

CHEMKAR PM₁₀

Chemische karakterisatie
van fijn stof in Vlaanderen
2006-2007



DOCUMENTBESCHRIJVING

Titel

Chemkar PM₁₀: Chemische karakterisatie van fijn stof in Vlaanderen, 2006-2007

Samenstellers

Cdvp Immissie Meetnetten Lucht: Jordy Vercauteren

Afdeling

Afdeling Lucht, Milieu en Communicatie, VMM

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de resultaten van het Chemkar PM₁₀ project waarbij gedurende een heel jaar lang, om de 6 dagen, op 6 plaatsen in Vlaanderen fijn stof (PM₁₀) werd bemonsterd en vervolgens chemisch gekarakteriseerd. De betrokken meetplaatsen waren: Houtem, Zelzate, Borgerhout, Mechelen, Aarschot en Hasselt.

Wijze van refereren

VMM (2009), Chemkar PM₁₀: Chemische karakterisatie van fijn stof in Vlaanderen, 2006-2007

Verantwoordelijke uitgever

Philippe D'Hondt, Afdelingshoofd Lucht, Milieu en Communicatie
Vlaamse Milieumaatschappij

Rapporten te bestellen bij

VMM-Infoloket
A. Van de Maelestraat 96
9320 Erembodegem
Tel: 053 72 64 45
Fax: 053 71 10 78
info@vmm.be

Depotnummer

D/2009/6871/015

INHOUDSTAFEL

Samenvatting	11
Summary	19
Inleiding.....	27
1 Projectbeschrijving	29
1.1 Bemonstering.....	29
1.1.1 Locaties.....	29
1.1.2 Toestellen en substraten.....	34
1.2 Analyse	36
1.2.1 Selectie van methode	36
1.2.2 Totale massa.....	36
1.2.3 Elementen	39
1.2.4 Wateroplosbare ionen.....	39
1.2.5 Elementaire en organische koolstof (EC/OC).....	39
1.2.6 Isotopenverhoudingen	39
1.2.7 Polyaromatische koolwaterstoffen (PAKs).....	40
1.2.8 Genotoxicologische testen.....	40
1.3 Meteorologische gegevens	41
1.3.1 Standaardparameters	41
1.3.2 Backward trajectories.....	44
2 Basisresultaten.....	45
2.1 Blanco resultaten en kalibratie.....	45
2.1.1 Blanco resultaten	45
2.1.2 Vergelijking van XRF met IC en ICP-MS	46
2.2 Jaarverloop & boxplots per component	47
2.2.1 PM ₁₀ massa.....	48
2.2.2 EC/OC.....	50
2.2.3 Wateroplosbare ionen.....	52
2.2.4 Elementen	62
2.3 Gemiddelde samenstelling van PM ₁₀	79
2.3.1 Gebruikte formules.....	79
2.3.2 PM ₁₀ , EC/OC en ionen.....	80
2.3.3 Aandeel van de verschillende hoofdbestanddelen	81
2.3.4 Ionenbalans.....	86
2.3.5 Dag tot dag variatie.....	87
2.3.6 Elementen	89
3 Gevorderde statistische analyse.....	95
3.1 Correlatie-analyse, scatterplots en histogrammen.....	95
3.1.1 Algemeen	95
3.1.2 Elementaire koolstof (EC) vs. totaal koolstof (TC).....	97
3.1.3 Cl ⁻ vs. Na ⁺	99
3.1.4 V vs. Ni.....	100
3.1.5 Al vs. Si	101
3.1.6 Fe vs. Si	102
3.2 Factor analyse	104
3.2.1 Toelichting.....	104
3.2.2 Analyse voor de volledige dataset	105
3.2.3 Analyse per locatie.....	106
3.3 Samenvatting	115

4 Aanvullende resultaten en berekeningen.....	117
4.1 Zeezout.....	117
4.1.1 Toelichting.....	117
4.1.2 Berekeningsmethoden.....	118
4.1.3 Effect op jaargemiddelde.....	119
4.1.4 Effect op aantal overschrijdingen van de PM ₁₀ daggrenswaarde.....	119
4.1.5 Extrapolatie a.d.h.v. PM ₁₀ dataset [2003-2007].....	120
4.1.6 Samenvatting.....	121
4.2 Extra metingen: tunnel- en smogmetingen.....	122
4.2.1 Toelichting.....	122
4.2.2 Samenstelling van tunnelstof uit de Waaslandtunnel.....	122
4.2.3 Samenstelling PM op dagen met wintersmog.....	123
4.3 Vergelijkingen met automatische monitoren.....	126
4.3.1 Inleiding.....	126
4.3.2 De beta-attenuatie monitor (ESM).....	127
4.3.3 De TEOM monitor.....	127
4.3.4 De FDMS monitor.....	128
4.3.5 Conclusie.....	129
4.4 Isotopenratio's.....	129
4.4.1 Inleiding.....	129
4.4.2 Stikstof isotopenverhouding.....	130
4.4.3 Koolstof isotopenverhouding.....	133
4.4.4 Conclusie.....	134
4.5 Polyaromatische koolwaterstoffen.....	135
4.5.1 Inleiding.....	135
4.5.2 Resultaten.....	135
4.5.3 Factoranalyse.....	139
4.5.4 Relatie met andere parameters.....	142
5 Toekomstig onderzoek en relevantie voor beleid.....	145
5.1 Chemkar op hotspots.....	145
5.2 Chemkar op PM _{2,5} & PM ₁₀	145
5.3 Relevantie voor beleid.....	145
Bijlagen.....	147
A. Backward trajectories van de bemonsteringsdagen.....	147
B. Satellietfoto's van de meetlocaties.....	163

FIGUREN

Figuur 1: Jaarverloop van netto PM ₁₀ op kwartsfilters voor alle stations	11
Figuur 2: Gemiddeld aandeel van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle stations	12
Figuur 3: Gemiddelde samenstelling van PM ₁₀ voor alle stations samen	13
Figuur 4: Verschillen in concentraties voor de 6 stations t.o.v. de algemene gemiddelde waarden	13
Figuur 5: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (o.b.v. gemiddelden)	15
Figure 6: Overview of the PM ₁₀ concentrations on quartz fibre filters for all stations	19
Figure 7: Average concentrations of the main fractions in PM ₁₀ for all stations	20
Figure 8: Average composition of PM ₁₀ for all stations	21
Figure 9: Local differences in concentrations of the main fractions compared to the overall averages	21
Figure 10: Relative average element concentrations compared to Houtem	23
Figuur 11: De ligging van de zes Chemkar bemonsteringsplaatsen	29
Figuur 12: De meetplaats te Houtem	31
Figuur 13: De meetplaats te Zelzate	31
Figuur 14: De meetplaats te Borgerhout	32
Figuur 15: De meetplaats te Mechelen	32
Figuur 16: De meetplaats te Aarschot	33
Figuur 17: De meetplaats te Hasselt	33
Figuur 18: De Leckel SEQ 47/50 die gebruikt werd voor de bemonstering van PM ₁₀	34
Figuur 19: Overzicht van de meteorologische gegevens van Houtem	41
Figuur 20: Overzicht van de meteorologische gegevens van Gent	42
Figuur 21: Overzicht van de meteorologische gegevens van Antwerpen	42
Figuur 22: Backward trajectories van 3 dagen met een uitgesproken transportsituatie	44
Figuur 23: Jaarverloop van netto PM ₁₀ op kwarts filters voor alle stations	48
Figuur 24: Boxplot van netto PM ₁₀ op kwarts filters voor alle stations	49
Figuur 25: Jaarverloop van netto PM ₁₀ op teflon filters voor alle stations	49
Figuur 26: Boxplot van netto PM ₁₀ op teflon filters voor alle stations	50
Figuur 27: Jaarverloop van elementaire koolstof (EC) voor alle stations	50
Figuur 28: Boxplot van elementaire koolstof (EC) voor alle stations	51
Figuur 29: Jaarverloop van organische koolstof (OC) voor alle stations	52
Figuur 30: Boxplot van organische koolstof (OC) voor alle stations	52
Figuur 31: Jaarverloop van wateroplosbaar nitraat (NO ₃ ⁻) voor alle stations	53
Figuur 32: Boxplot van wateroplosbaar nitraat (NO ₃ ⁻) voor alle stations	53
Figuur 33: Jaarverloop van wateroplosbaar ammonium (NH ₄ ⁺) voor alle stations	54
Figuur 34: Boxplot van wateroplosbaar ammonium (NH ₄ ⁺) voor alle stations	54
Figuur 35: Jaarverloop van wateroplosbaar sulfaat (SO ₄ ²⁻) voor alle stations	55
Figuur 36: Boxplot van wateroplosbaar sulfaat (SO ₄ ²⁻) voor alle stations	55
Figuur 37: Jaarverloop van wateroplosbaar natrium (Na ⁺) voor alle stations	56
Figuur 38: Boxplot van wateroplosbaar natrium (Na ⁺) voor alle stations	57
Figuur 39: Jaarverloop van wateroplosbaar magnesium (Mg ²⁺) voor alle stations	57
Figuur 40: Boxplot van wateroplosbaar magnesium (Mg ²⁺) voor alle stations	58
Figuur 41: Jaarverloop van wateroplosbaar chloride (Cl ⁻) voor alle stations	58
Figuur 42: Boxplot van wateroplosbaar chloride (Cl ⁻) voor alle stations	59
Figuur 43: Jaarverloop van wateroplosbaar kalium (K ⁺) voor alle stations	60
Figuur 44: Boxplot van wateroplosbaar kalium (K ⁺) voor alle stations	60
Figuur 45: Jaarverloop van wateroplosbaar calcium (Ca ²⁺) voor alle stations	61
Figuur 46: Boxplot van wateroplosbaar calcium (Ca ²⁺) voor alle stations	61
Figuur 47: Jaarverloop van aluminium (Al) voor alle stations	62
Figuur 48: Boxplot van aluminium (Al) voor alle stations	62
Figuur 49: Jaarverloop van silicium (Si) voor alle stations	63
Figuur 50: Boxplot van silicium (Si) voor alle stations	63
Figuur 51: Jaarverloop van fosfor (P) voor alle stations	64
Figuur 52: Boxplot van fosfor (P) voor alle stations	64
Figuur 53: Jaarverloop van zwavel (S) voor alle stations	65
Figuur 54: Boxplot van zwavel (S) voor alle stations	65
Figuur 55: Jaarverloop van chloor (Cl) voor alle stations	66

Figuur 56: Boxplot van chloor (Cl) voor alle stations	66
Figuur 57: Jaarverloop van kalium (K) voor alle stations	67
Figuur 58: Boxplot van kalium (K) voor alle stations	67
Figuur 59: Jaarverloop van calcium (Ca) voor alle stations	68
Figuur 60: Boxplot van calcium (Ca) voor alle stations	68
Figuur 61: Jaarverloop van titaan (Ti) voor alle stations	69
Figuur 62: Boxplot van titaan (Ti) voor alle stations	69
Figuur 63: Jaarverloop van vanadium (V) voor alle stations	70
Figuur 64: Boxplot van vanadium (V) voor alle stations	70
Figuur 65: Jaarverloop van chroom (Cr) voor alle stations	71
Figuur 66: Boxplot van chroom (Cr) voor alle stations	71
Figuur 67: Jaarverloop van mangaan (Mn) voor alle stations	72
Figuur 68: Boxplot van mangaan (Mn) voor alle stations	72
Figuur 69: Jaarverloop van ijzer (Fe) voor alle stations	73
Figuur 70: Boxplot van ijzer (Fe) voor alle stations	73
Figuur 71: Jaarverloop van nikkel (Ni) voor alle stations	74
Figuur 72: Boxplot van nikkel (Ni) voor alle stations	74
Figuur 73: Jaarverloop van koper (Cu) voor alle stations	75
Figuur 74: Boxplot van koper (Cu) voor alle stations	75
Figuur 75: Jaarverloop voor zink (Zn) voor alle stations	76
Figuur 76: Boxplot voor zink (Zn) voor alle stations	76
Figuur 77: Jaarverloop voor arseen (As) voor alle stations	77
Figuur 78: Boxplot voor arseen (As) voor alle stations	77
Figuur 79: Boxplot voor arseen (As) voor alle stations met maximum op 20 ng/m ³	78
Figuur 80: Jaarverloop voor lood (Pb) voor alle stations	78
Figuur 81: Boxplot voor lood (Pb) voor alle stations	79
Figuur 82: Gemiddeld absoluut aandeel van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle stations	82
Figuur 83: Gemiddeld relatief aandeel van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle stations	83
Figuur 84: Gemiddelde samenstelling van PM ₁₀ voor alle stations samen	83
Figuur 85: Gemiddelde samenstelling van PM ₁₀ voor de verschillende stations	84
Figuur 86: Verschillen in gemiddelde concentraties t.o.v. het gemiddelde voor alle stations	85
Figuur 87: Relatieve verschillen in gemiddelde concentraties t.o.v. het gemiddelde voor alle stations	85
Figuur 88: Relatief aandeel van de bepaalde ionen, uitgedrukt in equivalenten	87
Figuur 89: Jaarverloop van de hoofdcomponenten, per dag uitgemiddeld over alle stations	88
Figuur 90: Relatief jaarverloop van de hoofdcomponenten, per dag uitgemiddeld over alle stations	88
Figuur 91: Relatief aandeel van de hoofdcomponenten in functie van de PM ₁₀ concentratie	89
Figuur 92: Gemiddelde bodemaanrijdingsfactoren voor de verschillende elementen (t.o.v. aluminium)	91
Figuur 93: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (a.d.h.v. gemiddelden)	92
Figuur 94: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (a.d.h.v. medianen)	92
Figuur 95: Scatterplot voor EC vs. TC (in µg/m ³), in functie van de locatie	97
Figuur 96: Histogrammen voor de EC/TC ratio's in functie van de locatie	98
Figuur 97: Scatterplot voor Cl ⁻ vs. Na ⁺ (in µg/m ³) voor de volledige dataset, in functie van het weertype	99
Figuur 98: Scatterplot voor V vs. Ni (in ng/m ³), in functie van de locatie	100
Figuur 99: Histogrammen voor de V/Ni ratio's in functie van het meteo type (voor de volledige dataset)	101
Figuur 100: Scatterplot voor Al vs. Si (in ng/m ³), in functie van de locatie	101
Figuur 101: Scatterplot voor Fe vs. Si (in ng/m ³), in functie van de locatie	102
Figuur 102: Histogrammen voor de Fe/Si ratio's in functie van de meetplaats	103
Figuur 103: Effect van de grootte van de zeezoutaf trek op het aantal overschrijdingen van de daggrenswaarde	121
Figuur 104: Concentraties van de hoofdcomponenten in tunnelstof vs. gemiddelden in de buitenlucht	122
Figuur 105: Concentraties van enkele hoofdcomponenten tijdens de onderzochte smogdagen	124
Figuur 106: Relatieve bijdrage van enkele hoofdcomponenten in fijn stof tijdens de onderzochte smogdagen ..	124
Figuur 107: Gemiddelde ratio PM _{2,5} /PM ₁₀ voor de verschillende componenten op 22&23 december 2007	126
Figuur 108: De nitraatconcentratie vs. het verschil tussen de gravimetrische meting en de ESM	127
Figuur 109: De nitraatconcentratie vs. het verschil tussen de gravimetrische meting en de TEOM	128
Figuur 110: Jaarverloop van δ ¹⁵ N voor alle stations	130
Figuur 111: Boxplot van δ ¹⁵ N voor alle stations	131
Figuur 112: Regionale trend in N-isotopenverhouding op 1 en 7 feb 2007	131

Figuur 113: Scatterplot van $\delta^{15}\text{N}$ vs. N-massa van nitraat en ammonium samen.....	132
Figuur 114: Histogrammen voor $\delta^{15}\text{N}$ in functie van de oorsprong van de luchtmassa	132
Figuur 115: Jaarverloop van $\delta^{13}\text{C}$ voor alle stations	133
Figuur 116: Boxplot van $\delta^{13}\text{C}$ voor alle stations	134
Figuur 117: Scatterplot van $\delta^{13}\text{C}$ vs. totale koolstof.....	134
Figuur 118: Jaarverloop van naftaleen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot	136
Figuur 119: Jaarverloop van fluoreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot.....	136
Figuur 120: Jaarverloop van benzo(a)pyreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot.....	137
Figuur 121: Jaarverloop van indeno(1,2,3-cd)pyreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot.....	137
Figuur 122: Boxplot van de PAKs voor Zelzate, Borgerhout en Aarschot	138
Figuur 123: Satellietfoto's van de meetplaats te Houtem	163
Figuur 124: Satellietfoto's van de meetplaats te Zelzate	164
Figuur 125: Satellietfoto's van de meetplaats te Mechelen	165
Figuur 126: Satellietfoto's van de meetplaats te Borgerhout	166
Figuur 127: Satellietfoto's van de meetplaats te Aarschot.....	167
Figuur 128: Satellietfoto's van de meetplaats te Hasselt.....	168

