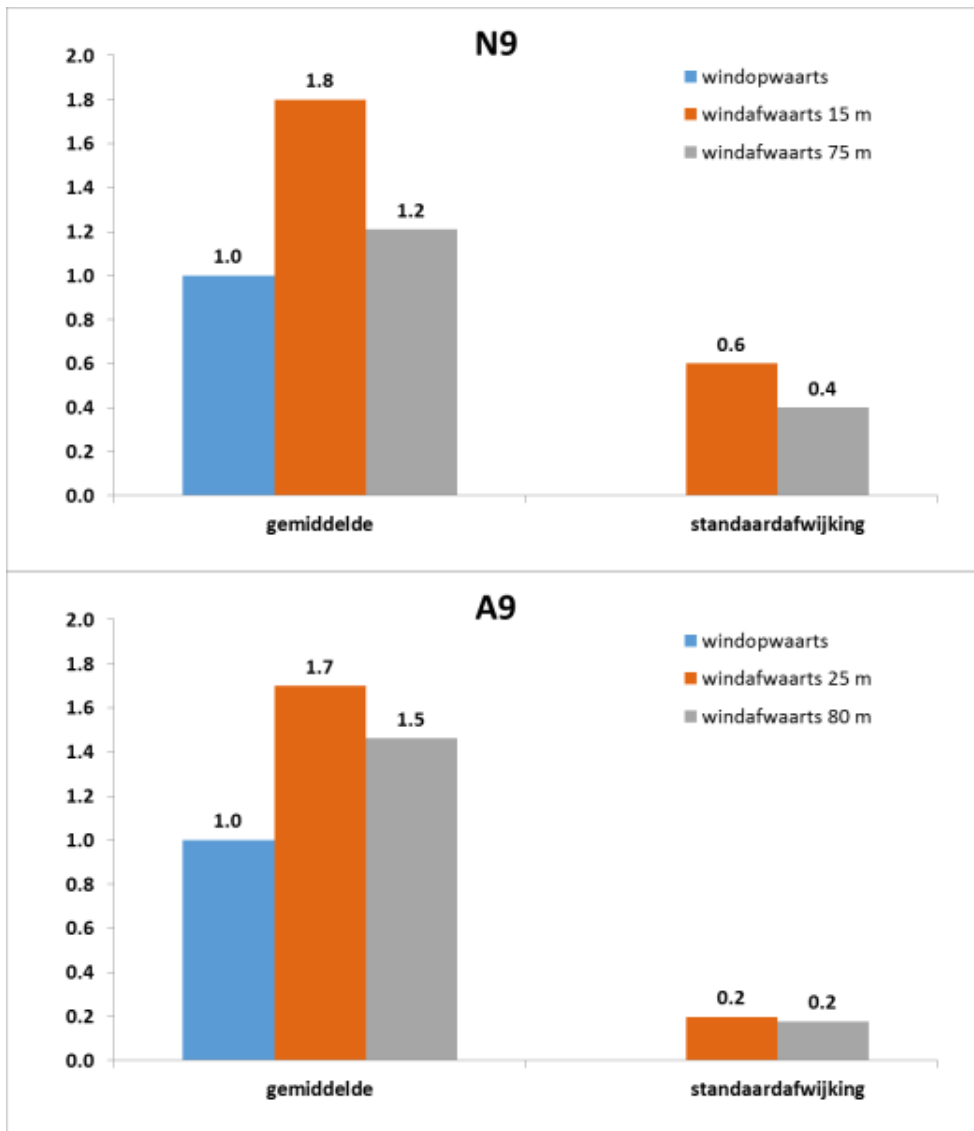
Voor de analyses zijn alleen de dagen meegenomen waarbij de windrichting zodanig was (ruwweg van west naar oost) dat de verkeersemmissies de meetpunten benedenwinds (ten oosten van de weg) konden bereiken. Het criterium was dat gedurende minimaal 80% van de tijd de windrichtingsvector een component heeft loodrecht op de as van de weg (en naar het oosten gericht). Dit resulteerde in 9 meetdagen voor de N9 dataset en 7 meetdagen voor de A9 dataset.

3.1 Oxidatief potentieel

De gemiddelde OP-waarden gemeten langs de N9 en de A9 zijn afgebeeld in **Figuur 1** gemiddeld over die dagen dat de windrichting voor meer dan 80% van de tijd uit westelijke richting kwam. De gemiddelde niveaus over de gehele meetperiode zijn weergegeven in **Figuur 2**; hierbij zijn de waardes genormeerd door de bovenwindse waarde.



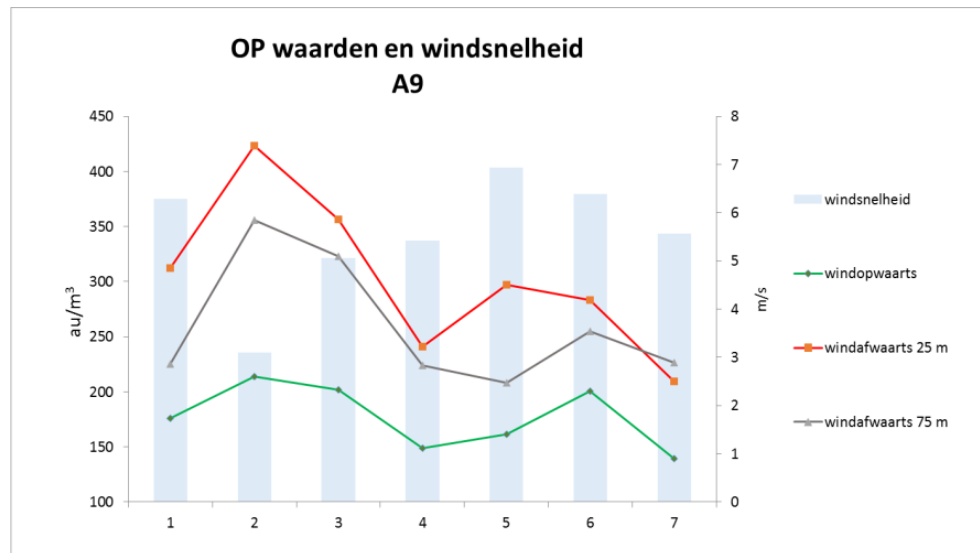
Figuur 1: OP-waarden van fijn stof verzameld tijdens de meetcampagnes langs de N9 (boven) en A9 (onder) voor dagen met overwegend westelijke windrichting.



Figuur 2: Gemiddelde verhouding OP windafwaarts en windopwaarts voor N9 (boven) en A9 (onder) met bijbehorende standaardafwijking voor de gehele meetperiodes.

Uit de figuren blijkt dat de OP-waarde het hoogst is dichtbij de weg. Het resultaat is ruwweg vergelijkbaar voor beide verkeerswegen: een verhoging met een factor 1.7-1.8 op het meetpunt nabij de weg (ten opzichte van de waarden windopwaarts). De afstand van het meetpunt ten opzichte van de weg is bepalend: verder weg neemt het OP van fijn stof af. Dit betekent dat verkeersemissies een belangrijke bijdrage leveren aan het oxidatief potentieel van fijn stof. Dit is in overeenstemming met onderzoek van Boogaard et al. (2012) in een stedelijk gebied en Janssen et al. (2014) waarbij het OP van fijn stof afkomstig van verschillende bronnen is onderzocht.

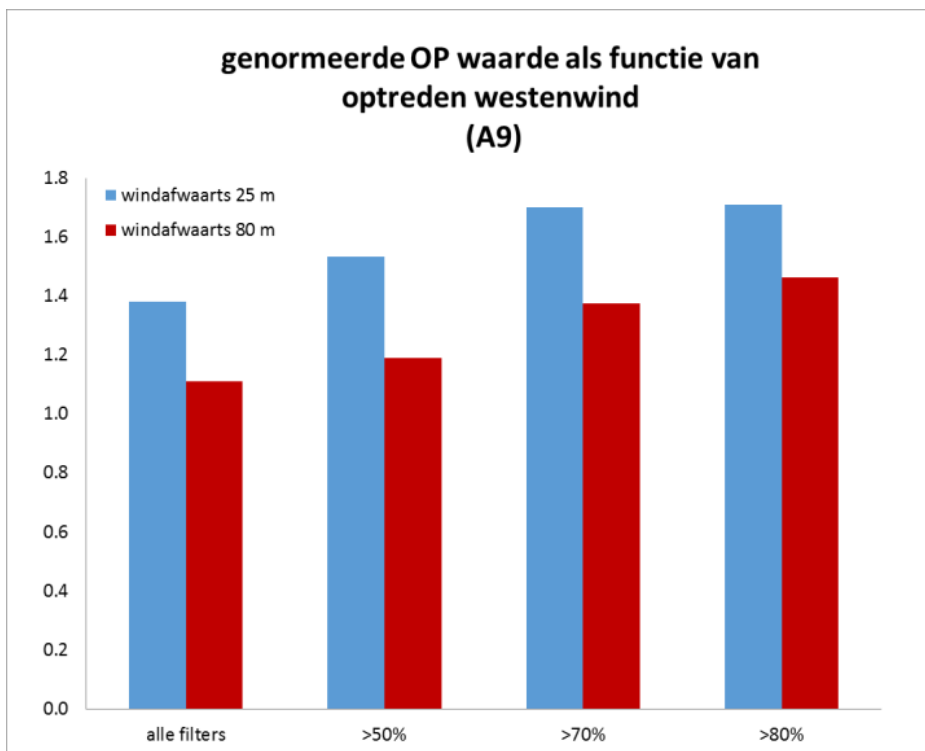
Een andere parameter die invloed heeft op de luchtkwaliteit is de windsnelheid. Om na te gaan of dit ook voor OP geldt, is voor de A9- meetcampagne de gemiddelde OP-waarde voor de drie stations en de windsnelheid per dag afgebeeld in **Figuur 3**.



Figuur 3: Verloop van daggemiddelde OP-waarden (linker y-as) en windsnelheid (rechter y-as) tijdens de A9-meetcampagne voor de zeven meetdagen.

De figuur suggereert dat als het harder waait de OP waardes van het fijn stof lager zijn af. Dit is het gevolg van meer verdunning door toegenomen turbulentie van de atmosfeer. Voor het meetpunt vlakbij de weg (windafwaarts 25 m) is sprake van een middelmatig tot hoge correlatie ($r = 0.73$).

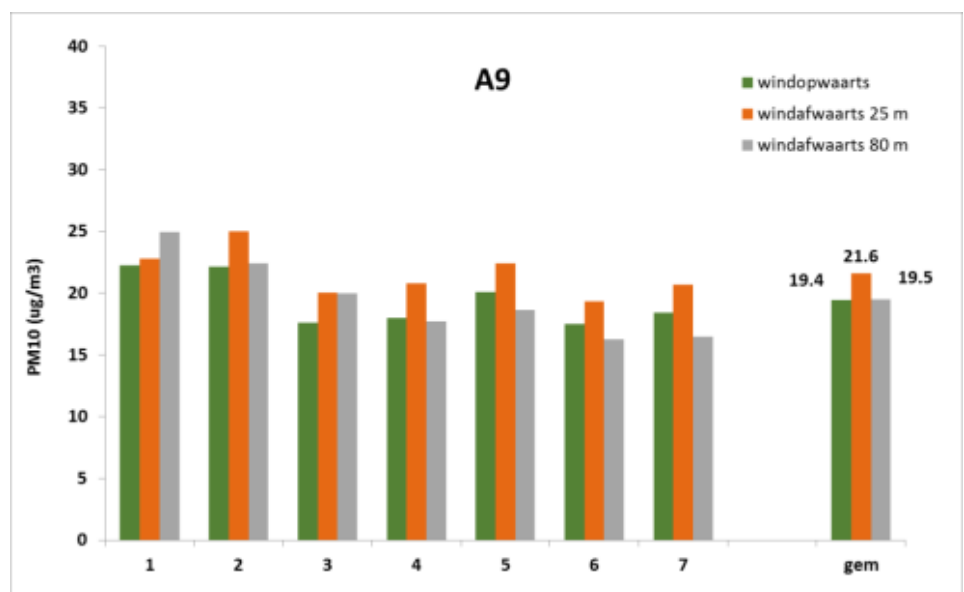
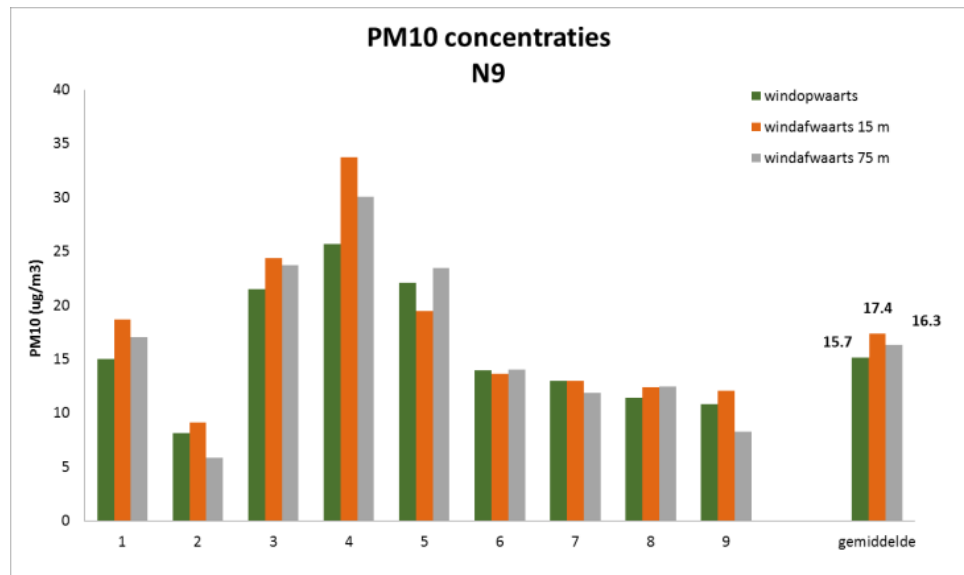
De trend van toenemende OP-concentraties bij westenwind is ook te zien in **Figuur 4**. Achtereenvolgens zijn in de figuur afgebeeld de OP waarden gemiddeld over alle beschikbare geanalyseerde filters en het resultaat voor de reeksen waarbij de wind meer dan 50, 70 en 80 % van de tijd westelijk was. Genormeerd is op de achtergrondwaarde. Te zien is dat de OP waarden stijgen op beide windafwaartse meetpunten als westenwind vaker optreedt.