TABELLEN

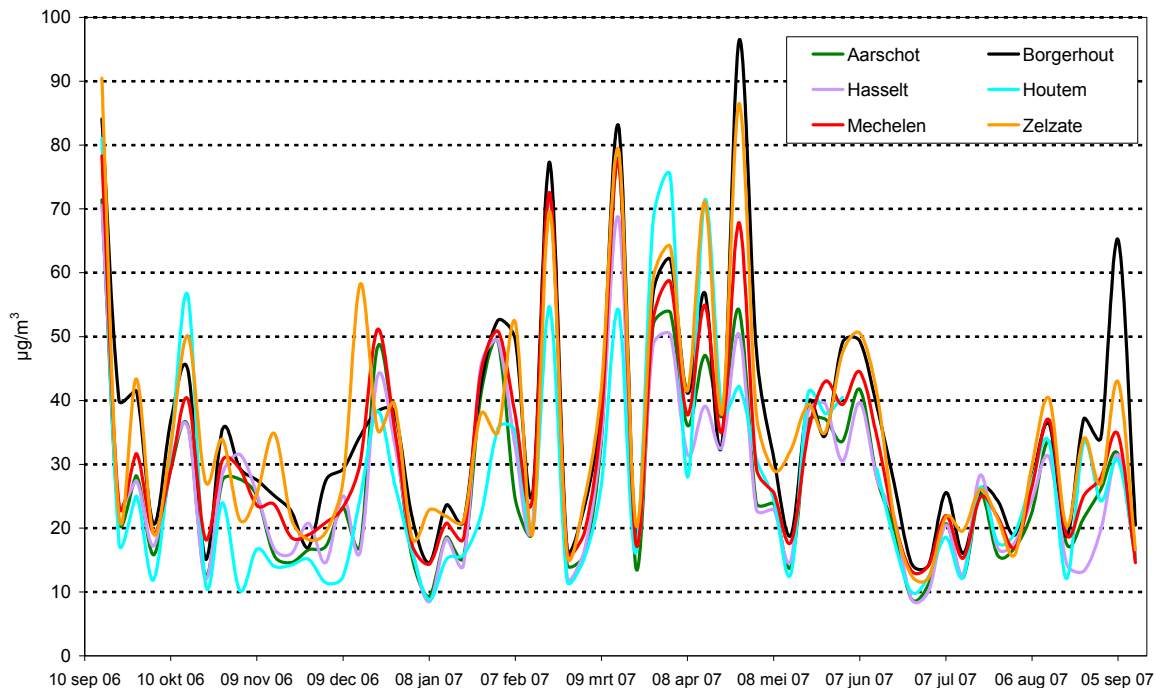
Tabel 1: Gemiddelden van PM ₁₀ , EC, OC en ionen voor alle stations in µg/m ³	12
Tabel 2: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m ³	14
Tabel 3: Gemiddelde concentraties van B(a)P, de PAK16 en PAK7 in Zelzate, Borgerhout en Aarschot.....	17
Table 4: Averages per station for PM ₁₀ , EC/OC and ions in µg/m ³	20
Table 5: Means of the elements determined for all stations in ng/m ³	22
Table 6: Average concentrations of B(a)P and the PAK16 and PAK17 in Zelzate, Borgerhout and Aarschot.....	24
Tabel 7: Eigenschappen van de gebruikte samplers en substraten.	34
Tabel 8: Het Chemkar PM ₁₀ bemonsteringsschema.....	35
Tabel 9: Eigenschappen van de filters die in de Leckels gebruikt werden.....	36
Tabel 10: Elementen die op de teflon filters bepaald werden.....	39
Tabel 11: Ionen die op de kwartfilters bepaald werden.....	39
Tabel 12: Overzicht van de meteorologische gegevens van Antwerpen (Luchtbal), Gent en Houtem.....	43
Tabel 13: Gemiddelde blancowaarden in ng/m ³ (± c.i.o.g.) voor de componenten gemeten op de kwarts filters..	45
Tabel 14: Gemiddelde blanco-waarden in ng/m ³ (± c.i.o.g.) voor de componenten gemeten op de teflon filters..	46
Tabel 15: Omrekeningsfactoren a.d.h.v. ICP-MS metingen voor enkele elementen die bepaald werden met XRF.....	47
Tabel 16: Verhouding van IC tot XRF resultaten voor alle monsterfilters.....	47
Tabel 17: Gemiddelden van PM ₁₀ , EC/OC en ionen voor alle stations in µg/m ³	80
Tabel 18: Medianen van PM ₁₀ , EC/OC en ionen voor alle stations in µg/m ³	81
Tabel 19: Gemiddeld absoluut aandeel (in µg/m ³) van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle stations.....	81
Tabel 20: Gemiddeld relatief aandeel (in %) van de hoofdcomponenten in PM ₁₀ voor alle stations.....	82
Tabel 21: Ionaire samenstelling van PM ₁₀ uitgedrukt in molaire equivalenten.....	86
Tabel 22: F-waarden voor de parameters 'datum' en 'locatie' berekend voor de hoofdcomponenten.....	87
Tabel 23: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m ³	89
Tabel 24: Medianen van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m ³	90
Tabel 25: F-waarden voor de parameters 'datum' en 'locatie' berekend voor de elementen.....	90
Tabel 26: Gemiddelde bodemaanrijdingsfactoren voor de verschillende elementen (t.o.v. aluminium).....	91
Tabel 27: Overzicht van geweerde cases bij de statistische analyse.....	95
Tabel 28: Correlatiecoëfficiënten voor de volledige dataset.....	96
Tabel 29: Factor ladingen voor een analyse op de volledige dataset.....	105
Tabel 30: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Houtem.....	107
Tabel 31: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Zelzate.....	108
Tabel 32: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Zelzate (incl. cases met extreme waarden).....	109
Tabel 33: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Mechelen.....	110
Tabel 34: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Borgerhout.....	111
Tabel 35: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Aarschot.....	112
Tabel 36: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Hasselt.....	113
Tabel 37: Na-bijdrage te wijten aan bodemstof, berekend op basis van Al.....	118
Tabel 38: Effect van zeezoutaf trek op de algemene gemiddelden.....	119
Tabel 39: Effect van zeezoutaf trek op de overschrijdingen van de PM ₁₀ daggrens (enkel projectdata).....	120
Tabel 40: Effect van zeezoutaf trek op de overschrijdingen van de PM ₁₀ daggrenswaarde (uitgebreide dataset).....	121
Tabel 41: Samenstelling tunnelstof (µg/m ³).....	123
Tabel 42: Samenstelling van fijn stof bemonsterd tijdens de onderzochte dagen met wintersmog (µg/m ³).....	125
Tabel 43: Correlatiecoëfficiënten voor de verschillen tussen de automatische monitoren en de gravimetrische referentie enerzijds en enkele componenten anderzijds.....	127
Tabel 44: Gemiddelde concentraties van de PAH 16 en benzo(e)pyreen voor Zelzate, Borgerhout en Aarschot.....	139
Tabel 45: Factor ladingen voor een analyse op de volledige PAK dataset met varimax rotatie.....	140
Tabel 46: Factor ladingen voor een analyse op de volledige PAK dataset met quartimax rotatie.....	140
Tabel 47: Factor ladingen voor een analyse op de PAK dataset van de zomerperiode.....	141
Tabel 48: Factor ladingen voor een analyse op de PAK dataset van de winterperiode.....	142
Tabel 49: Correlatiecoëfficiënten voor de relatie tussen PAKs en de andere bepaalde parameters.....	143

Samenvatting

Tijdens het *Chemkar PM₁₀* project werd op 6 meetplaatsen van VMM in Vlaanderen chemische karakterisatie van fijn stof (PM₁₀) uitgevoerd. De meetplaatsen werden gekozen om zowel een spreiding qua geografische ligging als qua type meetplaats te hebben. De meetplaatsen waren: Houtem (landelijke achtergrond), Zelzate (industrieel), Mechelen (voorstedelijk), Borgerhout (stedelijke achtergrond), Aarschot (landelijke achtergrond) en Hasselt (voorstedelijk).

Van september 2006 tot september 2007 werd op deze locaties simultaan, om de 6 dagen gedurende 24 u bemonsterd met telkens twee 'laag volume' PM₁₀ bemonsteringstoestellen (Leckel SEQ 47/50). Hierbij werd ca. 55 m³ lucht bemonsterd op zowel een kwartsvezelfilter als een teflonfilter. De kwartsfilters werden zowel gebruikt voor de bepaling van elementaire en organische koolstof (TOT methode) als voor de bepaling van wateroplosbare ionen (met IC). Op de teflon filters werd een hele reeks elementen bepaald (ondermeer voor de berekening van het aandeel bodemstof) met XRF. Naast deze basisanalyses werden ook nog bijkomende metingen naar C- en N-isotopenverhouding uitgevoerd op de kwartsvezelfilters en werden op 3 van de 6 locaties PAK en effectgerichte metingen¹ uitgevoerd.

Uit de basisresultaten (**Hoofdstuk 2**) blijkt dat de PM₁₀-concentraties doorgaans sterk gelijklopend zijn op de 6 locaties (zie Figuur 1). Dit is niet verwonderlijk gezien de relatief beperkte afstand tussen de locaties. Deze 'regionale' trend komt het best tot uiting in de anorganische ionen en het organisch aërosol. Elementaire koolstof (roet) en bodemstof geven de grootste regionale verschillen wat een sterke indicatie is dat lokale bronnen belangrijk zijn voor deze componenten.



Figuur 1: Jaarverloop van netto PM₁₀ op kwartsfilters voor alle stations

De gemiddelden van de PM₁₀-massa, elementaire koolstof (EC), organische koolstof (OC) en wateroplosbare ionen zijn per station weergegeven in Tabel 1.

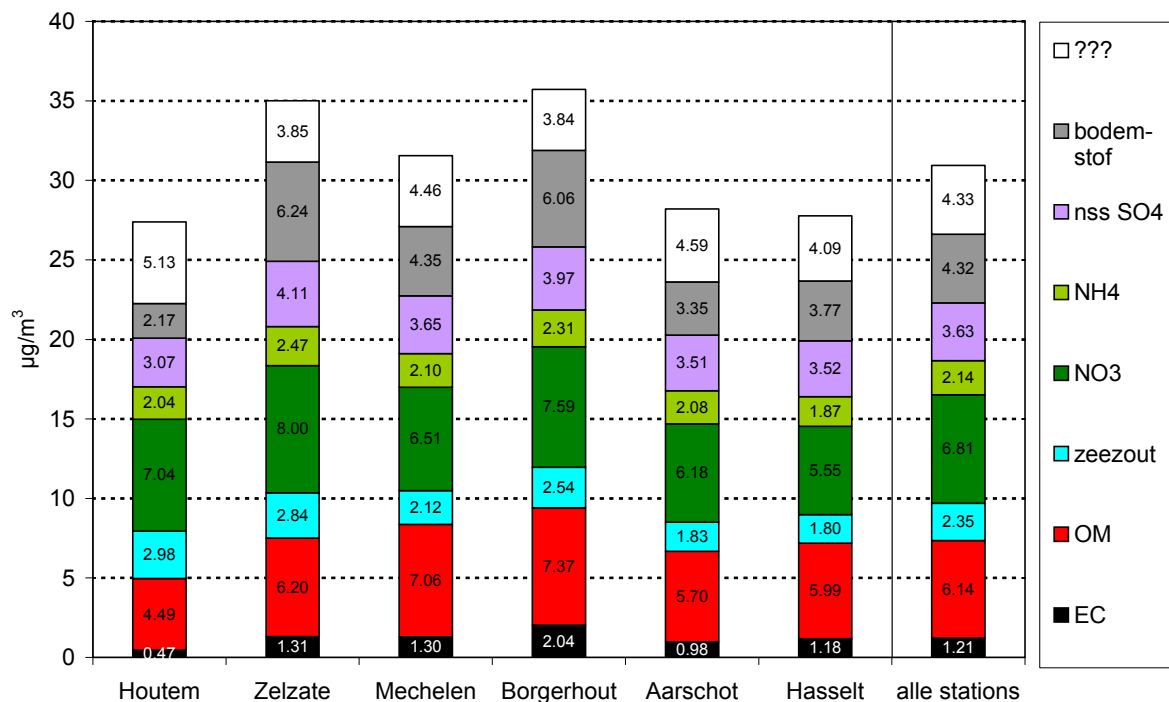
¹ De resultaten van deze metingen vallen buiten het bestek van dit rapport maar zijn beschikbaar:

Van Den Heuvel et al., Uitwerken en uitvoeren van een pilootproject voor effectgerichte metingen om de luchtkwaliteit in Vlaanderen te kunnen evalueren”, eindrapport april 2008 (TOX/2008/R/010), overheidsopdracht DTG/OL200500031/5170/M&G

Tabel 1: Gemiddelden van PM₁₀, EC, OC en ionen voor alle stations in µg/m³

Gem. (µg/m ³)	PM ₁₀ (T)	PM ₁₀ (Q)	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Houtem	27,2	27,4	3,21	0,47	7,04	1,43	3,31	1,07	2,04	0,51	0,114	0,24
Zelzate	34,2	35,0	4,43	1,31	8,00	1,46	4,33	0,95	2,47	0,67	0,113	0,35
Mechelen	28,2	31,6	5,05	1,30	6,51	0,92	3,84	0,83	2,10	0,54	0,084	0,25
Borgerhout	33,7	35,7	5,27	2,04	7,59	1,14	4,19	0,97	2,31	0,57	0,097	0,31
Aarschot	27,6	28,2	4,07	0,98	6,18	0,75	3,68	0,74	2,08	0,52	0,081	0,23
Hasselt	27,2	27,8	4,28	1,18	5,55	0,74	3,68	0,73	1,87	0,45	0,085	0,25
Alle stations	29,7	30,9	4,38	1,21	6,81	1,07	3,84	0,88	2,14	0,54	0,10	0,27

Uit de verschillende parameters kunnen door middel van gekende formules de belangrijkste componenten berekend worden. De resultaten daarvan zijn weergegeven in Figuur 2.

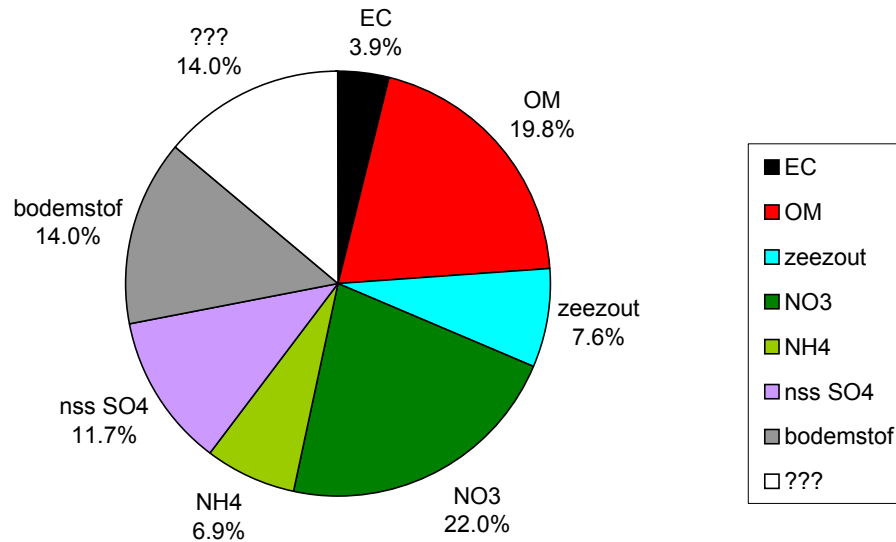


Figuur 2: Gemiddeld aandeel van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle stations

De 5 belangrijkste componenten 'qua massa' in PM₁₀ zijn:

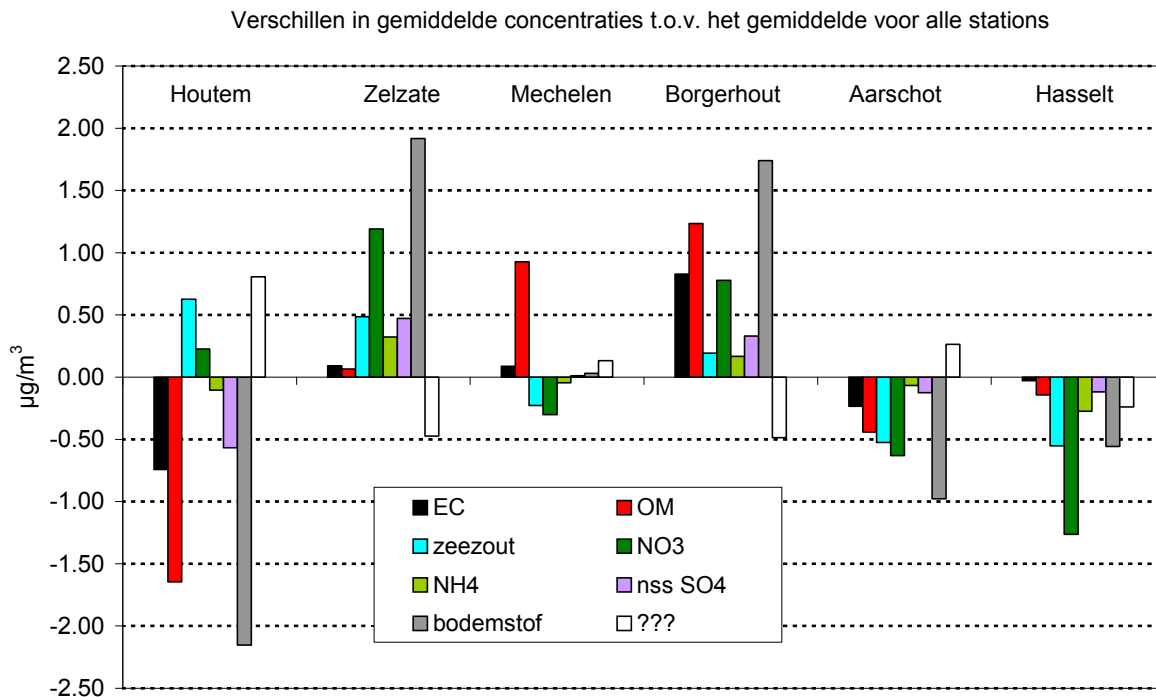
- | | | |
|--|-------|---------------------------|
| 1. Secundaire anorganische ionen (NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ en NH ₄ ⁺) | ⇒ 41% | (12,6 µg/m ³) |
| 2. Organische massa (OC x factor 1,4) | ⇒ 20% | (6,1 µg/m ³) |
| 3. Bodemstof | ⇒ 14% | (4,3 µg/m ³) |
| 4. Zeezout | ⇒ 8% | (2,4 µg/m ³) |
| 5. Elementaire koolstof (roet) | ⇒ 4% | (1,2 µg/m ³) |

Gemiddeld kan **86% van de totale netto massa** op kwartsvezelfilters verklaard worden door de bijdrage van de hier beschouwde hoofdcomponenten. Van de resterende 14% (4,3 µg/m³), een normale waarde bij dit soort onderzoek, kan er een klein deel worden toegeschreven aan wateroplosbaar kalium (<2% van het totaal) en zware metalen (<0,5% van het totaal), maar het overgrote deel is hoogstwaarschijnlijk water. Daarnaast kan ook de onzekerheid i.v.m. de gebruikte omrekeningsformules nog een rol spelen. Ondermeer de gebruikte omrekeningsfactor voor OM zou (vooral op de achtergrondlocaties) wel eens te laag kunnen zijn, waardoor de bijdrage van organische massa ietwat onderschat wordt.



Figuur 3: Gemiddelde samenstelling van PM₁₀ voor alle stations samen

Ondanks de gelijkenissen tussen de sites (die te verwachten zijn binnen een kleine regio als Vlaanderen) kunnen er toch ook duidelijk verschillen van meetplaats tot meetplaats worden waargenomen. In Figuur 4 worden de absolute verschillen t.o.v. de gemiddelde concentratie van alle meetplaatsen weergegeven.