Figuur 4: Genormeerde OP waarden windafwaarts als functie van optreden van westenwind (A9-campagne).

3.2 PM₁₀

De gemiddelde massaconcentraties (verzameld op de kwartsvezelfilters) tijdens beide campagnes zijn hieronder afgebeeld (**Figuur 5**).



Figuur 5: Gemeten massaconcentraties (PM_{10}) per filter langs de N9 (boven) en A9 (onder) van de voor westenwind geselecteerde filters.

Gemiddeld genomen is het resultaat volgens verwachting: op beide locaties is PM_{10} het hoogst op het benedenwindse meetpunt vlak bij de weg. Het verschil met bovenwinds bedraagt ruwweg $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voor zowel de N9- als de A9-campagne. Het verschil tussen bovenwinds en het tweede meetpunt verder benedenwinds is minder groot: langs de N9 is dit verschil gehalveerd (ten opzichte van 15 m) ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) terwijl bij de A9 er geen verschil in PM_{10} meer meetbaar is. De massaconcentraties zijn het hoogst langs de A9. Dit kan verklaard worden uit de hogere PM_{10} niveaus in de toegevoerde lucht (windopwaarts) tijdens beide meetcampagnes ($+4 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De veel hogere verkeersintensiteit op de A9 lijkt dus weinig invloed te hebben op de PM_{10} concentraties windafwaarts. Overigens is het van belang rekening te houden met de nauwkeurigheid van de gravimetrische methode voor het bepalen van de massa op filters (ca. 20%) aangezien dit een rol begint te spelen bij deze geringe verschillen. Verder kan het zijn dat het veel intensievere verkeer langs de A9 voor verdunning van

de aangevoerde lucht kan zorgen door verhoogde turbulentie (en lagere concentraties).

Tabel 1 toont de correlatiecoëfficiënt van PM_{10} met OP per locatie en meetstation. Opnieuw zijn alleen de filters met overwegend westelijke wind meegenomen in deze analyse.

Tabel 1: Correlatiecoëfficiënten voor OP met PM_{10} voor de N9- en A9 campagnes

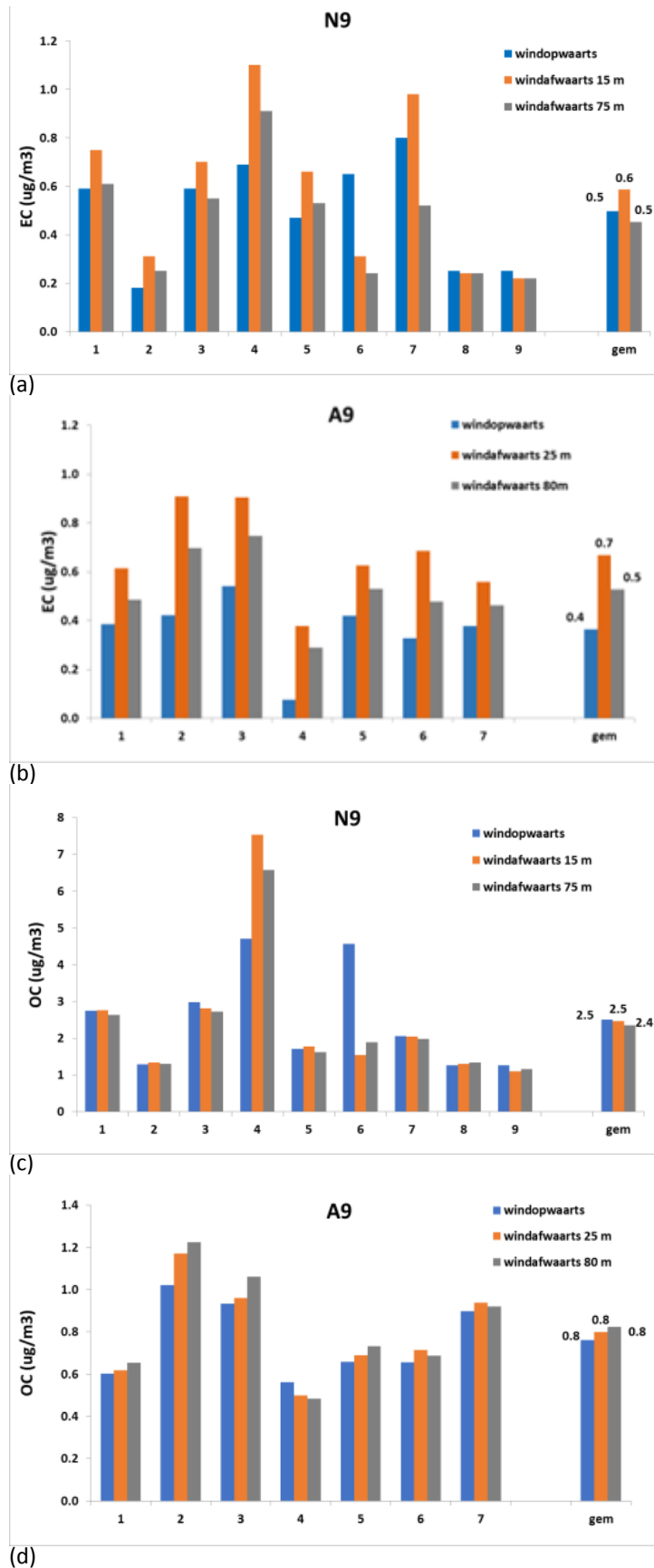
OP en PM_{10}	N9	A9
Windopwaarts	0.60	0.33
Windafwaarts (vlakbij weg)	0.10	0.38
Windafwaarts	0.33	0.10

Zowel langs de N9 als de A9 zijn de (meeste) correlaties tussen OP en PM_{10} zwak of niet aanwezig. Dit duidt er op dat deze parameter (PM_{10}) minder geschikt is als mogelijke indicator voor gezondheidseffecten (althans via de aangenomen associatie met OP). Een andere 'veroorzaker' van hoge OP-waardes zou geschikter kunnen zijn als gezondheidsindicator en vermoedelijk is dat een eigenschap of bestanddeel dat niet de PM_{10} -massa domineert. In het vervolgonderzoek is daarom de relatie tussen OP en EC, OC, deeltjes aantallen en -grootte onderzocht.

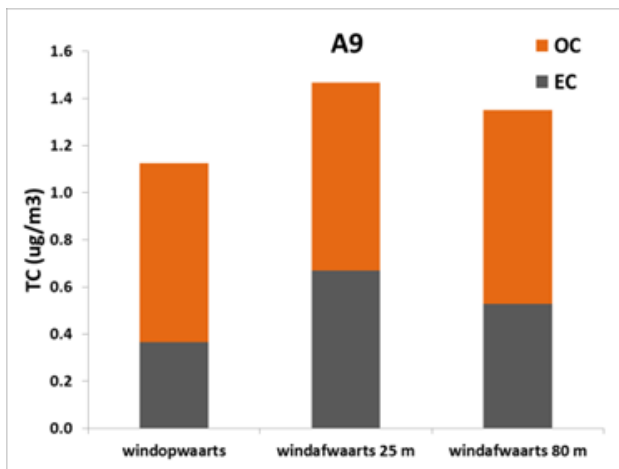
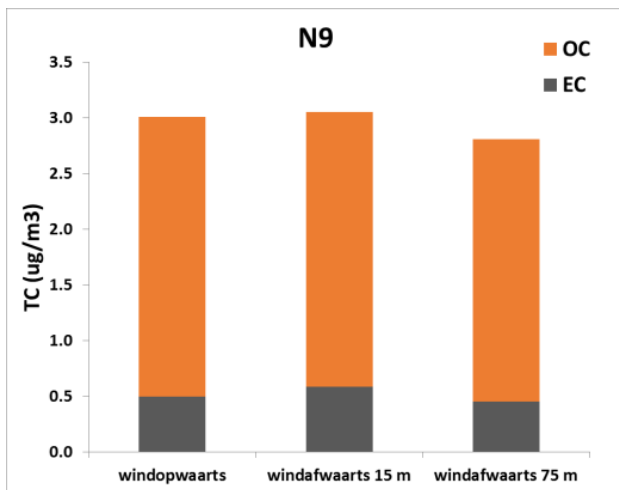
De sterkere relatie van fijn stof van de windopwaartse metingen met OP bij de N9-locatie zou veroorzaakt kunnen zijn doordat de eigenschap die een associatie heeft met OP gelijkmatiger 'verdeeld' is. Doordat de massatoename achter de weg gering is, was niet te verwachten dat er een sterk verband is met massaconcentratie windafwaarts van de weg. Bij de stations windafwaarts zal OP waarschijnlijk beter correleren met die eigenschap van fijn stof die ter plaatse 'toegevoegd' wordt.

3.3 Elementair en organisch koolstof

De concentraties voor elementair koolstof (EC) en organisch koolstof (OC) zoals gemeten op beide locaties zijn afgebeeld in onderstaande **Figuur 6** voor de geselecteerde dagen (windrichting > 80% uit westelijke richting) en voor totaal koolstof ($TC = EC + OC$; **Figuur 7**).



Figuur 6: EC- en OC-concentraties per filter langs N9 ((a) resp. (b)) en A9 ((c) resp. (d)) van de voor westenwind geselecteerde filters.



Figuur 7: De gemiddeld TC (=EC+OC) concentraties per locatie voor geselecteerde filters langs de N9 (boven) en de A9 (onder).

Wat opvalt, is dat de gemiddelde verschillen, vooral voor OC, tussen de meetpunten relatief klein zijn. Voor EC is het beeld als verwacht: het hoogst vlak bij de weg terwijl op het verder weg gelegen meetpunt al weer (bijna) sprake is van het achtergrondniveau. In het geval van OC zijn er geen significante concentratieverschillen meetbaar.

Voor EC zijn de gemiddelde concentraties vergelijkbaar langs de N9 en A9. Dat is eigenaardig omdat er op de A9 veel meer verkeer is (met navenant te verwachten hogere EC-waarden). In het geval van OC is de gemiddelde waarde langs de A9 ruwweg een factor drie lager; ook na weglating van meting nummer 4 die een uitschieter was (**Figuur 7**) blijft er een duidelijk verschil. Mogelijk speelt het gebruik van een ander type kwartsvezelfilter langs de A9 hier een rol.

De relatie tussen OP en de gemeten hoeveelheden EC en OC uitgedrukt in correlatiecoëfficiënten is te zien in onderstaande **Tabel 2** en **Tabel 3**. Hier zijn de daggemiddelde concentraties van OP per meetpunt met vergeleken met die van EC en OC.