Figuur 4: Verschillen in concentraties voor de 6 stations t.o.v. de algemene gemiddelde waarden

Per station kunnen volgende conclusie geformuleerd worden:

- **Houtem:** scoort voor de meeste componenten (aanzienlijk) onder het gemiddelde. Voor zeezout vertoont het (zoals verwacht) de hoogste concentratie. Het feit dat de onbekende fractie hier het hoogst is, kan te maken hebben met een te lage omrekeningsfactor voor OM en de hoge concentratie aan (hygroscopisch) zout. Ook de lage concentratie van bodemstof in dit landbouwgebied is opmerkelijk.
- **Zelzate:** scoort voor alle gekende componenten, en in het bijzonder voor bodemstof, boven het gemiddelde. In vergelijking met Borgerhout zijn EC en OM echter beduidend lager. Ammonium en nitraat zijn hier het hoogst wat te maken kan hebben met het feit dat Zelzate windafwaarts is gelegen van de zeer intensieve veeteelt in West-Vlaanderen.
- **Mechelen:** scoort voor de meeste componenten gemiddeld. Voor OM heeft het echter de op één na hoogste concentratie. Omdat EC niet verhoogd is, kan de hoge concentratie OM een indicatie zijn voor een bron van primair organisch aërosol (waarschijnlijk van de nabij gelegen industriezone).
- **Borgerhout:** scoort voor alle gekende componenten boven het gemiddelde. Vooral EC, OM en bodemstof zijn in hogere mate aanwezig wat waarschijnlijk voor een groot deel door verkeer verklaard kan worden.
- **Aarschot:** scoort voor alle gekende componenten onder het gemiddelde.
- **Hasselt:** scoort voor alle gekende componenten onder het gemiddelde. De lage hoeveelheid ammonium en nitraat is opvallend en kan mogelijk verklaard worden door de minder intensieve veeteelt in deze regio.

Hoewel er nog maar weinig bekend is over de specifieke gezondheidseffecten van de verschillende componenten zijn er sterke indicaties dat de fractie elementaire koolstof de meest schadelijke is voor de volksgezondheid. Dit schadelijke effect is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat het doorgaans gaat om zeer kleine deeltjes, die bovendien vaak nog een coating van schadelijke organische stoffen hebben (bv. polyaromatische koolwaterstoffen). In dat kader is het van belang om vast te stellen dat de gemiddelde concentratie voor deze component in Borgerhout 4 keer hoger is dan in Houtem.

Een overzicht van de gemiddelden van de elementconcentraties is weergegeven in de volgende tabel. Voor bepaalde elementen (bv. arseen) moeten de gemiddelden met de nodige voorzichtigheid beschouwd worden omdat hun verdeling van concentraties soms verre van Gaussiaans is (zie boxplots in het rapport).

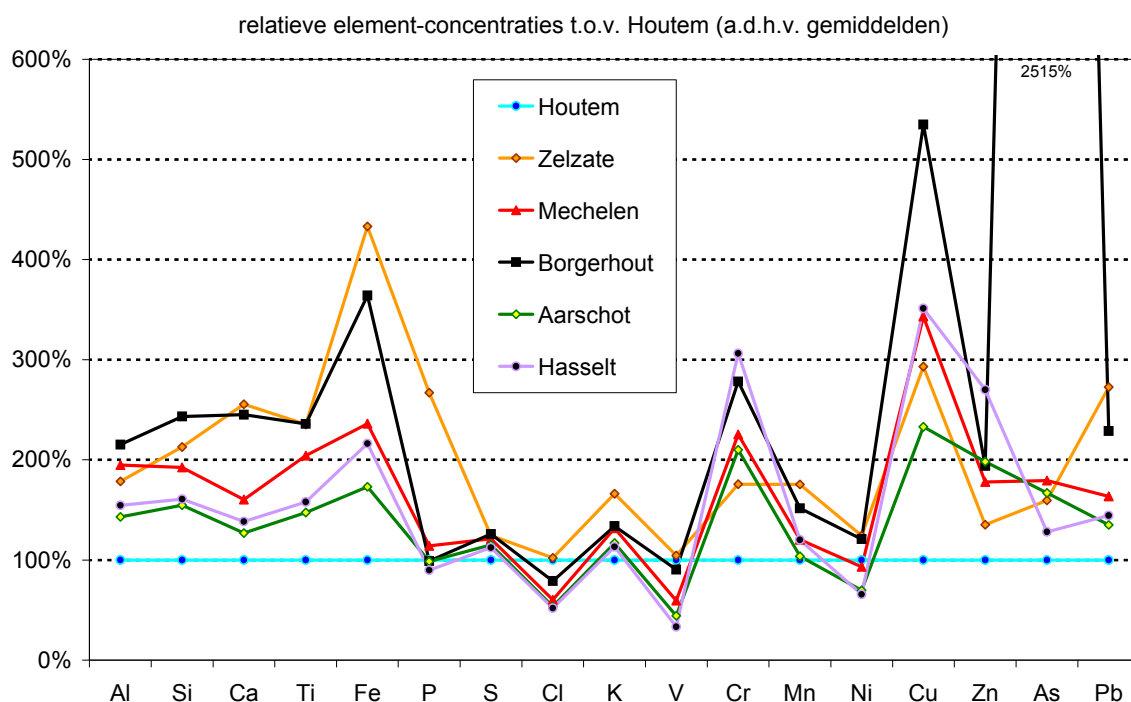
Tabel 2: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m³

Gem. (ng/m ³)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Houtem	100	340	40	1790	1400	187	250	2,8	10,6	1,6	6,9	286	3,8	4,6	37	0,7	12
Zelzate	178	724	108	2230	1430	310	638	6,5	11,1	2,9	12,1	1240	4,7	13,5	50	1,1	32
Mechelen	195	655	46	2160	846	246	401	5,6	6,3	3,7	8,3	674	3,5	15,8	66	1,2	19
Borgerhout	215	828	40	2250	1110	249	613	6,5	9,6	4,5	10,5	1040	4,6	24,6	72	17,5	27
Aarschot	143	527	40	2060	751	218	317	4,1	4,7	3,4	7,2	495	2,6	10,7	74	1,2	16
Hasselt	154	547	36	2010	726	211	346	4,3	3,5	5,0	8,3	618	2,5	16,1	101	0,9	17
Alle stations	164	603	52	2080	1050	237	427	5,0	7,6	3,5	8,9	725	3,6	14,2	67	3,8	21

Omwillen van de grote verschillen in concentratierange tussen de elementen worden de concentraties voorgesteld relatief t.o.v. de concentratie in Houtem (zie Figuur 5). Hierbij valt ondermeer te zien dat ijzer (Fe) vooral in Zelzate en Borgerhout beduidend meer is aangerijkt dan de andere typische bodemelementen Al, Si, Ca en Ti. Dit wijst op een ander soort mineraal stof en kan betekenen dat de bodembijdrage op deze locaties ietwat overschat is. Uit de grafiek kan men afleiden dat ca. de helft van het Fe van een andere bron zou kunnen zijn. Hieruit kan men berekenen dat de hoeveelheid bodemstof in Zelzate en Borgerhout maximaal 20% overschat is.

Voor heel wat elementen worden op de meeste plaatsen concentraties gemeten die verschillende keren hoger zijn dan in Houtem. Nog opmerkelijke observaties hierbij zijn:

- dat, in tegenstelling tot bijvoorbeeld Fe en Pb, de Zn en Cr-concentraties in Zelzate beduidend lager zijn dan in Hasselt en Borgerhout, wat bevestigt dat deze elementen in Hasselt en Borgerhout door een specifieke industrie worden uitgestoten, die niet aanwezig is in Zelzate
- de relatief hoge waarden voor V en Ni in Houtem, die wijzen op de nabijheid van olieverbranding (vermoedelijk de petrochemische industrie in de haven van Duinkerke)
- de grote verschillen voor Cu en in het bijzonder de hoge concentraties in Borgerhout, die waarschijnlijk het gevolg zijn van de lokale invloed van verkeer (slijtage remschijven)
- de beduidend hogere concentraties K en P in Zelzate
- de zeer hoge concentraties voor As in Borgerhout (die weliswaar door een beperkt aantal dagen veroorzaakt worden en dus mogelijk geen correct beeld geven van het echte jaargemiddelde)



Figuur 5: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (o.b.v. gemiddelden)

Uit meer gevorderde statistische analyse (**Hoofdstuk 3**) kan heel wat bijkomende informatie gehaald worden. Zo blijkt uit scatterplots, histogrammen en correlatieanalyse ondermeer dat er:

- een aanzienlijke veroudering van zeezout (= de omzetting van NaCl tot NaNO₃ waarbij HCl vervluchtigt) optreedt naarmate de meetplaats verder landinwaarts gelegen is
- een duidelijke afname van correlatie tussen V en Ni is naarmate de meetplaats meer oostelijk gelegen is (alweer een aanwijzing richting petrochemische industrie in Duinkerke als belangrijkste bron voor deze elementen)
- een zeer goede correlatie tussen Al en Si is, maar een minder goede tussen Fe en Si (of Al) waaruit nogmaals blijkt dat er op een aantal locaties duidelijk verschillende bronnen van ijzer zijn.

Aan de hand van factoranalyse kunnen op verschillende locaties verschillende bronnen(groepen) geïdentificeerd worden.

Op alle vrijwel locaties kunnen volgende (delen van) factoren worden waargenomen:

- **secundaire anorganische ionen (SAI)**: met hoge ladingen voor NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ en K⁺
- **zeezout**: met hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺
- **bodemstof**: met hoge ladingen voor Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn en K
- **olieverbranding**: met hoge ladingen voor V en Ni

Naast de algemene factoren (met lokale nuances) zijn er ook enkele duidelijk locatiespecifieke pollutievormen die dus slechts op één of enkele plaatsen werden waargenomen:

- **As** in Borgerhout
- **specifiek mineraal stof** in Zelzate
- **Ca en P (calciumfosfaat ?)** in Zelzate
- **Cr, Mn en Zn** in Aarschot

Organische koolstof vertoont doorgaans een hoge lading bij meerdere factoren wat een indicatie is voor het feit dat **organische aërosolen een complexe component vormen** die op verschillende manieren in de lucht terecht komen. De lading voor OC in de factor met de secundaire anorganische ionen is vermoedelijk geassocieerd met **secundair organisch aërosol (SOA)**. De lading in de factor met EC zou dan eerder **primair organisch aërosol** kunnen voorstellen. Anderzijds kan dit laatste mogelijk ook veroorzaakt worden door vergelijkbare fluctuaties onder invloed van atmosferische omstandigheden (optreden van temperatuurinversies die de normale verdunning van de verschillende pollutanten blokkeert).

Hoewel factoranalyse duidelijk bijkomende informatie oplevert, wordt de analyse toch gehinderd door het feit dat de invloed van de meteorologie (hoogstwaarschijnlijk de menglaaghoogte) zeer belangrijk is. Gegevens over de menglaaghoogte zouden het misschien mogelijk maken om voor deze 'verdunningsfactor' te corrigeren waardoor de resterende variantie (en dus informatie) in belang zou toenemen.

In **Hoofdstuk 4** worden nog enkele bijkomende resultaten en berekening voorgesteld.

Het belang van zeezout vormt een eerste onderwerp van onderzoek. Er wordt ondermeer berekend dat 100% natuurlijk zeezout gemiddeld ca. $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bijdraagt aan het PM_{10} jaargemiddelde. Op dagen met hoge PM_{10} -concentraties is de bijdrage echter beduidend kleiner (ca. $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Verder kan ook berekend worden dat zeezout gemiddeld voor minder dan 4 overschrijdingen van de daggrenswaarde per plaats, per jaar zorgt. Deze laatste zijn dus dagen waarbij de concentratie zonder zeezout net onder de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zou zijn gebleven. In plaats van een vast aantal overschrijdingsdagen aan zeezout toe te wijzen, zou het echter juist zijn om een daggrenswaarde van $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ te hanteren om zeezout in rekening te brengen. Los van de berekeningen zelf worden er verschillende argumenten tegen het toepassen van een aftrek van zeezout gegeven.

Vervolgens komen enkele bijkomende analyses van tunnelfilters en dagen met wintersmog aan bod. In filters bemonsterd in de Waaslandtunnel (Antwerpen) werd een gemiddelde PM_{10} concentratie van $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten. Op alle dagen waren de concentraties van elementaire en organische koolstof zeer hoog (respectievelijk 22 en 16 keer hoger dan gemiddeld in de buitenlucht in Vlaanderen). Op een aantal dagen werden er zeer hoge concentraties Na^+ en Cl^- gemeten, hoogstwaarschijnlijk te wijten aan het gebruik van strooizout. Op enkele filters die na het project bemonsterd werden op dagen met wintersmog werden (net als bij filters met hoge concentraties uit het project) hoge concentraties aan secundaire anorganische ionen (NH_4^+ , NO_3^- en SO_4^{2-}) gemeten. In vergelijking met de smogfilters van het project zelf zijn de OC concentraties wel hoger en de secundaire ionen lager. Daar waar de verschillen in samenstelling op smogdagen tussen de locaties klein zijn, worden er wel vrij grote verschillen tussen de verschillende smogdagen vastgesteld. Dit toont nogmaals aan hoe complex de aërosolchemie wel is.

Daarna wordt aangetoond dat de onderschatting van twee types automatische monitoren (beta-attenuatie en TEOM) - waarvoor een correctie wordt toegepast - duidelijk in verband staat met de nitraatconcentratie. Dit is een bevestiging van het vermoeden dat een zeer groot deel van het in PM_{10} aanwezige NH_4NO_3 vervluchtigt in de (verwarmde) inlaat van deze toestellen.

Als voorlaatste worden de metingen van de koolstof- en stikstofisotopenratio's besproken. Voor $\delta^{15}\text{N}$ blijkt er een relatief grote spreiding in de tijd te zijn maar is de overeenkomst tussen de stations doorgaans zeer goed. Een verklaring voor de verschillen in isotopenratio is er niet, maar er lijkt wel een verschuiving te zijn in functie van de oorsprong van de luchtmassa. Voor $\delta^{13}\text{C}$ worden in absolute waarden minder grote verschillen waargenomen maar zijn de onderlinge verschillen tussen de stations groter wat wijst op het belang van lokale bronnen. Voor geen van beide parameters kan er een correlatie worden vastgesteld met een andere bepaalde parameter. Hoewel dit de interpretatie

moeilijk maakt, is dit ook een indicatie dat de isotopenratio's informatie bevatten die niet in andere parameters beschikbaar is.

Als laatste punt komen de resultaten van de PAK-analysen aan bod. Op 3 van 6 projectlocaties (Zelzate, Borgerhout en Aarschot) werden PAK-metingen uitgevoerd met een nieuwe methode die gebruik maakt van PDMS/Tenax als absorbens. De concentraties van benzo(a)pyreen (de enige PAK waarvoor een toetsingswaarde bestaat) en de "PAK 16" en "PAK 7" zijn weergegeven in Tabel 3. Voor de som van de PAK 16 vindt men in Borgerhout bijna het dubbele van de concentraties in Aarschot. Wanneer enkel de som van de vermoedelijk carcinogene PAK 7 wordt berekend blijken de verschillen veel kleiner.

Tabel 3: Gemiddelde concentraties van B(a)P, de PAK16 en PAK7 in Zelzate, Borgerhout en Aarschot

	Zelzate	Borgerhout	Aarschot
benzo(a)pyreen*	0,64	0,83	0,59
som PAK 16	183	248	132
som PAK 7	7,3	8,8	6,9

Bij factoranalyse wordt er een verschil waargenomen tussen zomer (apr-sep) en winter (okt-maa). In de zomerperiode geeft de analyse zeer duidelijk 3 factoren waarbij de twee belangrijkste elk ongeveer evenveel variantie verklaren. Bij de eerste factor zijn de meer vluchtige PAKs hoog geladen (naftaleen tot pyreen), in de tweede factor de midden-zware PAKs (benzo(a)anthraceen tot benz(a)pyreen) en in de derde factor de zwaarste PAKs. In de winterperiode overheerst één factor de analyse. Bij deze factor zijn zowat alle PAKs hoog geladen behalve de 3 zwaarste. Dit is een indicatie dat één soort bron (waarschijnlijk gebouwenverwarming) domineert tijdens de wintermaanden.

Verder blijkt ook nog dat de meer vluchtige PAKs vrij goed correleren met EC en Cu, iets wat een indicatie is dat deze verbindingen grotendeels van verkeer afkomstig zijn.

Uit dit alles blijkt duidelijk dat chemische karakterisatie van PM veel meer informatie oplevert dan de klassieke massabepaling van PM. Daarom zijn er ondertussen al twee nieuwe *Chemkar* projecten gestart. In het ene project gaat de aandacht uit naar enkele PM₁₀ hotspots en in het andere wordt er karakterisatie uitgevoerd op zowel PM₁₀ als PM_{2,5} op een landelijke (Retie) en een stedelijke (Borgerhout) achtergrondlocatie. Voorlopig zijn deze projecten gepland tot eind 2009.

Naast de wetenschappelijke bijdrage, blijkt het project ook relevant voor het beleid. Zo geven de resultaten aan dat een gerichte aanpak van verkeer zeer belangrijk is om de (potentieel) meest schadelijke fractie, elementaire koolstof, te verminderen. Daarnaast valt er ook af te leiden dat de milieuwinst van schonere motoren voor een deel teniet zal gedaan worden door toename van niet-uitlaat emissies (opwaaiend straatstof, slijtage van remmen en banden,...) bij een toenemende hoeveelheid verkeer. Verder blijkt ook dat een algemene reductie van de precursoren NO_x, SO₂ en NH₃ (die vooral uitgestoten worden door transport, industrie en veeteelt) van groot belang is om de grootste fractie, de secundaire anorganische ionen terug te dringen. Mogelijk speelt de uitstoot van NH₃ hierbij zelfs een sleutelrol.

Summary

During the *Chemkar PM₁₀* project, chemical characterisation of PM₁₀ was carried out at 6 VMM measuring sites in Flanders (Belgium). The sites were chosen to obtain a reasonable spread in location and in type of site. The six locations were Houtem (rural background), Zelzate (industrial), Mechelen (pre-urban), Borgerhout (urban background), Aarschot (rural background) and Hasselt (pre-urban).

From September 2006 to September 2007 24-hour sampling was carried out simultaneously on all locations on every 6th day with two PM₁₀ low volume samplers (Leckel SEQ 47/50). With this setup 55 m³ of air was sampled on both a quartz fibre and a teflon filter. The quartz fibre filters were used for both the determination of elemental and organic carbon (with the TOT method) and for the determination of water soluble ions (with IC). Teflon filters were used to determine a range of elements (e.g. for the calculation of crustal matter) by means of XRF. In addition to these main analyses C- and N-isotopic ratios were determined on the quartz fibre filters, and at 3 of the 6 locations PAHs and biological effects were measured².