Tabel 2: Correlatiecoëfficiënten voor OP met EC voor de N9- en A9 campagnes

OP en EC	N9	A9
Windopwaarts	0.12	0.25
Windafwaarts (vlakbij weg)	0.66	0.73
Windafwaarts	0.75	0.65

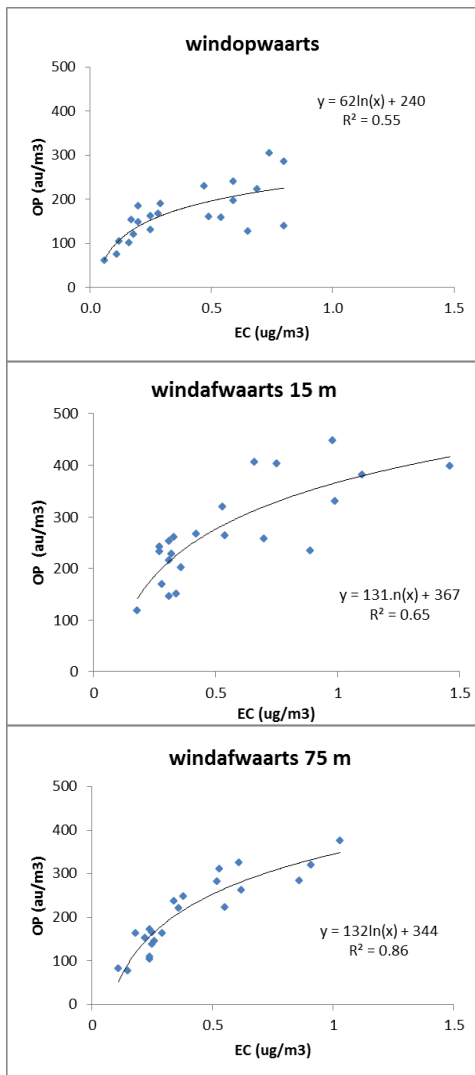
Tabel 3: Correlatiecoëfficiënten voor OP met OC voor de N9- en A9 campagnes

OP en OC	N9	A9
Windopwaarts	0.08	0.18
Windafwaarts (vlakbij weg)	0.36	0.36
Windafwaarts	0.24	0.70

Op de windopwaartse achtergrondlocatie is een relatie tussen EC en OP verwaarloosbaar. Er is een middelmatig tot hoge correlatie tussen EC en OP op beide meetlocaties windafwaarts van de wegen met correlatiecoëfficiënten boven de 0.65. Op 15 m van de N9-weg lijkt de relatie met EC minder sterk (0.66) dan op 75 m van de weg waar een relatie met EC met een correlatiecoëfficiënt van 0.75 gevonden wordt. Een reden voor de lagere correlatie vlak langs de weg kan zijn dat de EC waarden vlak langs de weg deels beïnvloed worden door slijtage-emissies (zwaardere deeltjes afkomstig van banden en remvoering) die extra bijdragen aan EC maar niet aan OP. Mogelijk dragen ook emissies ter plaatse van het tweede meetpunt bij aan de EC-concentraties (en OP waarden). Langs de A9 is het beeld andersom maar hier is de afstand tot de weg groter (25 m) zodat de bijdrage van de weg op dit meetpunt minder groot is.

Uit de analyse van de relatie van OC met OP blijkt dat er niet zoveel verschil is tussen de gemiddelde concentraties op de drie meetpunten. Het verband met OP is nauwelijks aanwezig en beduidend minder sterk dan in het geval van EC. Een verklaring kan zijn dat het aangevoerde OC zo hoog is dat deze domineert ten opzichte van het lokaal toegevoegde OC (dit geldt voor beide locaties). Een andere mogelijkheid is dat de test die gebruikt is voor de OP analyse niet specifiek genoeg is voor de organische componenten.

In de N9-dataset blijkt ook een middelmatig tot sterk verband te bestaan tussen de dagwaarden voor OP en EC voor alle beschikbare meetdagen tijdens deze campagne (dus ook bij minder geschikte windrichtingen). Dit is afgebeeld in **Figuur 8**.

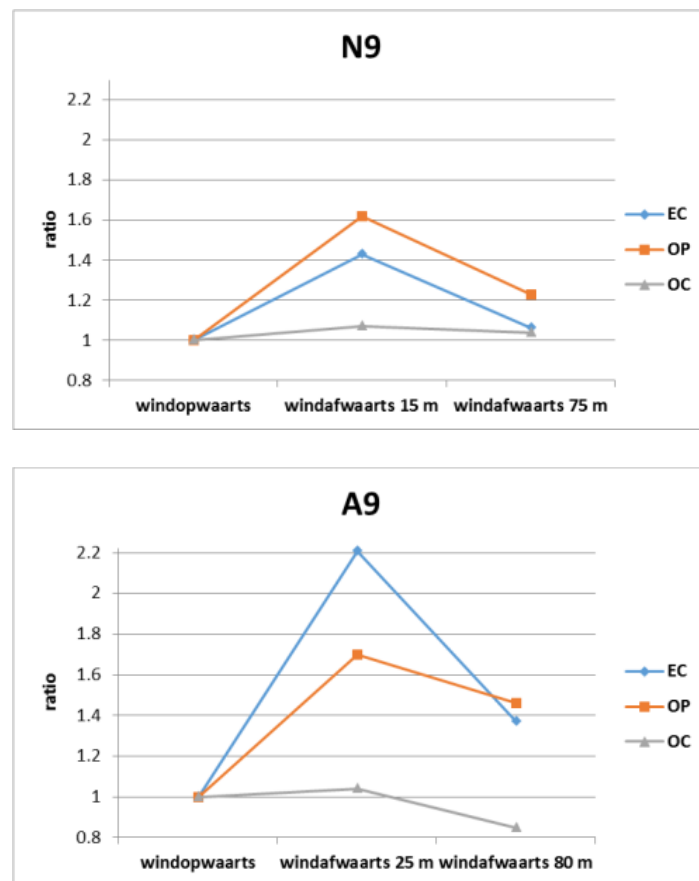


Figuur 8: Correlatie tussen OP- en EC- concentraties voor alle beschikbare meetdagen tijdens de N9-campagne.

Een logaritmische functie beschrijft het best het verband tussen OP en EC: een snelle stijging voor de lagere EC concentraties gevolgd door een langzamere toename bij het oplopen van EC. De spreiding wordt groter bij hogere waarden voor EC. Opmerkelijk is verder dat deze relatie ook gevonden wordt op het windopwaartse meetpunt langs de N9. Dit verband is overigens niet teruggevonden in de A9-dataset.

Het minder sterk worden van het verband van EC en OP naarmate de concentratie EC toeneemt kan te maken kunnen hebben met een afnemend OP bij lang verblijf van EC (en bijbehorende componenten) in de atmosfeer of door het vermengd raken met andersoortig fijn stof, het zogenaamde 'aged aerosol'; er zit dan bijvoorbeeld veel meer zout in het aerosol in de vorm van vooral ammoniumnitraat. De concentratie EC is bij een hoog EC-gehalte voor een toenemend deel afkomstig van verder gelegen bronnen, dat is te zien aan de achtergrondconcentratie van EC zoals aangegeven met de windopwaartse meting.

Ook is nagegaan wat de gemiddelde verandering is in EC, OC en OP ten opzichte van de achtergrondwaarde (gemeten windopwaarts) (**Figuur 9**).



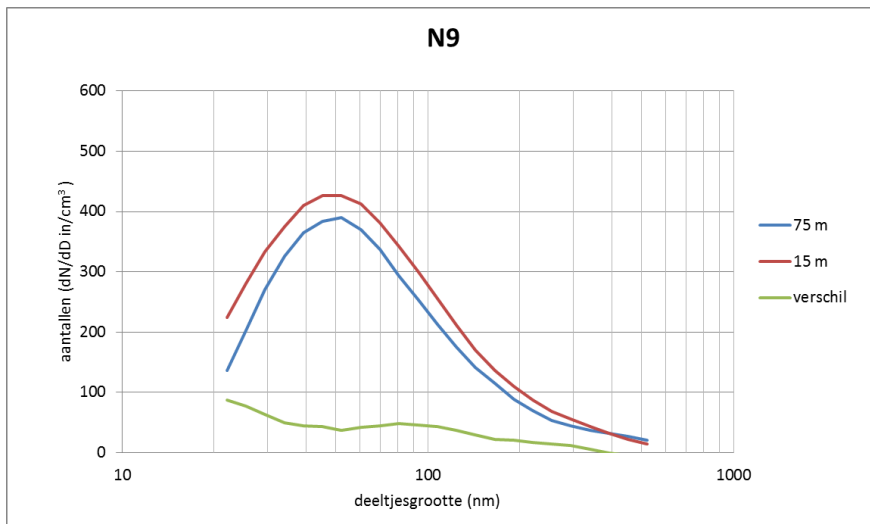
Figuur 9: Relatieve toename van de verschillende componenten ten opzichte van de achtergrond voor N9 (links) en A9 (rechts)

De tendens is voor EC en OP ongeveer hetzelfde: toenemend naarmate het monsterpunt dichterbij de weg ligt ofwel naarmate het meetpunt het meest beïnvloed is door de verkeersemissie. De toename in OP en vooral EC is sterker nabij de A9. Voor OC is de toename zeer klein ten opzichte van de achtergrond (voor A9 op 80 m afstand is zelfs een afname zichtbaar).

3.4 Aantallen deeltjes en grootteverdeling

3.4.1 N9

De deeltjesgrootteverdelingen op de twee windafwaartse meetpunten langs de N9 (gemiddeld over de dagen dat de windrichting van de weg naar de meetopstellingen gericht was) zijn te zien in **Figuur 10**. Er komen dichtbij de weg vooral 'ultrafijne' deeltjes voor en deze zijn dan ook verantwoordelijk voor de hoge aantallen concentraties langs de weg.

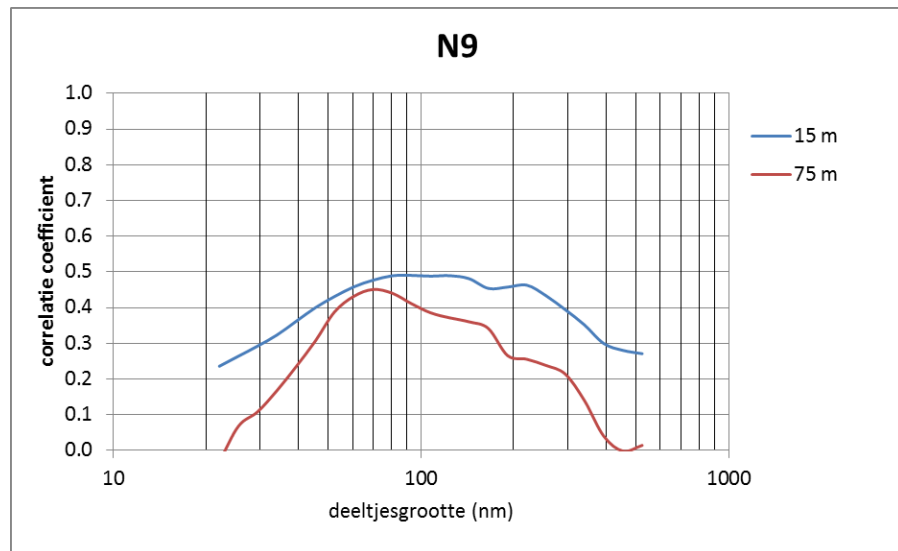


Figuur 10: Gemiddelde deeltjesgrootte-verdelingen windafwaarts van de N9 met bijbehorend verschil.

Op grotere afstand van de weg (75 m) zijn de aantallen lager. De aantallen voor *alle* deeltjesgroottes zijn lager op grotere afstand van de weg. Voorbij 300 nm is het verschil verwaarloosbaar. Dit teruglopen in aantallen treedt dus vooral op in het gebied tot 300 nm. Tijdens het transport van 15 naar 75 m zijn verschillende fysische mechanismen werkzaam: vervluchting van deeltjes, snellere verspreiding ('verdunning') of coagulatie¹ (of een combinatie).

Door de deeltjesaantallen van alle groottes op te tellen vinden we het totale aantal deeltjes (in het werkgebied van het instrument). Dit is vervolgens omgerekend naar een gemiddelde dagwaarde. Deze zijn weer vergeleken met de OP-waarden (van de filters van dezelfde dagen); het resultaat hiervan is afgebeeld in **Figuur 11**.

¹ Coagulatie is het 'samenklonteren' van kleinere deeltjes tot een groter deeltje. Dit gebeurt vooral bij sterk verhoogde aantallen deeltjes (zoals langs een drukke verkeersweg)



Figuur 11: Correlatiecoëfficiënten voor OP en deeltjesgrootte zoals gemeten langs de N9.

Te zien is dat de hoogste correlaties systematisch gevonden worden dichtbij de weg. Op 15 m geldt dit voor een breder gebied (grootte van deeltjes tussen 50-250 nm en een correlatie coëfficiënt. groter dan 0.45) dan op 75 m.

Op 75 m wordt een maximum gevonden rond 70 nm (correlatie van ongeveer 0.45). Dit kan veroorzaakt worden door coagulatie van nucleatie-aerosol onder de 70 nm resulterend in een relatieve toename van deeltjes met een grootte van 70 nm, een proces dat optreedt tussen de 15 en 75 meter van de weg.