The main results (**Chapter 2**) show that PM₁₀ concentrations at the 6 sites are in general highly correlated (see Figure 6), which is not surprising in view of the relatively limited distances between the sites. The regional trend is most pronounced in the inorganic ions and the organic aerosol. Elemental carbon (soot) and crustal matter have the largest differences between sites indicating the importance of local sources for these fractions.

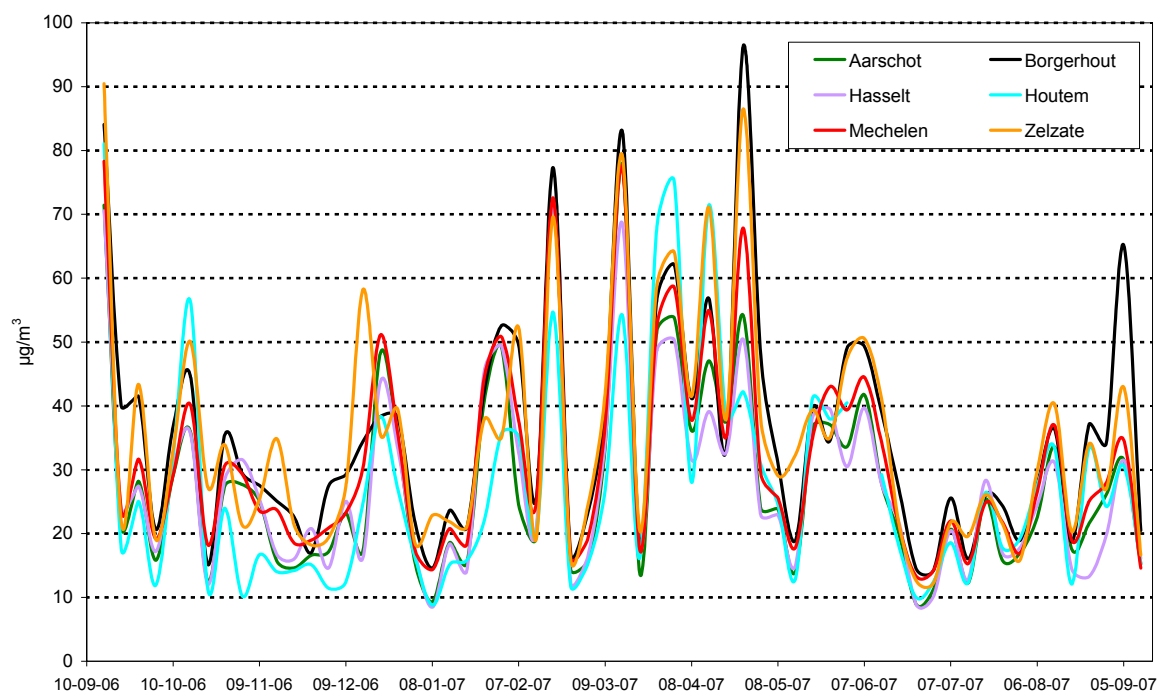


Figure 6: Overview of the PM₁₀ concentrations on quartz fibre filters for all stations

The averages per station for PM₁₀ mass, elemental carbon (EC), organic carbon (OC) and water soluble ions are reported in Table 4.

² The results of these tests are available (in Dutch) in the report:

Van Den Heuvel et al., *Uitwerken en uitvoeren van een pilootproject voor effectgerichte metingen om de luchtkwaliteit in Vlaanderen te kunnen evalueren*, eindrapport april 2008 (TOX/2008/R/010), overheidsopdracht DTG/OL200500031/5170/M&G

Table 4: Averages per station for PM₁₀, EC/OC and ions in µg/m³

Av. (µg/m ³)	PM ₁₀ (T)	PM ₁₀ (Q)	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Houtem	27.2	27.4	3.21	0.47	7.04	1.43	3.31	1.07	2.04	0.51	0.114	0.24
Zelzate	34.2	35.0	4.43	1.31	8.00	1.46	4.33	0.95	2.47	0.67	0.113	0.35
Mechelen	28.2	31.6	5.05	1.30	6.51	0.92	3.84	0.83	2.10	0.54	0.084	0.25
Borgerhout	33.7	35.7	5.27	2.04	7.59	1.14	4.19	0.97	2.31	0.57	0.097	0.31
Aarschot	27.6	28.2	4.07	0.98	6.18	0.75	3.68	0.74	2.08	0.52	0.081	0.23
Hasselt	27.2	27.8	4.28	1.18	5.55	0.74	3.68	0.73	1.87	0.45	0.085	0.25
All stations	29.7	30.9	4.38	1.21	6.81	1.07	3.84	0.88	2.14	0.54	0.10	0.27

The determined parameters make it possible, using known formulas, to calculate the main fractions. The results of these are presented in Figure 7.

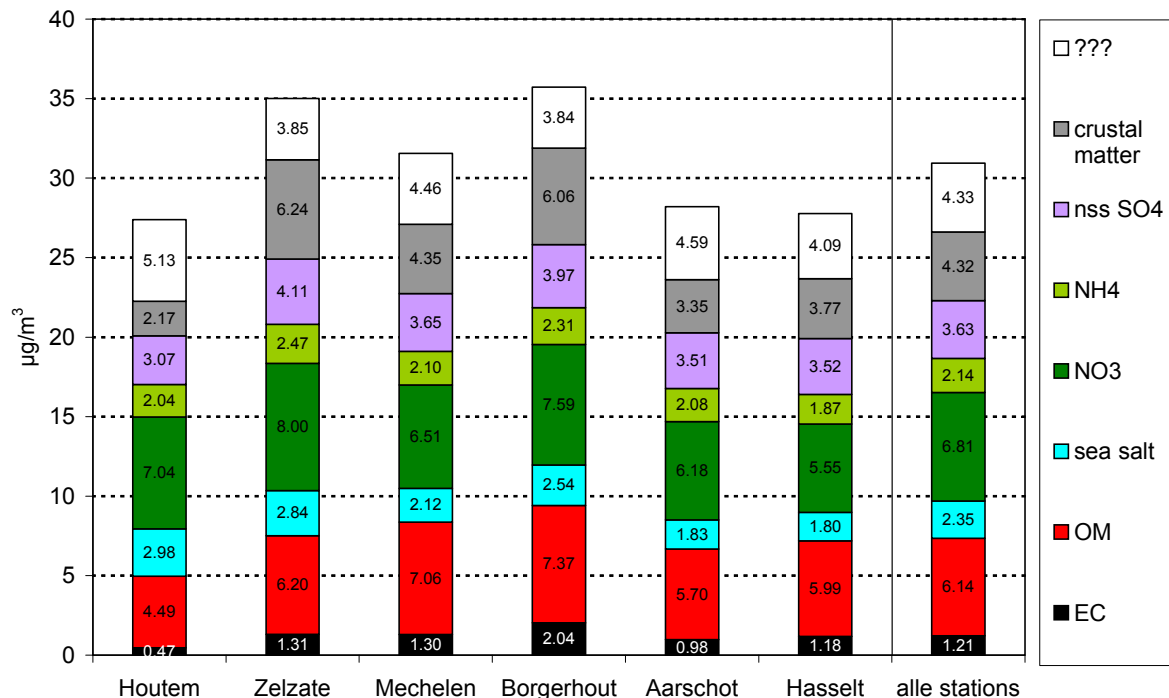


Figure 7: Average concentrations of the main fractions in PM₁₀ for all stations

The main fractions 'in mass' for PM₁₀ are:

- | | | |
|---|-------|---------------------------|
| 1. Secondary inorganic ions (NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ en NH ₄ ⁺) | ⇒ 41% | (12.6 µg/m ³) |
| 2. Organic matter (OC x factor 1.4) | ⇒ 20% | (6.1 µg/m ³) |
| 3. Crustal matter | ⇒ 14% | (4.3 µg/m ³) |
| 4. Sea salt | ⇒ 8% | (2.4 µg/m ³) |
| 5. Elemental carbon (soot) | ⇒ 4% | (1.2 µg/m ³) |

On average, **86% of the net mass on the quartz fibre filters can be explained by the contribution of the main fractions**. Of the remaining 14% (4.3 µg/m³), a typical value for this type of research, a small fraction can be explained by soluble potassium (<2% of the total) and heavy metals (<0.5% of the total), but the largest fraction is most likely to be water. The uncertainty regarding the formulas used for calculating the fractions can also explain some of the 'unexplained' mass. For instance, the factor 1.4 to calculate OM from OC could possibly be (mainly at background sites) somewhat too low.

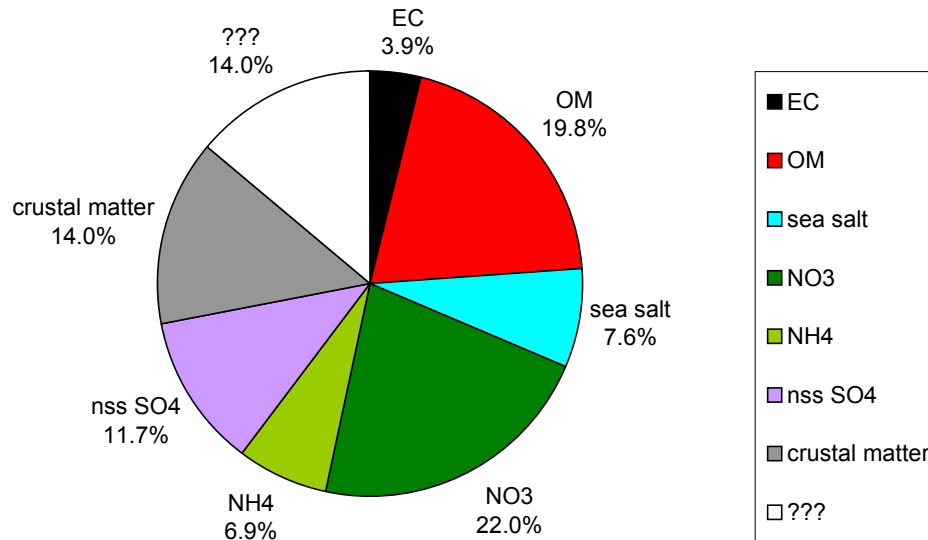


Figure 8: Average composition of PM₁₀ for all stations

Despite the comparability between the sites (which can be expected within a small region like Flanders) there are some clear differences between sites. Figure 9 shows the differences to the overall average concentrations for the main fractions.

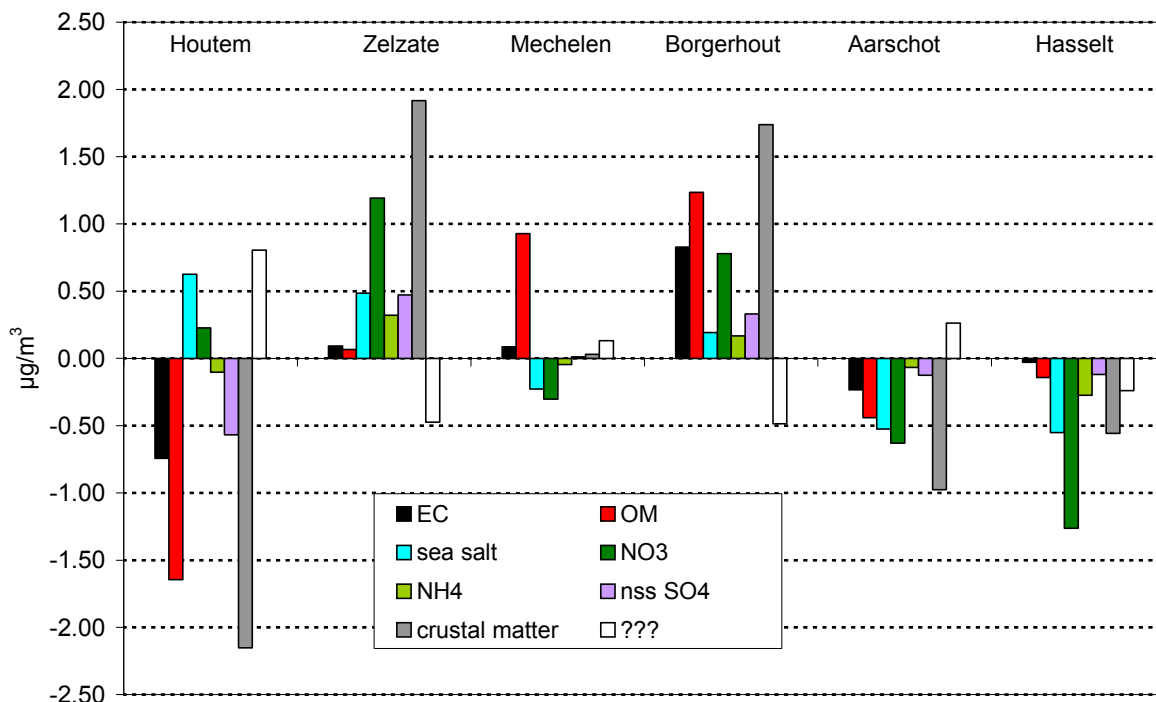


Figure 9: Local differences in concentrations of the main fractions compared to the overall averages

The following statements can be made for the various sites:

- **Houtem:** for most fractions the concentrations are (well) below average. Sea salt is (as expected) highest at this site. The fact that the unexplained fraction is highest here could be due to the OC-to-OM factor (too low at this rural site) and/or the high concentration of

hygroscopic sea salt. The low concentrations for crustal matter are remarkable in this agricultural area.

- **Zelzate:** for most fractions, concentrations are above average. Compared to Borgerhout, EC and OM are clearly lower. Ammonium and nitrate are highest here, which could be due to the fact that this site is downwind from the very intensive livestock breeding in West Flanders.
- **Mechelen:** for most fractions the concentrations are around average. The high average concentration for OM is remarkable. Taking into account that EC is not higher here, the higher OM concentrations could indicate that there is a local source of primary organic aerosol (probably coming from the nearby industrial sites).
- **Borgerhout:** for all known fractions the concentrations are above average. Especially EC, OM and crustal matter stand out.
- **Aarschot:** for all known fractions concentrations are below average.
- **Hasselt:** for all fractions the concentrations are below average. The low concentrations for NH_4^+ and NO_3^- are remarkable.

Although the specific health effects of the different fractions are not well known there are strong indications that elemental carbon is the most 'harmful' fraction. This effect is probably due to the fact that these particles tend to be very small and that they are often coated with harmful organic compounds (e.g. polyaromatic hydrocarbons). Taking this into account it is remarkable to observe that the average EC concentrations in Borgerhout are 4 times higher than in Houtem.

The following table presents the means of the elemental concentrations. For certain elements (e.g. arsenic) the averages should be addressed with care as the distribution of concentrations is sometimes far from Gaussian (see boxplots in the report).

Table 5: Means of the elements determined for all stations in ng/m^3

Av. (ng/m^3)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Houtem	100	340	40	1790	1400	187	250	2.8	10.6	1.6	6.9	286	3.8	4.6	37	0.7	12
Zelzate	178	724	108	2230	1430	310	638	6.5	11.1	2.9	12.1	1240	4.7	13.5	50	1.1	32
Mechelen	195	655	46	2160	846	246	401	5.6	6.3	3.7	8.3	674	3.5	15.8	66	1.2	19
Borgerhout	215	828	40	2250	1110	249	613	6.5	9.6	4.5	10.5	1040	4.6	24.6	72	17.5	27
Aarschot	143	527	40	2060	751	218	317	4.1	4.7	3.4	7.2	495	2.6	10.7	74	1.2	16
Hasselt	154	547	36	2010	726	211	346	4.3	3.5	5.0	8.3	618	2.5	16.1	101	0.9	17
All stations	164	603	52	2080	1050	237	427	5.0	7.6	3.5	8.9	725	3.6	14.2	67	3.8	21

Due to the large differences in average concentration ranges the elemental data are presented relative to the concentrations in Houtem (see figure). One can notice that the iron (Fe) enrichment in Zelzate and Borgerhout is clearly higher than that of the other crustal elements such as Al, Si, Ca and Ti. This indicates that there is another source of Fe at these two locations. This would mean that the calculated contribution of crustal matter could be overestimated. From the graph one could deduce that about half of the Fe could be due to another source. Without this 'extra enriched' fraction the calculated amount of crustal matter is around 20% lower.

At many sites most of the elements exhibit several times higher concentrations than in Houtem. Some additional and remarkable observations are listed below:

- In contradiction to Fe and Pb, the Zn and Cr concentrations in Zelzate are significantly lower than in Hasselt and Borgerhout, confirming that these elements are emitted by a specific type of industry that is present in Borgerhout and Hasselt, but not in Zelzate
- Both V and Ni are quite high in Houtem, indicating that there is a source of oil burning nearby (probably the petrochemical industry in the harbour of Dunquerke)
- The large differences for Cu, and especially the high concentrations in Borgerhout, most likely due to the local effect of traffic emissions (wearing of the brakes)

- Especially for P, but also for K, the concentrations in Zelzate stand out from those at the other sites
- The very high average As concentration in Borgerhout is remarkable (although this is the effect of a limited number of days with very high concentrations and therefore might not give a correct representation of the true annual average values)

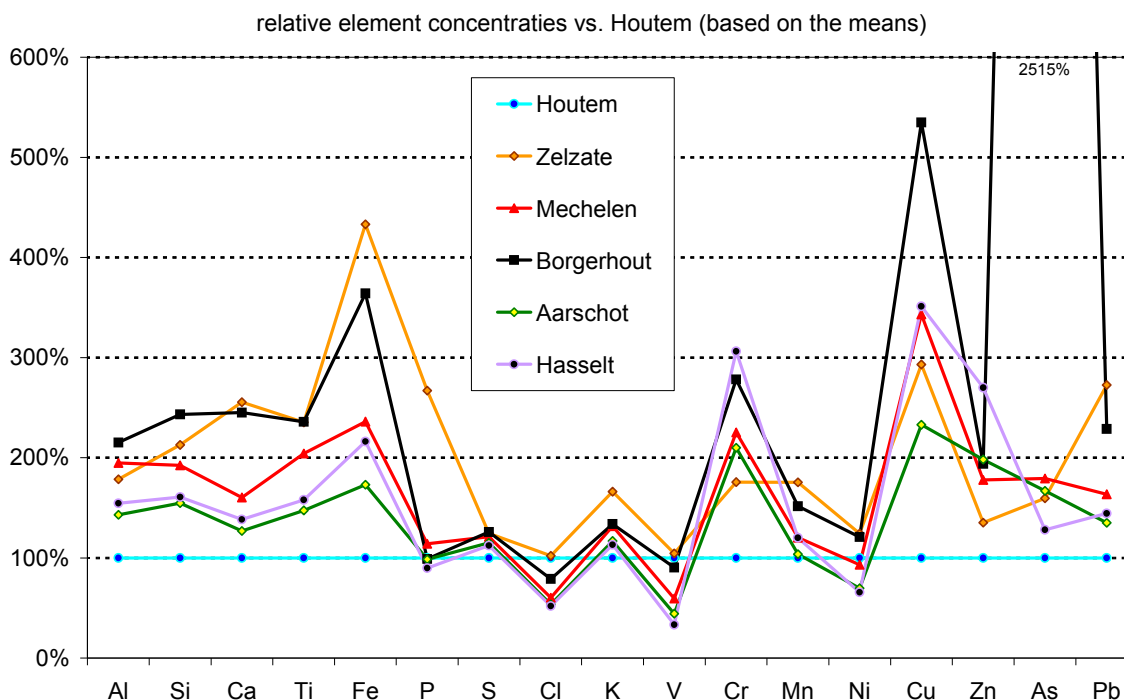


Figure 10: Relative average element concentrations compared to Houtem

When the data is submitted to more advanced statistical analysis (**Chapter 3**) additional information is revealed. Scatterplots, histograms and correlation analysis show:

- A significant ageing of sea salt (= the transition from NaCl to NaNO₃ with the evaporation of HCl) that increases with the distance from the sea.
- A clear decrease in correlation between V and Ni when sites are situated more to the east (again indicating the petrochemical industry in Dunquerque as the most likely source for these elements).
- A very high correlation between Al and Si, but a lower correlation between Fe and Si (or Al), again indicating multiple sources of Fe at certain sites.