3.4.2 A9

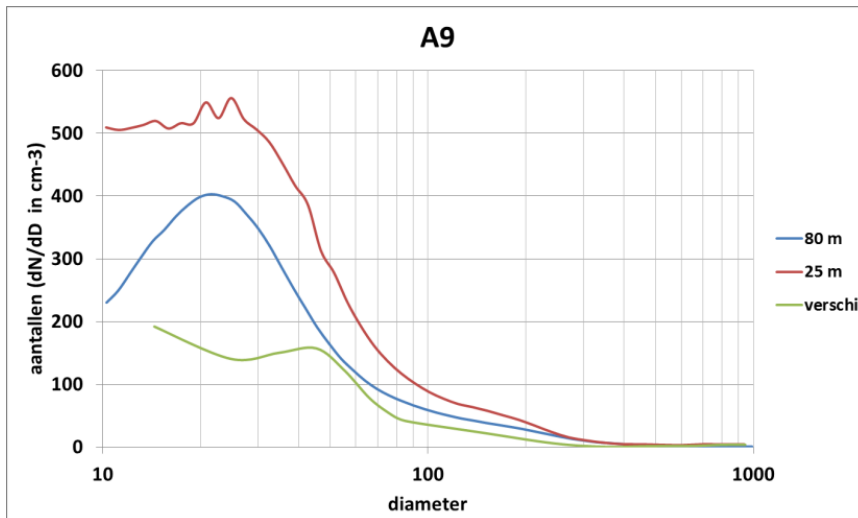
Tijdens de A9-campagne was er in de eerste periode relatief veel oostenwind terwijl in de tweede periode de westelijke wind overheerste. Als de dataset wordt uitgesplitst naar dominante windrichting (**Tabel 4**) blijken bij westenwind (dus directe aanvoer van de weg naar de meetpunten) de concentratie aan aantallen deeltjes nabij de weg 1.5 maal hoger is dan op 80 m.

Tabel 4: Totalen gemiddeld over dagen met overwegend westelijke respectievelijk oostelijke windrichting.

Dominante windrichting		25 m	80 m
Oost (12 dagen)	gemiddelde	3854	3736
	stdev	1594	1603
West (14 dagen)	gemiddelde	9445	6386
	stdev	3676	3199

In **Figuur 12** is de gemiddelde grootteverdeling langs de A9 afgebeeld. Net als langs de N9 zijn de aantallen voor alle deeltjesgroottes systematisch lager op grotere afstand van

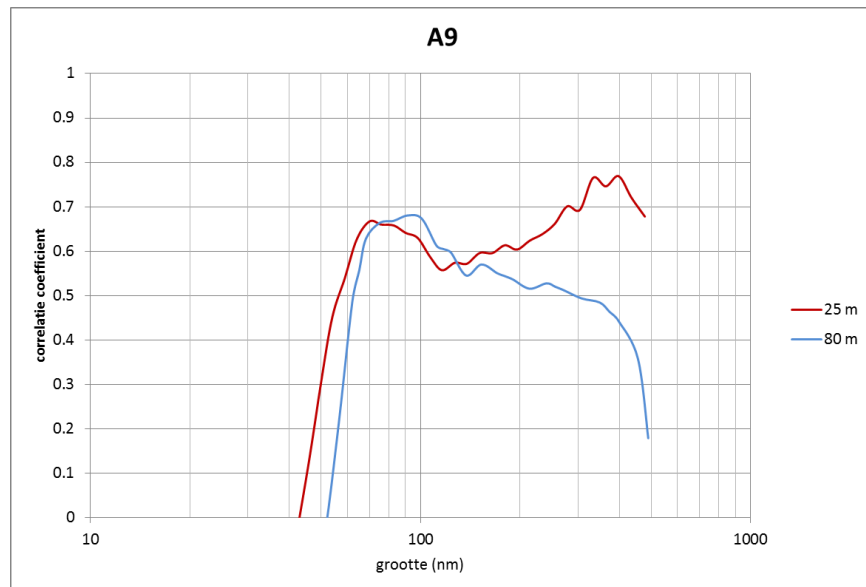
de weg. Vanaf een diameter groter dan 200 nm is het verschil verwaarloosbaar. Duidelijk is dat verreweg de meeste deeltjes kleiner zijn dan 100 nm (net als langs de N9).



Figuur 12: Deeltjesgrootteverdeling langs de A9.

De afname van de kleinste deeltjes tussen 25 m en 80 m bij de A9 heeft ook hier te maken met vervluchting van deeltjes, snellere verspreiding of coagulatie (en/of een combinatie hiervan). Coagulatie zal optreden als de pluimen heterogeen zijn en dus “hotspots” hebben waarin deeltjesconcentraties hoog zijn.

Voor dezelfde periode is gekeken naar de relatie voor deeltjesgrootte met OP (uitgedrukt in correlatiecoëfficiënten per diameterklasse). Dit is te zien in **Figuur 13**.



Figuur 13: Correlatiecoëfficiënten voor OP en deeltjesgrootte zoals gemeten langs de A9

Het beeld is deels vergelijkbaar met de N9. Opnieuw is sprake van verhoogde correlaties over een bepaalde range in de grootteverdeling: voor deeltjes met een diameter tussen 60 en 500 nm. Voor kleinere en grotere deeltjes neemt de correlatie sterk af. Een eerste maximum ligt tussen 70-80 nm (correlatie coëfficiënt > 0.65) voor beide windafwaartse meetpunten; een tweede is te vinden bij 300-400 nm (correlatie coëfficiënt ≈ 0.75) voor het 25 m meetpunt.

Vergeleken met de N9 is het resultaat voor de A9 enigszins naar rechts verschoven. Dit kan het gevolg zijn van coagulatie in combinatie met het gegeven dat de meetpunten van de A9 verder van de weg afliggen dan bij de N9 het geval was (met meer mogelijkheid tot coagulatie).

Opvallend is verder dat langs de A9 de relatie tussen OP en bepaalde deeltjesgrootte(-klassen) sterker is dan bij de N9 en voor andere groottes weer niet. De reden is (nog) niet bekend.

4

Discussie en conclusies

In recente studies wordt oxidatieve stress aangemerkt als een belangrijk mechanisme resulterend in nadelige gezondheidseffecten welke plaatsvindt na inademing van fijn stof. Het oxidatief potentieel is een maat voor de capaciteit van fijn stof om radicalen te produceren welke bij een onbalans tussen oxidanten en antioxidanten kunnen leiden tot oxidatieve stress. OP wordt voorgesteld als een metriek die een betere relatie heeft met de biologische reacties die optreden na blootstelling aan fijn stof en zou daardoor een betere gezondheidsindicator kunnen zijn dan PM_{10} en $PM_{2.5}$.