With factor analysis several sources or source groups could be identified on various locations.

At almost all locations the following (parts of) factors could be observed:

- **Secondary inorganic ions:** with high loadings for NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ and K⁺
- **Sea salt:** with high loadings for Na⁺, Cl⁻ and Mg²⁺
- **Crustal matter:** with high loadings for Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn and K
- **Oil burning:** with high loadings for V and Ni

In addition to these general factors some specific pollution types could be observed at certain sites:

- **As** in Borgerhout
- **a specific type of crustal matter** in Zelzate
- **Ca and P (calcium phosphate?)** in Zelzate
- **Cr, Mn and Zn** in Aarschot

Organic carbon often has high loadings in more than one factor demonstrating the complex nature of the formation of the organic matter fraction. When OC has a high loading in a factor characterised by secondary inorganic ions it probably represents secondary organic aerosol (SOA). When OC has a high loading in a factor characterised by EC it probably represents primary organic aerosol. The latter

could however also be caused by similar changes in concentrations due to meteorological events (e.g. temperature inversions that decrease the normal dilution of the pollution).

Although factor analysis clearly generates additional information, the analysis is hindered by the large influence of the meteorological conditions. Additional data concerning the height of the boundary layer could possibly allow a correction to be made for the amount of atmospheric dilution. This could make the remaining variation (and thus information) more easily visible.

In **Chapter 4** some additional results and calculations are presented.

Firstly, the contribution of sea salt is investigated. An annual average 'natural' sea salt contribution of approx. $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is calculated for Flanders (based on Cl^-). On days with high PM_{10} concentrations ($> 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) the average contribution is significantly lower (around $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). It can be calculated that the sea salt fraction is on average responsible for less than 4 exceedances of the daily limit value. These exceedances represent days on which the PM_{10} concentrations without sea salt would have been just below $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Instead of appointing a fixed number of exceedances of the daily limit value to sea salt it would however be more correct to use a daily limit value of $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Apart from the actual calculations several arguments against the subtraction of sea salt are listed.

Next, some additional results of filters sampled in a tunnel and on days with winter smog are discussed. On filters that were sampled in the Waasland tunnel (Antwerp) an average PM_{10} concentration of $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ was found. On all days the concentrations of elemental and organic carbon were very high (respectively 22 and 16 times higher than average in ambient air in Flanders). On a number of days very high concentrations of Na^+ and Cl^- were observed, most likely these were caused by winter-salting of the tunnel road. On some filters that were collected during a winter smog event after the end of the actual project, high concentrations of secondary inorganic ions (NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-}) were observed. This was in agreement with the findings for filters with high concentrations during the project itself. Compared to the 'event' filters of the project, the OC concentrations during these events were somewhat higher and the secondary inorganic ions somewhat lower. Although the differences between sites were small on the same days, significant differences between event days were observed, again demonstrating the complexity of aerosol chemistry.

In a third part the relation between the underestimation of two types of automatic PM monitors (β -attenuation and TEOM) and the NO_3^- concentrations is shown. This confirms the supposition that a very large part of the NH_4NO_3 present in PM_{10} is volatilised in the (heated) inlet of these instruments.

In the fourth part the determination of the carbon and nitrogen isotopic ratios is discussed. For $\delta^{15}\text{N}$ a high variation in time and a good agreement between sites can be observed. An explanation for the variation in the isotopic ratio could not be found but there appears to be a shift depending on the origin of the air masses. The absolute differences for $\delta^{13}\text{C}$ are smaller than for $\delta^{15}\text{N}$ but the local (relative) differences are higher, again indicating the importance of local sources. A correlation with another parameter could not be observed for either of the two parameters. Although this makes the interpretation quite difficult it could also indicate that the isotopic ratios contain information that is not present in any of the other parameters that were determined.

In the last part the PAH measurements at 3 project locations (Zelzate, Borgerhout and Aarschot) are discussed. At these sites PAHs were determined by means of a new method that uses a very low volume sampling on tubes with PDMS/Tenax as absorbens. The concentrations for benzo(a)pyrene (the only PAH with a target value) and the "PAH 16" and "PAH 7" are presented in the following table. It can be seen that the sum of the PAH 16 in Borgerhout is around twice as high as in Aarschot. For the sum of the 'probably carcinogenic' PAH 7 the differences are much smaller.

Table 6: Average concentrations of B(a)P and the PAK16 and PAK17 in Zelzate, Borgerhout and Aarschot

	Zelzate	Borgerhout	Aarschot
Benzo(a)pyrene*	0.64	0.83	0.59
Sum PAK 16	183	248	132
Sum PAK 7	7.3	8.8	6.9

When applying factor analysis a clear difference between the summer (Apr-Sep) and the winter (Oct – Mar) can be observed. For the summer, the analysis results in 3 factors, the two most important of which each explain about the same amount of variance. One of these two factors has high loadings for the more volatile PAHs (naphthalene to pyrene), the other has high loadings for the ‘midweight’ PAHs (benzo(a)anthracene to benz(a)pyrene) and the third factor has high loadings for the heaviest PAHs. In winter, one factor dominates the analysis. This factor has high loadings for almost all PAHs except for the 3 heaviest compounds. This is an indication that one source (probably domestic heating) dominates at this time of year.

Further analysis showed a rather good correlation between the more volatile PAHs and EC and Cu, indicating that traffic is probably the most important source for this group of PAHs.

This report clearly demonstrates that chemical characterisation of PM provides a lot more information than classical mass measurements of PM. Therefore two new Chemkar projects have already been started. In one project the focus is on PM₁₀ hotspots and in the other characterisation is carried out on both PM₁₀ and PM_{2.5} on a rural background site (Retie) and an urban background site (Borgerhout, Antwerp). Currently these projects are planned to end in late 2009.

Apart from the scientific contribution, the project also turns out to be relevant towards policy making. The results indicate that specific actions towards traffic are very important to reduce the (potentially) most dangerous fraction, elemental carbon. In addition, one can expect that the future PM reductions due to cleaner engines will partially be lost because of non-tailpipe emissions (resuspension of street dust, wearing of brakes and tires,...) when traffic volume keeps rising. It also appears that a general reduction of the precursor gasses NO_x, SO₂ and NH₃ (which are mainly emitted by transport, industry and livestock) is of major importance to reduce the largest fraction, the secondary inorganic ions. Possibly the emission of NH₃ plays a key role in this.

Inleiding

De afgelopen jaren is fijn stof (PM₁₀ en PM_{2,5})³ een **steeds grotere rol** gaan spelen binnen de problematiek van luchtvervuiling. Dit is enerzijds te wijten aan de afname van de concentraties van andere pollutanten (SO₂, dioxines, zware metalen, ...) en anderzijds aan de toegenomen kennis in verband met de nadelige effecten van fijn stof. Op vele plaatsen in Europa, en met name in het dichtbevolkte en geïndustrialiseerde Vlaanderen, blijkt bovendien dat de **grenswaarden** voor het beschermen van de volksgezondheid **regelmatig overschreden** worden. Bij het niveau van de huidige stofconcentraties zou een inwoner van Vlaanderen gemiddeld 10 'gezonde' levensmaanden verliezen⁴. Hiermee vormt fijn stof momenteel het belangrijkste gezondheidsprobleem op het vlak van milieuvervuiling.

Omdat de aandacht voor het fijn stof probleem een vrij recent fenomeen is, staat de kennis in verband met deze pollutant op bepaalde vlakken nog in zijn kinderschoenen. Hoewel er meer en meer indicaties zijn dat de samenstelling van het stof in belangrijke mate de schadelijkheid bepaalt, is de aandacht van de wetgeving nog steeds vooral gericht op (het meten van) de totale hoeveelheid fijn stof. Het bepalen van de samenstelling van fijn stof wordt echter meer en meer een noodzaak. In eerste instantie is het natuurlijk van belang om een **beeld te krijgen van de huidige situatie** op verschillende locaties. Daarnaast kan kennis van de samenstelling vaak van grote hulp zijn bij het **identificeren van bronnen** en helpen om een **onderscheid** te maken tussen **natuurlijk en antropogeen** stof en tussen **primair en secundair** stof. Verder is er ook de vraag vanuit de medische wereld naar meer gegevens over de exacte samenstelling van fijn stof. Want enkel wanneer er op ruime schaal voldoende gegevens beschikbaar zijn, kan men **correlaties tussen de verschillende bestanddelen en hun schadelijke effecten** gaan onderzoeken. Tenslotte is het meten van de samenstelling ook van groot belang voor het **valideren van modellen**, die PM concentraties op basis van de verschillende componenten berekenen.

Extra informatie i.v.m. PM bronnen zal het mogelijk maken om een meer doelgericht beleid te voeren. Tevens valt te verwachten dat de **aandacht en inspanningen deels verschuiven** van het totale stof naar de meest schadelijke deelcomponenten. In een volgend stadium zou de kennis van de huidige concentraties en gezondheidseffecten van de verschillende componenten kunnen **leiden tot nieuwe (internationale) richt- en grenswaarden**. Een volledige afschaffing van de richt- en grenswaarden voor totaal stof is echter nog niet aan de orde. Het is namelijk een misvatting dat er onschadelijk stof bestaat want zelfs 'onschuldige' aerosolen (bv. zeezout) kunnen waarschijnlijk als drager fungeren voor schadelijke verbindingen.

Naast deze principiële drijfveren voor chemische karakterisatie, zijn er ook enkele concrete en meer praktische voordelen aan deze huidige studie. Zo valt er te verwachten dat een betere kennis van de samenstelling van het stof zal **bijdragen in het onderzoek naar de problemen en onzekerheden van de huidige methode voor PM-bepaling**. Hierbij denken we o.a. aan de artefacten bij de gravimetrische referentiemethode en de verschillen tussen de automatische monitoren en de referentiemethode.

Tenslotte vormt deze studie ook een ideale **testcase voor de verplichting**⁵ om PM_{2,5} op achtergrondlocaties te karakteriseren.

Dit rapport...

...bevat een uitgebreide rapportering over de **eerste grootschalige chemische karakterisatie van PM₁₀ stof in Vlaanderen** (afgekort 'Chemkar PM₁₀'). Het bevat een gedetailleerde beschrijving van de opbouw van het project, een overzicht van de basisresultaten, aangevuld met gevorderde statistische analyse en enkele additionele resultaten en berekeningen.

³ PM: particulate matter, PM₁₀ en PM_{2,5} slaan op zwevende deeltjes met een aërodynamische diameter kleiner dan 10 µm, respectievelijk 2,5 µm

⁴ MIRA 2007, Achtergronddocument Thema Verspreiding van zwevend stof, Vlaamse Milieumaatschappij, 2007

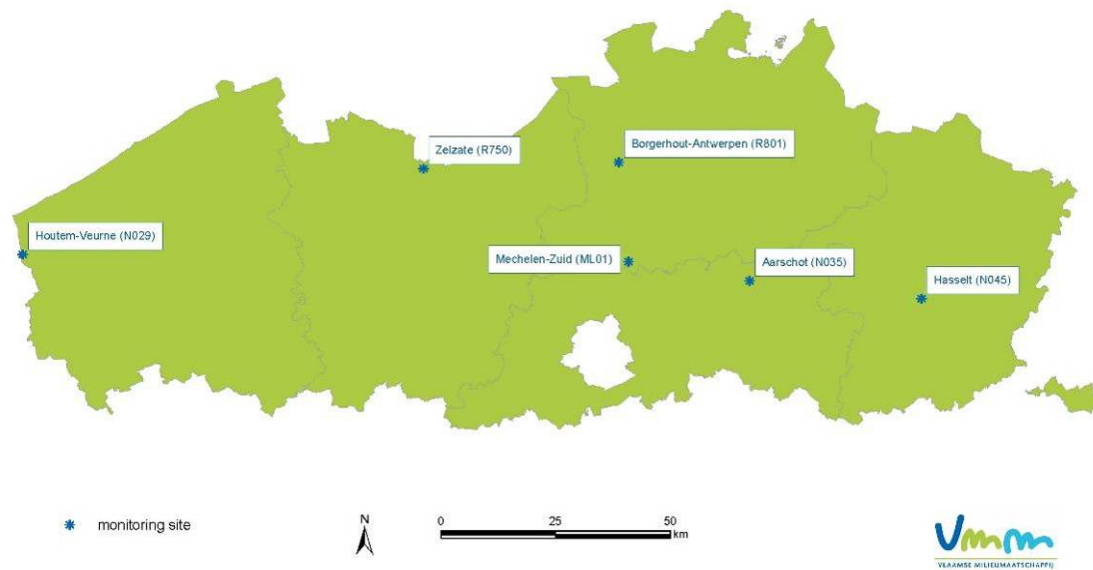
⁵ Richtlijn 2008/50/EG van het Europees Parlement en de Raad betreffende de luchtkwaliteit en schonere lucht voor Europa

1 Projectbeschrijving

1.1 Bemonstering

1.1.1 Locaties

Het Chemkar PM₁₀ project werd uitgevoerd op zes locaties verspreid over Vlaanderen (Figuur 11): Houtem, Zelzate, Borgerhout, Mechelen, Aarschot en Hasselt. Bij de selectie van de meetlocaties werd de voorkeur gegeven aan bestaande meetplaatsen uit het PM₁₀ (en PAK) netwerk van VMM. Dit had het voordeel dat de toestellen beschermd konden opgesteld worden en maakte ook een vergelijking met de gegevens van automatische PM-monitoren mogelijk⁶. Naast een geografische spreiding werd er ook getracht om een zo groot mogelijke diversiteit in omgeving te bekomen. BIJLAGE B bevat satellietfoto's van de verschillende meetplaatsen.



Figuur 11: De ligging van de zes Chemkar bemonsteringsplaatsen

• Houtem (N029) - HO

De meetplaats in Houtem wordt algemeen beschouwd als een landelijke achtergrondlocatie. Het meetstation bevindt zich in het midden van de polders op 500 m van de Frans/Belgische grens, op 2 km van de dorpskern van Houtem (ca. 700 inwoners), iets meer dan 8 km van de Belgische kustlijn en 15 km van Duinkerke. In de directe omgeving bevinden zich akkers, enkele bomen en een handvol huizen. Uit de meetresultaten van de afgelopen jaren blijkt dat Houtem (N029) qua PM₁₀ één van de minst vervuilde meetplaatsen in Vlaanderen is.

• Zelzate (R750) - ZE

De meetplaats in Zelzate (15 km ten noorden van de stad Gent) wordt doorgaans geklasseerd als industrieel station. Dit heeft het te danken aan zijn ligging op 1,5 km ten noordoosten van de terreinen van ArcelorMittal Gent (het vroegere Sidmar). De meetplaats bevindt zich vlak bij een rond punt in het centrum van de gemeente Zelzate (ca. 12.000 inwoners) en op 400 m van de autosnelweg E34/A11 (expresweg Antwerpen-Knokke). In de loop van het project werd vlak bij het meetstation (op ca. 15m) een nieuw gebouw opgetrokken. De kans bestaat dus dat de bouwwerken de metingen op enkele dagen beïnvloed hebben. De afgelopen jaren bevond Zelzate (R750) zich qua PM₁₀ in de top 5 van meest vervuilde meetplaatsen in Vlaanderen.

⁶ Een uitgebreide evaluatie van de vergelijking tussen gravimetrische resultaten en automatische monitoren is beschikbaar in het rapport: *Comparative PM10 and PM2.5 Measurements in Flanders, Period 2006-2007*, VMM (2008).

- **Borgerhout (R801) - BO**

Het meetstation in Borgerhout (Antwerpen, ca. 460.000 inwoners) wordt beschouwd als een stedelijk achtergrondstation met een aanzienlijke verkeersinvloed. Het station bevindt zich op 30 m van een drukke stadsas (Plantin en Moretuslei) en op 750 m van de Antwerpse Ring (R1). Aan één zijde van de meetplaats bevindt zich de speelplaats van een lagere school en aan de andere een klein parkeerterrein van een kantoorgebouw. Ter hoogte van de straat bevindt zich een bushalte. Op enkele kilometers afstand bevinden zich belangrijke industriële bronnen (bv. Umicore in het ZW en de Antwerpse haven in het NW). De afgelopen jaren bevond Borgerhout (R801) zich qua PM₁₀ bij de meer vervuilde meetplaatsen in Vlaanderen.

- **Mechelen (ML01) - ME**

Het meetstation in Mechelen (ca. 75.000 inwoners) is moeilijk onder één noemer te klasseren. De locatie heeft een voorstedelijke ligging langs de Hombeekse steenweg op ongeveer 1 km van de binnenring van de stad. De nabijheid van de industriezone (ten zuiden van het station bevinden zich sites van Procter & Gamble en Dupont) en de autosnelweg E19/A1 (750 m ten westen) maken het plaatje echter vrij gecompliceerd. Doorgaans bevindt dit station zich qua PM₁₀ bij de minder vervuilde meetlocaties in Vlaanderen.

- **Aarschot (N035) - AA**

Het meetstation te Aarschot (ca. 30.000 inwoners) wordt meestal als (min of meer) landelijk achtergrondstation beschouwd. Het bevindt zich echter op minder dan 1 km van de stadskern van Aarschot en op 1,5 km van de autosnelweg E314/A2. Het station staat nabij een boomgaard tussen twee straten (beide op ca. 75 m) in een gebied met open bebouwing. Op het vlak van PM₁₀ behoort het station al jaren tot één van de minst vervuilde meetstations in Vlaanderen.

- **Hasselt (N045) - HA**

Het meetstation in Hasselt (ca. 70.000 inwoners) is net als dat in Mechelen moeilijk onder één noemer te klasseren. De locatie heeft ook een voorstedelijke ligging langs het Albertkanaal op ongeveer 1 km van de binnenring van de stad, maar bevindt zich ook op minder dan 200 m van een industriezone. In de nabijheid van het station bevinden zich een weg, enkele windturbines (de dichtste op ca. 20 m) en een scheepssluis. 10 km ten oosten van het station bevindt zich het industrieterrein Genk-Zuid, met o.a. de site van ArcelorMittal Genk. Doorgaans bevindt dit station zich qua PM₁₀ ook bij de minder vervuilde meetlocaties in Vlaanderen.



Figuur 12: De meetplaats te Houtem



Figuur 13: De meetplaats te Zelzate



Figuur 14: De meetplaats te Borgerhout



Figuur 15: De meetplaats te Mechelen



Figuur 16: De meetplaats te Aarschot



Figuur 17: De meetplaats te Hasselt

1.1.2 Toestellen en substraten

Tabel 7: Eigenschappen van de gebruikte samplers en substraten.

	Leckel SEQ 47/50	Digitel DHA80	PDMS/Tenax absorptiebuis (in Pourbaix station)
debiet	2,3 m ³ /u	54 m ³ /u	0,006-0,009 m ³ /u
substraat	kwartsvezel (Whatman QM-A)	glasvezel (Ederol 220/1/60)	PDMS/Tenax ⁷
	teflon membraan (Pall Teflo 2 µm)	teflon membraan (Whatman TE38 5 µm)	
filterdiameter	47mm	150 mm	/
capaciteit (# filters)	16	15	/
bemonsteringstijd	24 u	24 u	24 u
inlaatkop	PM ₁₀ (EU-type)	TSP ⁸	geen
meetplaatsen	HO, ZE, BO, ME, AA, HA	ZE, BO, AA	ZE, BO, AA
ter bepaling van	PM ₁₀ , EC, OC, elementen, wateroplosbare ionen, ¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N	PAKs, genotox	PAKs

Bij de bemonstering werd gebruik gemaakt van 3 verschillende types samplers. De basisanalyses (die het hoofdonderwerp van dit rapport zijn) werden uitgevoerd met 2 Leckels SEQ47/50 (één met teflon filters en één met kwarts filters) op elk van de 6 locaties (zie Figuur 18). De Leckels werkten een heel jaar lang, van 16-09-2006 tot 11-09-2007 aan een bemonsteringsregime van 1 dag op 6. Op dagen dat het toestel niet moest bemonsteren, werden dummy filters in het toestel geplaatst zodat de pomp gewoon door kon blijven draaien. Het vervangen van de sets van filters gebeurde om de twee weken. Hierbij werd ook telkens het debiet van de toestellen gecontroleerd en indien nodig bijgesteld⁹.



Figuur 18: De Leckel SEQ 47/50 die gebruikt werd voor de bemonstering van PM₁₀.

⁷ PDMS: polydimethylsiloxaan, TENAX: poly-2,6-difenyl-p-fenyleenoxide

⁸ TSP: total suspended particulate matter

⁹ De toestellen werden bijgesteld wanneer het debiet meer dan 3% afweek van de ingestelde waarde (2,3 m³/u)

Er werd bewust gekozen voor één campagne verspreid over een heel jaar i.p.v. enkele intensieve campagnes. Deze laatste zijn vanuit praktisch oogpunt wel eenvoudiger (en bestaan doorgaans uit een dag aan dag bemonstering gedurende enkele weken). Uit voorgaande PM studies bleek echter de zeer grote invloed van meteorologische omstandigheden. Bij korte campagnes is de kans veel groter dat het weer een grote stempel drukt op de resultaten en zo leidt tot een moeilijke (of soms zelfs foutieve) interpretatie. Hiermee is natuurlijk niet gezegd dat een lange intervalcampagne (zoals bij deze studie) volledig vrij is van deze beïnvloeding. Daarnaast is er natuurlijk ook nog de meteorologische variatie van jaar tot jaar die men niet uit het oog mag verliezen.

• Synchronisatie

Op 3 van de Chemkar locaties voert VMM labo Gent reeds geruime tijd routinematig PAK-analyses uit. Dit gebeurt aan een regime van 1 dag op 4 en wordt momenteel uitgevoerd met zowel de Digitel samplers als de nieuwe PDMS/Tenax-methode¹⁰. Door synchronisatie van de bemonsteringen viel er om de 12 dagen een PAK-bemonstering samen met een Chemkar Leckel-bemonstering. Daarnaast kon er eveneens om de 12 dagen (en samenvallend met een Leckel-bemonstering) een Digitel-bemonstering uitgevoerd worden voor genotoxicologisch onderzoek (zie 1.2.7). Op die dagen werd dan een extra PAK-bemonstering uitgevoerd met de nieuwe PDMS/Tenax-methode waardoor er op alle 'Chemkar' dagen PAK metingen beschikbaar waren met de nieuwe methode. Om een dergelijk regime voor de Digitel mogelijk te maken werd het toestel geprogrammeerd in een regime van 1 dag op 2, en van dummy filters voorzien op dagen dat er geen filters voor PAK-bemonstering of genotoxicologisch onderzoek nodig waren. Bij het PDMS/Tenax systeem was een meer geavanceerde programmering mogelijk waardoor geen dummy filters nodig waren. In Tabel 8 wordt het bemonsteringsregime visueel voorgesteld. Op een aantal plaatsen werden in het kader van vergelijkingen met de automatische meettoestellen nog extra filters (i.p.v. dummy's) voorzien in de Leckels. Deze gegevens vielen echter buiten de chemische karakterisatie studie en werden daarom niet in het schema weergegeven.

Tabel 8: Het Chemkar PM₁₀ bemonsteringsschema

	Leckels	Digitel	PMDS/Tenax-systeem
16 sep 06	Chemkar	Genotox.	PAK-extra
17 sep 06	dummy	/	/
18 sep 06	dummy	PAK-routine	PAK-routine
19 sep 06	dummy	/	/
20 sep 06	dummy	dummy	/
21 sep 06	dummy	/	/
22 sep 06	Chemkar	PAK-routine	PAK-routine
23 sep 06	dummy	/	/
24 sep 06	dummy	dummy	/
25 sep 06	dummy	/	/
26 sep 06	dummy	PAK-routine	PAK-routine
27 sep 06	dummy	/	/
28 sep 06	Chemkar	Genotox.	PAK-extra
29 sep 06	dummy	/	/
30 sep 06	dummy	PAK-routine	PAK-routine
...

¹⁰ De metingen van PAKs gebeurden in de periode 2006-2007 simultaan met Digitels en PDMS/Tenax-systemen om het verband tussen de 'oude' en de 'nieuwe' techniek te bepalen

- **Blanco filters**

Gedurende het project werden voor de Leckel-bemonsteringen op elke meetplaats 5 blanco filters voorzien. Deze filters bevonden zich telkens gedurende 2 weken in de koker van de bemonsterde filters. De blanco correctie wordt besproken in het volgende hoofdstuk.

1.2 Analyse

1.2.1 Selectie van methode

Bij het selecteren van de te meten componenten en de respectievelijke bepalingstechnieken werd geput uit verschillende (buitenlandse) onderzoeken^{11, 12, 13, 14, 15, 16}. Daarbij viel op dat de methodiek voor de hoofdcomponenten vaak weinig verschilt. Wateroplosbare ionen worden doorgaans met ionenchromatografie bepaald, elementaire en organische koolstof met een thermische en/of optische methode en de elementen met XRF of ICP-MS. In sommige onderzoeken bv. door het Amerikaanse IMPROVE¹⁷ (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) netwerk, een van de grootste referenties op het vlak van karakterisatie van stof, wordt ook gebruik gemaakt van speciale denuders en/of backfilters om de artefacten nauwgezet op te volgen. Toepassing van dit soort technieken bleek praktisch niet haalbaar in deze studie. Bovendien maken de artefacten (per definitie) deel uit van de totale PM₁₀ massa.

1.2.2 Totale massa

Het bepalen van de totale massa gebeurde volgens de routinemethode die gehanteerd wordt in VMM labo Antwerpen. Daarbij wordt ook voor de PM₁₀ bepaling de huidige, strengere EU-standaard voor PM_{2,5} gevolgd (EN14907). Hoewel de standaard meerdere onvolmaaktheden bevat (zie kader 'het meten van fijn stof') en een update wordt voorbereid, is het nog niet duidelijk hoe en op welke punten er wijzigingen zullen aangebracht worden.

- **Filters**

In de Leckels werden 2 types filters gebruikt:

Tabel 9: Eigenschappen van de filters die in de Leckels gebruikt werden

samenstelling	merk & type	soort	te bepalen componenten	nadelen
"kwarts"	Whatman QM-A	vezel	ionen - EC/OC - isotopenratio	niet bruikbaar voor de bepaling van Si
"teflon"	Pall Teflo	membraan	elementen	niet bruikbaar voor koolstofbepaling

- **Voorbehandeling & weging**

Hoewel de Whatman QM-A filters na afloop van het productieproces worden voorgebakken, bleek in het verleden dat ze na verloop van tijd een zekere hoeveelheid organische massa kunnen absorberen. Op aanraden van prof. Maenhaut van de UGent (die de EC/OC analyses uitvoerde en een referentie is op dit vlak) werden de blanco filters daarom vóór gebruik opnieuw gebakken gedurende 24 u bij 550 °C.

¹¹ Putaud J-P et al., A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric Environment 2004, Vol 38, p2579-2595

¹² Visser H et al., Composition and Origin of Airborne Particulate Matter in the Netherlands, August 2001, RIVM report 650010 029

¹³ www.berlin.de/sen/umwelt/luftqualitaet/de/werkstatt_feinstaub/download/abg/Abschlussbericht_Berlin.pdf

¹⁴ www.umwelt.sachsen.de/lfug/documents/LFUG_EFPAbt2_KORNGR_030401_041231_050817_4_7MB.pdf

¹⁵ Harrison R M et al., Major component composition of PM10 and PM2.5 from roadside and urban background sites, Atmospheric Environment 2004, Vol 38, p4531-4538

¹⁶ Maenhaut W et al., Size-fractionated aerosol composition at Gent, Belgium. Results from a one-year study, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 1996, 109, p476-481

¹⁷ http://vista.cira.colostate.edu/improve/Publications/IMPROVE_SOPs.htm

De verdere behandeling was identiek aan die voor de teflon filters: de filters werden in een handschoenkast gebracht en een eerste maal gewogen (op een Sartorius M5P balans) nadat ze minstens 48 u geconditioneerd waren bij **20 °C en 50% RH**. Na nog eens 48 u bij dezelfde condities werden ze een tweede maal gewogen, waarna ze naar het veld konden gebracht worden. Bij terugkeer van het veld werden de bemonsterde filters op analoge wijze behandeld. De verschillen tussen beide voor- en nawegingen mochten respectievelijk maximaal 80 en 120 µg verschillen om als valide beschouwd te worden.

De bemonsterde kwartsfilters werden na hun tweede weging in 2 ongelijke stukken geknipt: één stuk van ca. 33% dat bestemd was voor EC/OC analyse en één van ca. 66% dat gebruikt werd voor ionenanalyse. Na het knippen werden de stukken elk nog éénmaal gewogen om aan de hand van hun gewicht de exacte grootte (en dus bijhorend volume) te kunnen bepalen¹⁸ en om te controleren of er niet teveel massa verloren was gegaan bij het knippen.

Na de laatste weging werden de kwartsfilters in afwachting van hun analyse bewaard in de vriezer en de teflonfilters in de ijskast. Op maandelijkse basis werden de filters weggebracht naar de betrokken analyselabo's.

¹⁸ Aangezien de filter niet tot aan de rand bemonsterd wordt, is het berekenen van de betrokken fracties niet evident. Uiteindelijk werd een formule uitgewerkt waarbij de berekening mogelijk was door middel van iteratie.

• Rendement

- ⇒ 732 filters = 6^{locaties} x 61^{dagen} x 2^{teflon&kwarts} waren gepland.
- ⇒ 730 filters werden effectief bemonsterd (= 99,7%)
 - 2 filters gingen verloren wegens een stroompanne in Houtem
- ⇒ 725 filters behaalden minstens 95% van het ingestelde volume (= **99,0%**)
 - de 5 filters die dit niet haalden waren allemaal teflon filters / slechts één filter haalde minder dan 75% van het ingesteld volume

Het meten van fijn stof volgens de EU standaardmethode (EN12341 en EN14907)

Hoewel er tegenwoordig verschillende technieken bestaan om op vrij geavanceerde, automatische wijze fijn stof in lucht te bepalen is de EU standaardmethode nog steeds gebaseerd op een heel 'klassiek' principe: gedurende 24 uur wordt aan een gekend debiet (2,3 m³/u) stof gecollecteerd op een vooraf gewogen filter. Na de bemonstering wordt de filter opnieuw gewogen en uit de massatoename en het totale debiet kan de concentratie in de lucht berekend worden.

Ondanks het feit dat deze methode zeer eenvoudig van opzet is, blijken er toch enkele problemen te zijn. De belangrijkste daarbij zijn het gevolg van het feit dat een deel van de gecollecteerde massa niet afkomstig is van inerte stofdeeltjes (bv. bodemstof), maar van semi-vluchtig materiaal (bv. water, NH₄NO₃,...) en geadsorbeerde gassen. Deze fractie gedraagt zich vaak op een vrij complexe manier en kan aanleiding geven tot aanzienlijke variaties in resultaten tussen verschillende methoden om fijn stof te bepalen en zelfs tussen verschillende varianten van de standaardmethode. Zo is vrij recent ondermeer gebleken dat:

- *de voorgeschreven conditioneringstijd (= 48 u) voor de filters bij de EU standaard onder bepaalde omstandigheden te kort is (en de filters op het veld nog extra water - en dus massa - opnemen)*
- *verschillende merken van kwartsvezelfilter anders kunnen reageren en andere adsorptiekenmerken hebben (waarbij de verschillen in resultaten soms kunnen oplopen tot ca. 20%)*

Dit alles zorgt er voor dat de huidige EU standaardmethode aanleiding geeft tot waarden met een vrij grote onzekerheid. Onder bepaalde omstandigheden is er dus eerder sprake van een range van (per definitie) juiste resultaten dan van één enkele referentiewaarde. Het is evident dat een dergelijke situatie de vergelijking binnen en tussen lidstaten bemoeilijkt en ook het evalueren van trends in de tijd kan verstoren (wanneer een lidstaat bijvoorbeeld wisselt van filter voor de referentiemethode).

Momenteel wordt er binnen de CEN TC264/WG15 gewerkt aan een update van de EU standaardmethode die de beschreven problemen zo goed mogelijk moet aanpakken. Dit is echter geen eenvoudige opdracht aangezien er moet gezocht worden naar een compromis tussen de wetenschappelijk beste methode (met de laagste onzekerheid) en de meest praktische methode met een breed draagvlak over de verschillende lidstaten.

Naast de onzekerheid binnen de huidige standaard, kan er ook nog opgemerkt worden dat er in wetenschappelijke kringen vaak extra voorzorgen (bv. gebruik van denuders en/of back-up filters) worden genomen bij de bemonstering van aërosolen. Dit gebeurt om artefacten (absorptie van organische gassen, verliezen van ammoniumnitraat,...) te voorkomen of ervoor te corrigeren. In dit werk werden dergelijke technieken niet toegepast om twee redenen: enerzijds was het de bedoeling om de samenstelling van fijn stof bemonsterd volgens de referentiemethode te bepalen (waarvan de artefacten dus intrinsiek deel van uitmaken) en anderzijds vragen deze voorzorgen heel wat extra inspanningen die voor VMM praktisch zeer moeilijk uitvoerbaar zijn bij een project van deze schaal.

1.2.3 Elementen

Tabel 10: Elementen die op de teflon filters bepaald werden

Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rh*	Pd*	Cd*	Pt*	Pb	Se*

Op de volledige teflon filters werden niet minder dan 22 elementen bepaald. Deze analyses werden uitgevoerd door de groep van prof. Van Grieken van de Universiteit Antwerpen. Er werd gebruik gemaakt van energie-dispersieve X-stralen fluorescentie (ED-XRF). Monstervoorbereiding was niet nodig. Het hoofddoel van deze analyses was het inschatten van de bijdrage van bodemstof (*crustal matter*) aan PM₁₀ in Vlaanderen. Voor 5 elementen (*) bleken de in het stof aanwezige concentraties te laag om te meten met ED-XRF.

1.2.4 Wateroplosbare ionen

Tabel 11: Ionen die op de kwartfilters bepaald werden

Anionen	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻		
Kationen	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺

Op het grootste fragment van de kwartfilters werden de belangrijkste wateroplosbare ionen bepaald. Deze analyses werden ook uitgevoerd door de groep van prof. Van Grieken van de Universiteit Antwerpen. De filterstukken werden onderworpen aan een waterige extractie in een ultrasoon bad, waarna de oplossing werd geanalyseerd door middel van een ionenchromatograaf (IC). Het hoofddoel van deze analyses was het inschatten van de bijdrage van zeezout en secundair anorganisch stof aan PM₁₀ in Vlaanderen.

1.2.5 Elementaire en organische koolstof (EC/OC)

Op het kleinste deel van de kwartfilters werden elementaire en organische koolstof bepaald. Deze analyses werden uitgevoerd door de groep van prof. Maenhaut van de Universiteit Gent. Uit het stuk filter werd een punch van 1 cm² genomen dat vervolgens geanalyseerd werd met een thermo-optische transmissietoestel (TOT) van de firma Sunset Laboratory. Er werd gebruik gemaakt van het standaard NIOSH2 (National Institute for Occupational Safety and Health) programma om het onderscheid tussen EC en OC te bepalen. Hoewel verschillende technieken en programma's aanleiding kunnen geven tot een verschil in scheiding tussen EC en OC geven ze doorgaans zeer gelijkaardige resultaten voor TC (total carbon). Momenteel bestaat er binnen de wetenschappelijke wereld nog geen consensus over de accurate scheiding tussen EC en OC. Het in deze studie gebruikte NIOSH2 programma wordt echter aangegeven als het standaard programma voor het gebruikte toestel. Hierbij kan wel nog vermeld worden dat dit programma in vergelijking met andere programma's en technieken doorgaans de laagste EC-concentraties geeft.¹⁹

Het hoofddoel van deze analyses was het inschatten van de bijdrage van organische massa (= OC x conversiefactor) en elementaire koolstof aan PM₁₀ in Vlaanderen.