De hier gepresenteerde studie onderzoekt of er relaties bestaan tussen enerzijds variabelen als PM_{10} , elementair en organisch koolstof (EC en OC), deeltjesaantallen en grootteverdeling, en anderzijds het oxidatief potentieel van verzameld fijn stof. Daartoe zijn boven- en benedenwinds fijnstofmetingen uitgevoerd en vergeleken met OP-waarden van het verzamelde stof.

Samengevat zijn de belangrijkste conclusies:

- De hoogste OP waarden worden gemeten vlak langs de weg. Zowel langs de A9 als de N9 is de toename in de orde van 70-80% (ten opzichte van de bovenwinds gemeten achtergrondwaarde). Op een afstand van 75-80 m bedraagt dit verschil nog altijd 20-50%. Dit betekent dat verkeersemisies (uitlaat en mogelijk slijtage-materiaal) een belangrijke bijdrage leveren aan het OP van fijn stof.
- Verkeersemisies hebben een geringe, maar meetbare bijdrage, aan PM_{10} ; deze is in de orde van hooguit $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dichtbij de weg, maar mogelijk wordt deze bijdrage gecamoufleerd doordat het verkeer zelf turbulentie veroorzaakt dat leidt tot lagere concentraties. Er is windafwaarts sprake van een zwak lineair verband met OP (niet significant). Dit is eerder beschreven in de literatuur en onderbouwt de conclusie dat een parameter als PM_{10} minder geschikt is als indicator voor het optreden van gezondheidseffecten (althans via de aangenomen associatie met OP).
- De invloed van verkeersemisies hebben wel een duidelijk verhogend effect op EC, niet zozeer in absolute waarde (ca. $+0.1-0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) maar wel relatief ($+20-75\%$). In deze studie bleek de correlatie tussen EC en OP het hoogst (en significant) van de onderzochte parameters; ze liggen in de orde van 0.7-0.8 en worden zowel naast de weg als op grotere afstand gevonden. Opvallend is dat langs de N9 de relatie tussen EC en OP nog sterker is via een logaritmische functie, dat wil zeggen OP neemt

lineair toe in het gebied van lagere EC-waarden terwijl de stijging afvlakt bij de hogere EC-niveaus. Het is ook mogelijk dat de OP-waarde minder stijgt door vermenging van het EC met andere stoffen (zoals zouten), iets dat vooral optreedt bij hogere concentraties.

- In het geval van OC is er vooral langs de A9 vrijwel geen verschil meetbaar tussen de concentraties windopwaarts en -afwaarts. Het verband met OP is dan ook zwak. Dit is opmerkelijk omdat EC en OC doorgaans correleren. Wel is het zo dat – inherent aan de analysemethode – een deel van de OC als EC aangemerkt kan zijn en dat dus het verband van EC met OP (deels) ook een verband van OC met OP kan zijn, met name van het minder vluchtige OC-deel.
- Zoals verwacht zijn het vooral de ‘ultrafijne’ deeltjes die verantwoordelijk zijn voor de hoge aantallen-concentraties langs de weg. Op grotere afstand van de weg zijn de *totaal* aantallen lager, dit geldt voor alle deeltjes-groottes. Windopwaarts (‘achtergrondniveau’) zijn de aantallen het laagst en de bijdrage van verkeersemisies op de windafwaartse meetpunten is hiermee aangetoond. De relatie tussen OP en *totaal* aantallen is relatief zwak. Dit kan verklaard worden door de wisselende correlatie tussen deeltjesgrootte(-klasse) en OP-waarde op dag-basis. Ook zou OP meer gerelateerd kunnen zijn aan het oppervlak van het aerosol dan aan aantallen. Verder onderzoek is hiervoor nodig.
- De hoogste correlatiecoëfficiënten tussen deeltjesgrootte(-klasse) en OP worden gevonden dichtbij de weg. Deze sterkere relatie wordt gevonden voor een bepaalde klasse in de grootteverdeling, ruwweg is dit 50-250 nm. Voor kleinere en grotere deeltjes is het verband zwak tot verwaarloosbaar.
- Ter discussie nog de volgende kanttekening: bij helder zonnig weer en voldoende intensiteit van de zonnestraling kan er door fotochemische reacties met de organische dampen in het uitlaatgas extra nucleatie-aerosol uit de gasfase gevormd worden, buiten de reacties die in ieder geval optreden. Ook kan er een snellere generatie van stikstofproducten optreden door verhoogde oxidantengeneratie (ozon en OH-radicalen). De meetperiode was nu in het winterhalfjaar en vanuit de literatuur is bekend dat dan het fotochemisch effect weinig of niet zal optreden. Het kan wel zo zijn dat de geconstateerde relaties in de zomer anders, mogelijk sterker, zullen zijn. Daarom zou dit soort onderzoek zowel in het winterhalfjaar als in het zomerhalfjaar moeten plaatsvinden om het effect van fotochemie beter te kunnen vaststellen.

Op basis van deze studie kan gesteld worden dat het oxidatief potentieel van fijn stof in de lucht vooral correleert met de aanwezigheid van elementair koolstof en een bepaalde grootterange van de fijnstofdeeltjes. De relatie met organisch koolstof is onzeker terwijl een parameter als PM₁₀ zwak correleert.

5

Referenties

Ayres, G., Borm, P., Cassee, F. et al. (2008): *Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential—A Workshop Report and Consensus Statement*. Inhalation Toxicology, 20:75–99.

Boogaard, H., et al (2012): *Contrasts in Oxidative Potential and Other Particulate Matter Characteristics Collected Near Major Streets and Background Locations*. Environ Health Perspect 120:185-191.

Borm PJA, Kelly F, Künzli N, Schins RPF, Donaldson K. 2007. *Oxidant generation by particulate matter: from biologically effective dose to a promising, novel metric*. Occup Environ Med 64(2):73–74.

NAH Janssen, A Yang, M Strak, M Steenhof, B Hellack, ME Gerlofs-Nijland, T Kuhlbusch, F Kelly, R Harrison, B Brunekreef, G Hoek, FR Cassee. *Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics*. Sci Total Environ 472 (2014) 572-581.

Nel, A. 2005. *Air pollution-related illness: effects of particles*. Science 308(5723):804–806.

ECN

Westerduinweg 3
1755 LE Petten

Postbus 1
1755 ZG Petten

T 088 515 4949
info@ecn.nl
www.ecn.nl