1.2.6 Isotopenverhoudingen

Het Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel bood aan om als demonstratieproject koolstof- en stikstof isotopenanalyses uit te voeren op Chemkar filters. De isotopenverhoudingen (IR) ¹³C/¹²C en ¹⁵N/¹⁴N werden bepaald met een stable isotope ratio massaspectrometer (SIR-MS). Hiervoor werd telkens een 2^e punch genomen uit het stuk kwartfilter dat eerder voor EC/OC analyse werd gebruikt.

In het verleden is gebleken dat er bij tal van chemische en fysische processen (en dus ook bij PM vorming) isotopische fractionatie optreedt door het verschil in reactiesnelheid tussen de verschillende

¹⁹ Reisinger P et al., Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion, Environ. Sci. Technol., 2008, 42, p 884-889

isotopen. Het bepalen van de IR kan op deze manier mogelijk een bijdrage leveren in het onderscheiden van verschillende vormingsprocessen.

1.2.7 Polyaromatische koolwaterstoffen (PAKs)

Zoals beschreven in 1.1.2 werd de Chemkar campagne gesynchroniseerd met de routine PAK-analysen van VMM in Aarschot, Borgerhout en Zelzate. Hierbij gebeurde de bemonstering op de Chemkar dagen volgens een nieuwe methode die ontwikkeld werd door VMM en het Kortrijkse RIC (Research Institute for Chromatography). Deze methode maakt gebruik van sorptie op een gecombineerd adsorbens-bed bestaande uit PDMS en Tenax (resp. polydimethylsiloxaan en poly-2,6-difenyl-p-fenyleenoxide). Hoewel er op bepaalde dagen ook 'klassieke' metingen (met high volume sampler) beschikbaar waren, zullen in dit rapport enkel de resultaten van de PDMS/Tenax methode besproken worden. Voor meer info i.v.m. de PAKs metingen en de vergelijking tussen de twee methoden wordt verwezen naar de literatuur²⁰ en het PAK jaarrapport²¹.

1.2.8 Genotoxicologische testen

Kort vóór de start van het Chemkar project kwam er een vraag van het Vlaams Instituut voor Technologisch Onderzoek (VITO) en de Universiteit Antwerpen (UA) om gebruik te maken van enkele high volume samplers van VMM voor een verkennend onderzoek naar mogelijkheden en nut van genotoxicologische testen op PM in Vlaanderen (een studie in opdracht van het departement Leefmilieu, Natuur en Energie). Op voorstel van VMM werden de geplande campagnes uitgevoerd op 3 Chemkar locaties (Aarschot, Borgerhout en Zelzate) en gespreid over een volledig jaar waarbij er om de 12 dagen een monster werd genomen, telkens op een dag dat er een monsterneming voor Chemkar analyse uitgevoerd werd. Op deze manier konden de resultaten van de effectgerichte metingen vergeleken worden met de resultaten van de chemische analyses.

De testen werden uitgevoerd door groepen bij de VITO en de Universiteit Antwerpen. Er werd gebruik gemaakt van teflon filters bemonsterd met de Digitel samplers (die op andere dagen voor PAK bemonstering werden gebruikt). Men maakte zowel gebruik van de stofdeeltjes zelf als van organische extracten van het stof.

De resultaten van dit onderzoek zijn beschikbaar via het departement Leefmilieu, Natuur en Energie²².

²⁰ Wauters E et al., Improved accuracy in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air using 24 h sampling on a mixed bed followed by thermal desorption capillary gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2008, p286-293

²¹ VMM (2007), Polycyclische en nitro-polycyclische aromatische koolwaterstoffen in omgevingslucht en depositie in Vlaanderen – Jaarrapport 2007.

²² Van Den Heuvel et al., "Uitwerken en uitvoeren van een pilootproject voor effectgerichte metingen om de luchtkwaliteit in Vlaanderen te kunnen evalueren", eindrapport april 2008 (TOX/2008/R/010), overheidsopdracht DTG/OL200500031/5170/M&G

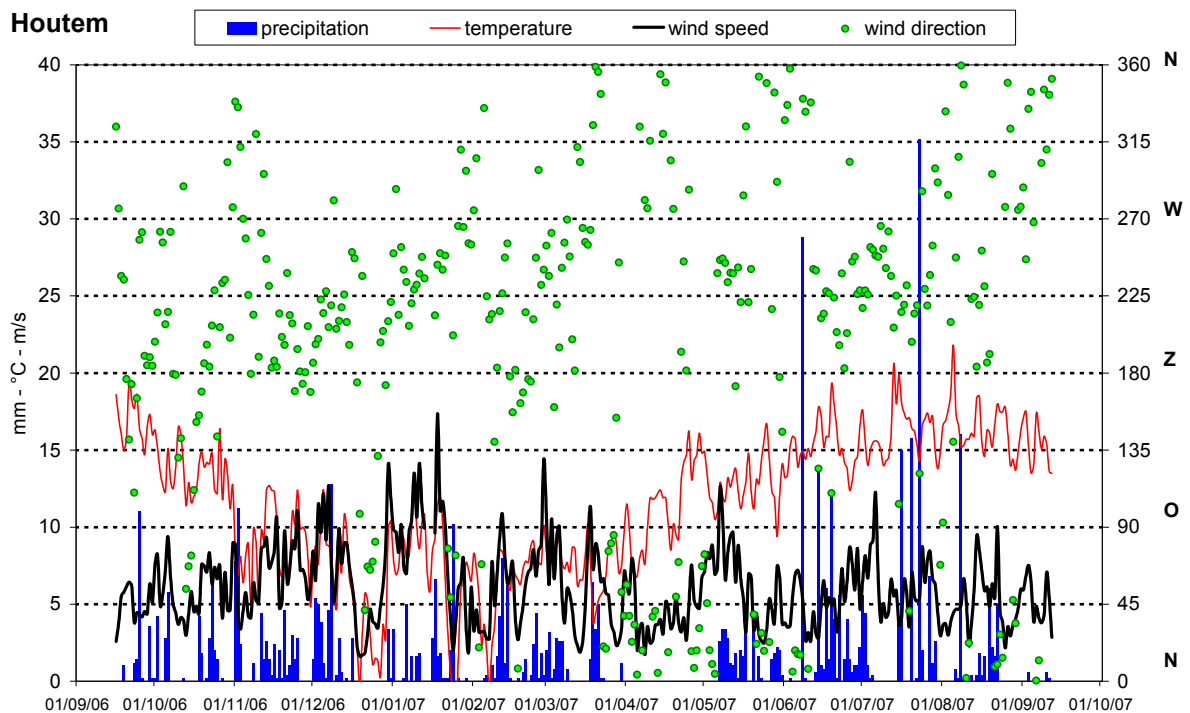
1.3 Meteorologische gegevens

1.3.1 Standaardparameters

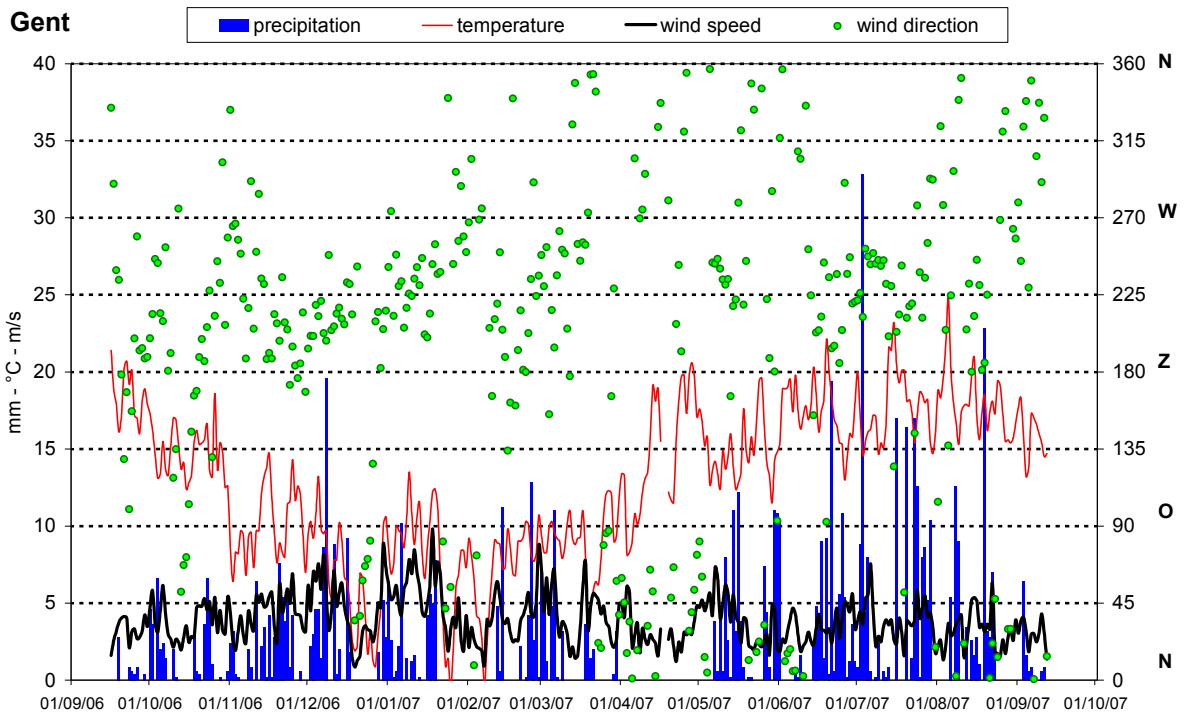
Bij de interpretatie van de resultaten werd gebruik gemaakt van de VMM meteostations in Houtem, Gent en Antwerpen (Luchtbal). Omdat VMM niet beschikt over meteogegevens op de betrokken meetplaatsen zelf (op Houtem na), dienen bepaalde gegevens (in het bijzonder neerslag) dus met enige voorzichtigheid beschouwd te worden.

Gegevens voor de 61 meetdagen zijn weergegeven in Tabel 12 (incl. luchtdruk) en worden grafisch voorgesteld in Figuur 19 tot Figuur 21. Wegens problemen met de windvaan in Antwerpen waren er geen gegevens tussen maart en oktober 2007. Op diezelfde locatie waren er ook geen neerslaggegevens tijdens de maand december 2006.

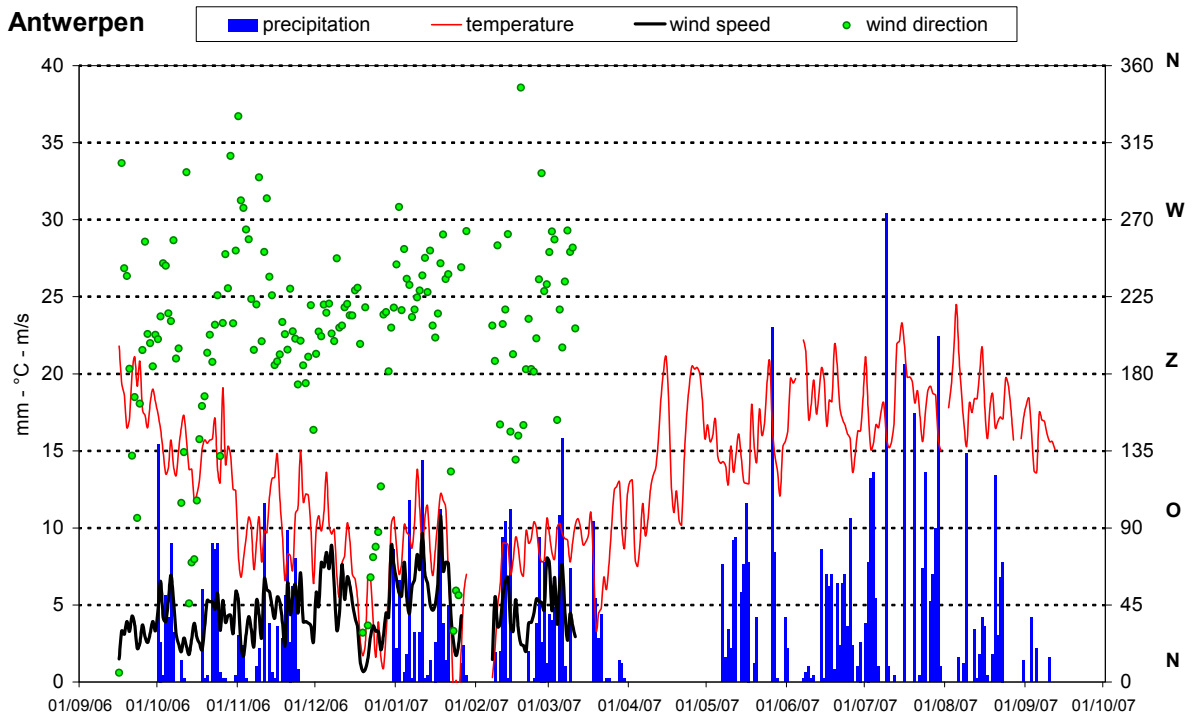
Hoewel er lokale verschillen kunnen waargenomen worden, zijn de trends (zoals verwacht) sterk vergelijkbaar. Zoals steeds domineert de aanvoer van maritieme lucht. Er kunnen tijdens het project wel min of meer 3 periodes met duidelijk oostelijk transport worden onderscheiden: eind december 2006, het grootste deel van de maand april 2007 en begin juni 2007.



Figuur 19: Overzicht van de meteorologische gegevens van Houtem



Figuur 20: Overzicht van de meteorologische gegevens van Gent



Figuur 21: Overzicht van de meteorologische gegevens van Antwerpen

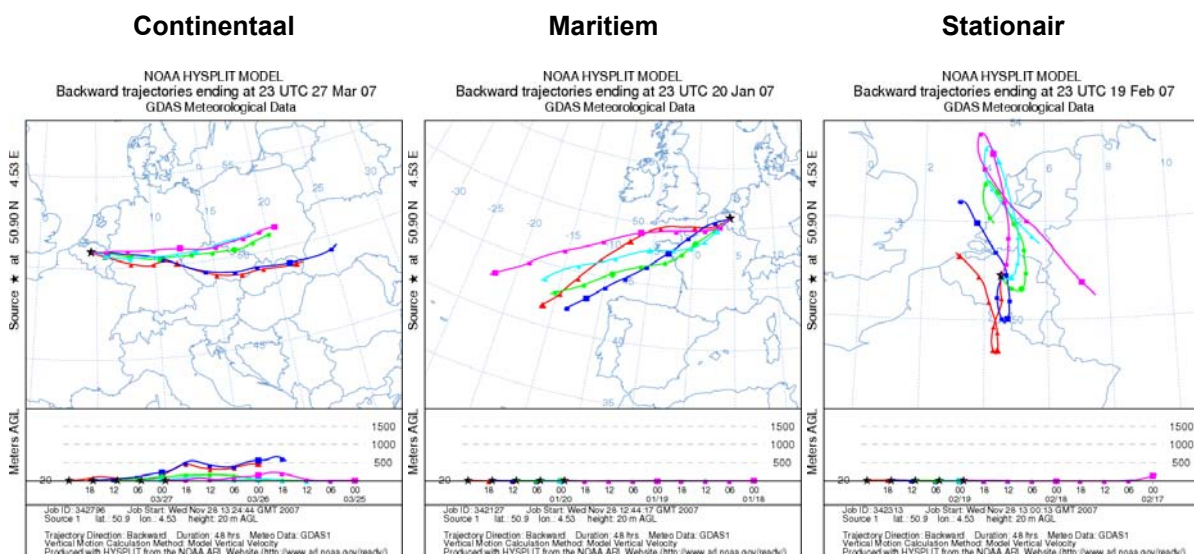
Tabel 12: Overzicht van de meteorologische gegevens van Antwerpen (Luchtbal), Gent en Houtem

		Windrichting (°)			Windsnelheid (m/s)			Temperatuur (°C)			Rel. Vochtigheid (%)			Neerslag (mm)			Druk (hPa)
		Antwerpen	Gent	Houtem	Antwerpen	Gent	Houtem	Antwerpen	Gent	Houtem	Antwerpen	Gent	Houtem	Antwerpen	Gent	Houtem	Gent
1	16/09/06	6	333	324	1,5	1,6	2,6	22	21	19	65	79	87		0,0	0,0	1008
2	22/09/06	166	168	173	3,7	4,0	6,2	21	21	18	58	69	71		0,0	0,0	1008
3	28/09/06	198	194	185	3,2	3,2	4,4	18	18	17	64	79	84	0,0	0,0	0,0	1010
4	4/10/06	243	244	256	3,9	3,1	5,7	14	13	13	72	87	81	5,6	6,6	0,0	1011
5	10/10/06	105	118	131	2,0	2,1	3,7	17	17	17	81	93	90	1,4	2,0	0,0	1018
6	16/10/06	106	103	112	2,9	2,5	4,5	12	13	12	71	86	86	0,0	0,0	0,0	1020
7	22/10/06	187	187	184	5,2	5,3	8,3	16	16	14	72	87	92	9,0	3,6	2,8	998
8	28/10/06	230	232	234	4,3	4,5	7,1	15	15	14	75	88	92	0,0	0,2	0,0	1022
9	3/11/06	277	266	312	1,7	2,0	3,4	8	8	8	76	90	87	2,4	0,4	2,4	1031
10	9/11/06	295	291	320	4,3	3,6	5,2	11	10	9	68	83	77	2,2	0,8	0,0	1029
11	15/11/06	186	188	183	4,1	4,9	7,7	13	14	12	72	86	88	0,2	0,2	0,4	1008
12	21/11/06	230	235	238	4,4	4,4	6,4	8	8	7	72	85	85	2,6	5,4	0,4	997
13	27/11/06	175	177	174	3,9	4,3	7,3	12	13	10	71	82	90	0,0	0,0	0,0	1017
14	3/12/06	202	202	200	7,7	7,0	11,5	10	9	8	72	86	89		3,0	5,0	1002
15	9/12/06	247	248	281	3,4	3,2	5,2	7	6	6	75	89	85		0,0	0,0	1010
16	15/12/06	214	208	196	5,2	4,8	7,5	7	7	7	70	85	87		0,0	0,0	1023
17	21/12/06	33	37	42	1,6	1,6	1,8	7	7	6	78	87	89		0,0	0,0	1041
18	27/12/06	215	209	198	3,0	3,3	4,9	1	1	0	78	91	96		0,0	0,0	1031
19	2/01/07	278	274	287	5,8	5,2	9,7	7	7	7	73	86	78	6,6	2,6	0,0	1021
20	8/01/07	218	217	221	6,7	6,4	10,5	10	11	10	75	88	90	3,2	1,4	1,6	1003
21	14/01/07	252	247		5,0	4,4		9	8	7	64	79	79	1,4	0,0	0,0	1028
22	20/01/07	235	237	240	7,8	7,7	11,7	11	11	10	68	81	80	1,4	0,0	0,2	1012
23	26/01/07	242	243	266	4,3	4,1	6,1	2	2	1	70	85	89	1,2	0,0	0,2	1023
24	1/02/07		267	275		2,1	3,3		9	8		94	95		0,0	0,0	1028
25	7/02/07	208		211	1,5	1,0	2,8	0	0	0	82	98	93	0,0	0,0	0,0	1001
26	13/02/07	262	250	247	6,8	5,3	8,1	9	9	8	67	81	83	0,2	0,6	1,2	1006
27	19/02/07	150	160	162	2,4	2,6	3,8	7	7	6	76	91	98	0,0	0,0	0,0	1013
28	25/02/07	235	234	247	5,2	4,3	6,8	8	8	8	76	90	91	9,4	12,8	4,4	996
29	3/03/07	258	253	262	6,8	6,7	10,5	8	8	8	72	84	84	4,8	1,2	0,2	1005
30	9/03/07	251	251	270	4,5	3,8	6,0	8	8	8	73	85	87	7,4	3,2	0,8	1025
31	15/03/07		255	265		1,6	2,6	9	9	7	61	76	85	0,0	0,0	0,0	1028
32	21/03/07		354	356		5,6	8,2	5	6	5	72	80	79	4,4	2,0	5,0	1013
33	27/03/07		87	85		3,5	3,2	13	12	10	45	59	71	0,0	0,0	0,0	1016
34	2/04/07		45	38		4,1	5,7	13	13	10	45	57	76	0,0	0,0	0,0	1025
35	8/04/07		270	281		1,8	1,7	11	11	8	59	70	77	0,0	0,0	0,0	1025
36	14/04/07		2	354		2,4	4,0	20	18	12	53	72	86	0,0	0,0	0,0	1020
37	20/04/07		48	49		3,3	5,5	11	12	10	56	69	78	0,0	0,0	0,0	1022
38	26/04/07		355	18		2,9	7,6	20	17	13	58	79	83	0,0	0,0	0,0	1017
39	2/05/07		60	46		5,2	8,3	16	17	13	37	41	58	0,0	0,0	0,0	1013
40	8/05/07		246	247		6,6	10,7	14	13	12	66	81	91	1,6	0,6	3,4	1012
41	14/05/07		218	242		5,6	8,8	15	14	12	64	79	83	5,8	11,0	0,2	1005
42	20/05/07		12	39		2,3	3,3	14	14	11	70	79	94	4,2	0,2	4,4	1014
43	26/05/07		32	23		2,5	5,4	17	17	14	71	86	86	23,0	7,4	0,0	1002
44	1/06/07		317	328		1,8	3,8	16	15	13	72	87	95	2,2	10,4	0,0	1016
45	7/06/07		6	15		4,3	6,5	22	20	15	66	85	100	0,2	0,4	0,0	1016
46	13/06/07		225	240		2,5	3,1	19	18	16	66	81	89	0,0	0,0	0,6	1008
47	19/06/07		92	110		3,1	4,9	22	22	19	60	71	80	0,8	9,2	12,2	1011
48	25/06/07		204	203		3,9	6,5	16	15	14	73	86	93	10,6	10,8	4,0	1001
49	1/07/07		222	218		3,8	6,5	21	20	18	60	76	88	3,8	0,8	5,6	1006
50	7/07/07		249	248		4,5	6,7	18	17	16	61	71	77	0,0	0,0	0,0	1016
51	13/07/07		201	207		3,6	5,5	22	22	21	67	80	83	0,0	0,8	0,0	1014
52	19/07/07		51	41		1,6	3,5	20	20	17	62	70	81	0,0	0,0	0,0	1018
53	25/07/07		238	229		4,0	6,4	19	19	17	63	75	78	0,0	0,2	0,0	1014
54	31/07/07		19	68		1,8	3,0		16	15		70	69		0,0	0,0	1020
55	6/08/07		225	247		2,9	4,7	21	20	17	66	82	88	1,6	5,4	0,8	1010
56	12/08/07		205	223		2,3	3,8	18	18	16	69	85	87	3,4	3,4	0,4	1010
57	18/08/07		181	186		3,6	6,1	18	17	16	58	73	76	0,0	0,0	0,0	1014
58	24/08/07		13	14		1,7	3,8	20	19	18	71	84	96	0,0	0,0	0,0	1022
59	30/08/07		264	275		2,6	4,7	16	16	15	69	83	87	0,0	0,0	0,0	1020
60	5/09/07		229	268		1,8	3,9	14	14	14	78	89	86	2,2	0,6	0,0	1029
61	11/09/07		328	343		3,0	5,4	16	15	14	67	85	81	0,0	0,8	0,2	1024

1.3.2 Backward trajectories

Backward trajectories zijn modelberekeningen die op basis van een wereldwijde database berekenen waar de luchtmassa op een bepaald moment, plaats en hoogte vandaan kwam. Deze informatie maakt het beter mogelijk om bepaalde fenomenen (stabiel weer, oostelijke aanvoer,...) in te schatten. In deze studie werd gebruik gemaakt van het bekende HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model²³.

De trajecten voor de 61 bemonsteringsdagen zijn te zien in BIJLAGE A. Omdat de trajecten doorgaans nauwelijks verschillen voor meetplaatsen die relatief dicht (<100 km) bij elkaar liggen, werd er voor elke meetdag slechts één figuur gemaakt met als eindpunt min of meer het centrum van Vlaanderen. Per grafiek zijn er 5 lijnen zichtbaar. Elke lijn stelt een transport van 48 u voor en verschilt 6 u met de vorige/volgende. Korte, draaiende lijnen duiden vaak op weinig transport terwijl lange, rechte lijnen op veel en snel transport wijzen. Figuur 22 toont 3 typische voorbeelden van respectievelijk een dag met continentaal transport, met maritiem transport en met een stationaire situatie. In de praktijk bestaan er echter veel tussenvormen en is het niet altijd mogelijk om de situatie eenvoudig te omschrijven.



Figuur 22: Backward trajectories van 3 dagen met een uitgesproken transportsituatie

In de literatuur worden er vaak verschillende instellingen gebruikt voor het berekenen van de trajecten. In dit rapport werd er voor gekozen om in plaats van één lang traject (vaakst voorkomend), 5 kortere trajecten te tekenen die de situatie met telkens 6 u verschil weergeven. Een klein nadeel van deze methode is dat de software een maximum van 48 u heeft voor meervoudige trajecten, maar het grote voordeel is dat men veel beter kan inschatten hoe de situatie veranderde binnen de dag. De lange trajecten geven trouwens zelden een meerwaarde omdat de onzekerheid aanzienlijk vergroot naarmate men verder terugrekenet. Daarnaast toont het gebruik van meerdere trajecten per dag dat er soms een groot verschil is afhankelijk van het gekozen aankomstuur. Vergelijk in Figuur 22 (stationair) bijvoorbeeld het rode traject (aankomst op einde van de dag) en het roze traject (aankomst bij begin van de dag).

Voor de aankomsthoogte van het traject worden er ook vaak verschillende waarden gekozen. In dit onderzoek werd (in navolging van een studie van de UA) gekozen voor 20 m, een hoogte waarop lucht zich doorgaans vrij boven de gebouwen kan verplaatsen. Uit onderzoek blijkt echter dat de resultaten van de trajecten nauwelijks verschillen wanneer hoogten beneden de 500 m gebruikt worden²⁴.

²³ <http://www.arl.noaa.gov/ready/open/traj.html>

²⁴ Lee S en Ashbaugh L, The impact of trajectory starting heights on the MURA trajectory source apportionment (TSA) method, Atmospheric Environment, Vol 41, 2007, p7022-7036

2 Basisresultaten

2.1 Blanco resultaten en kalibratie

2.1.1 Blanco resultaten

Over de volledige duur van het project werden voor alle Leckel samplers 5 veldblanco's voorzien, wat resulteerde in 30 blanco's voor teflonfilters en 30 blanco's voor kwartsfilters. Deze filters bevonden zich net als de te bemonsteren filters gedurende 14 dagen in het toestel (van bij de start al in de rechter buis, waar de filters na bemonstering terecht komen).

Bij het uitvoeren van een blanco correctie (= aftrek van de gevonden concentratie in de blanco) dient men zich wel de vraag te stellen of de blanco 100% representatief is voor de effecten op een bemonsterde filter. Met name voor organische massa zouden filters die 14 dagen passief een kleine hoeveelheid van deze componenten geabsorbeerd hebben (= de blanco bijdrage) een overschatting kunnen zijn. Door bemonsterde filters wordt namelijk lucht gezogen die er voor zou kunnen zorgen dat het deel van de geabsorbeerde componenten van de filter verdwijnt. Om deze reden werd er voor OC een progressieve correctie toegepast waarbij rekening werd gehouden met het aantal dagen dat een filter zich na bemonstering nog in het toestel bevond (voor de details wordt verwezen naar het rapport *EC/OC Analyses 2006-2007*²⁵ van de UGent in opdracht van VMM). Voor de andere componenten is er geen aanwijzing voor een dergelijke overschatting en werd daarom gewoon de volledige blancowaarde afgetrokken.

Voor de kwartsfilters (Tabel 13) waren de verschillen tussen de verschillende blancoconcentraties klein. Bij de teflonfilters (Tabel 14) bleek dat de concentratie voor verschillende elementen beduidend hoger was in de eerste twee sets blanco's (= periode van de eerste 10 bemonsterde filterreeksen). Voor enkele elementen was er zelf een significant verschil tussen de eerste en de tweede set blanco's. Gelukkig waren de blancowaarden per set wel zeer goed reproduceerbaar, waardoor makkelijk een correctie kon uitgevoerd worden. Omdat er voor de 3^e, 4^e en 5^e set blanco's geen significant verschil werd vastgesteld, werden deze als een groep beschouwd en werd hun gemiddelde gebruikt voor de correctie van de filters vanaf filterreeks 11. In tegenstelling tot de andere datasets werd er dus voor de XRF resultaten een blanco correctie per periode toegepast.

Voor de totale massa dient er nog op gewezen dat de EU standaardmethode niet voorziet in een blancoaftrek en het aftrekken van de blanco bijdrage niet toegelaten is bij het rapporteren naar de EU en het beoordelen van EU-grenswaarden²⁶. Omdat het de bedoeling was van deze studie om de fundamentele kennis over fijn stof in Vlaanderen te verhogen, werd er -zoals gebruikelijk bij dit soort wetenschappelijk onderzoek- wel een blanco aftrek uitgevoerd (tenzij anders vermeld) en is er dus sprake van 'netto' PM₁₀ concentraties. Het onderzoek van de blancobijdrage is zonder twijfel zeer interessant maar ligt buiten het bestek van dit project.

Tabel 13: Gemiddelde blancowaarden in ng/m³ (\pm c.i.o.g.)²⁷ voor de componenten gemeten op de kwarts filters

	PM ₁₀	EC	OC	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Kwarts	2040 ± 370	29 ± 26	874 ± 43	36,6 $\pm 6,7$	29,4 $\pm 3,0$	58,1 $\pm 5,8$	99,6 $\pm 6,8$	20,5 $\pm 3,8$	0,9 $\pm 0,2$	1,8 $\pm 0,5$	3,1 $\pm 0,5$

²⁵ Maenhaut W. en Chi X., EC/OC Analyses 2006-2207, 17 december 2007, opdrachtnummer LUC/2006/124EC/OC

²⁶ Momenteel gaan er in Europa wel stemmen op (o.a. in UK) om de blanco-aftrek wel toe te passen.

²⁷ Confidentie interval op het gemiddelde

Tabel 14: Gemiddelde blanco-waarden in ng/m³ (\pm c.i.o.g.)²⁸ voor de componenten gemeten op de teflon filters

Teflon (R1-5)	PM ₁₀	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
	1020 ± 370	5,4 $\pm 2,5$	17 ± 4	1,9 $\pm 0,6$	330 ± 150	2,8 $\pm 0,8$	2,0 $\pm 0,5$	13 ± 5	0,4 $\pm 0,1$	0,14 $\pm 0,03$	0,8 $\pm 0,1$
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb				
	1,4 $\pm 0,1$	13 ± 4	2,4 $\pm 1,1$	4,6 $\pm 1,4$	4,4 $\pm 1,5$	0,01 $\pm 0,03$	2,3 $\pm 0,2$				
Teflon (R1)		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
		11 ± 6	28 ± 10	3,3 $\pm 1,4$	780 ± 5	4,5 $\pm 0,6$	4,4 $\pm 0,2$	29,2 $\pm 0,6$	0,92 $\pm 0,17$	0,15 $\pm 0,04$	0,92 $\pm 0,13$
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb				
	1,7 $\pm 0,1$	32,5 $\pm 0,3$	8,3 $\pm 0,2$	6,7 $\pm 0,2$	7,7 $\pm 0,2$	0,07 $\pm 0,14$	2,6 $\pm 0,4$				
Teflon (R2)		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
		13 ± 4	10 ± 7	3,1 $\pm 2,0$	880 ± 20	5,9 $\pm 0,5$	2,7 $\pm 0,3$	28,7 $\pm 1,3$	0,36 $\pm 0,12$	0,13 $\pm 0,10$	0,81 $\pm 0,07$
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb				
	1,5 $\pm 0,1$	18,4 $\pm 1,2$	2,8 $\pm 0,2$	10,7 $\pm 0,5$	10,4 $\pm 0,5$	0,00 $\pm 0,00$	2,9 $\pm 0,6$				
Teflon (R3-5)		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
		1,2 $\pm 1,3$	15 ± 3	1,0 $\pm 0,3$	- 5,0* $\pm 0,3$	1,1 $\pm 0,2$	1,1 $\pm 0,2$	1,8 $\pm 0,2$	0,24 $\pm 0,06$	0,14 $\pm 0,03$	0,69 $\pm 0,06$
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb				
	1,3 $\pm 0,1$	5,3 $\pm 0,3$	0,38 $\pm 0,05$	1,9 $\pm 0,9$	1,3 $\pm 0,7$	0,00 $\pm 0,00$	2,1 $\pm 0,3$				

*De gemiddeld licht negatieve waarde voor zwavel bij reeksen 3-5 kan verklaard worden door het feit dat de filters die door de Universiteit Antwerpen voor de XRF kalibratie gebruikt werden van een andere type zijn (PET i.p.v. Teflon).

2.1.2 Vergelijking van XRF met IC en ICP-MS

• XRF vs. ICP-MS

Bij de XRF-metingen werd gebruik gemaakt van de standaardkalibratie van de Universiteit Antwerpen. Als kalibratiefilter werd een ander type filter gebruikt dan bij de bemonstering (PET i.p.v. Teflon) wat voor een (doorgaans kleine) afwijking kan zorgen bij het afleiden van de concentraties. Om dit op te vangen werden een 10-tal bemonsterde teflonfilters na afloop geanalyseerd met ICP-MS (= inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie), een voor de meeste elementen zeer betrouwbare en nauwkeurige techniek. Op basis van deze gegevens werden door middel van regressie-analyse omrekeningsfactoren²⁹ bepaald voor enkele elementen (zie Tabel 15). Zoals blijkt uit de tabel liggen de factoren doorgaans dicht tot zeer dicht bij 1. De factoren werden vervolgens gebruikt om de XRF data van deze elementen om te rekenen.

Voor As, Cr, en Ni waren er ook gegevens beschikbaar maar bleek de overeenkomst tussen XRF en ICP-MS minder goed dan voor de andere elementen, iets wat zeker niet verwonderlijk is gezien de zeer lage concentraties van deze elementen. Omdat de afwijking tussen de resultaten van de twee technieken doorgaans wel binnen de 50% lagen, kunnen de XRF gegevens wel als een goede indicatie beschouwd worden, maar werd er geen omrekening uitgevoerd.

²⁸ Confidentie interval op het gemiddelde

²⁹ De factoren werden berekend d.m.v. orthogonale regressie door de oorsprong en worden uitgedrukt als de verhouding van het resultaat bekomen met ICP-MS gedeeld door het resultaat bekomen met XRF

Tabel 15: Omrekeningsfactoren a.d.h.v. ICP-MS metingen voor enkele elementen die bepaald werden met XRF

	Al	Fe	Si	Ti	K	Ca	Mn
Factor	0,74	1,27	0,97	0,27	0,99	1,00	0,70
R ²	0,91	0,97	0,81	0,98	0,97	0,95	0,98

• XRF vs. IC

Hoewel de XRF en IC metingen niet op dezelfde filters werden uitgevoerd, kan het vergelijken van de netto concentraties voor enkele elementen wel bijkomende informatie geven. De 4 elementen die met beide technieken werden bepaald, zijn Cl, K, Ca en S (bij IC onder de vorm van SO₄²⁻).

De verhouding IC/XRF (bepaald aan de hand van regressie analyse) is weergegeven in Tabel 16. Voor elementair chloor en chloride werd een zeer goede overeenkomst gevonden (qua verhouding en correlatie). Dit is op zich niet verwonderlijk aangezien het in fijn stof aanwezige chloor vrijwel uitsluitend onder de vorm van het wateroplosbare chloride-ion voorkomt.

Voor elementair zwavel en sulfaat (SO₄²⁻) werd ook een zeer goede correlatie gevonden, wat aangeeft dat zwavel hoofdzakelijk onder de vorm van sulfaat voorkomt in fijn stof. De verhouding van 0,64 (S uit SO₄²⁻ / elementair S) is waarschijnlijk te wijten aan een (relatieve) afwijking bij de XRF-kalibratie. Omdat de gegevens van S niet gebruikt worden bij de gevorderde analyse en het bovendien niet over dezelfde filters gaat (namelijk S op teflon, SO₄²⁻ op kwarts), werden de resultaten niet omgerekend met de bekomen factor.

Voor calcium en kalium was de correlatie veel minder goed, dit wijst er op dat beide elementen niet noodzakelijk onder een wateroplosbare vorm voorkomen. De verhouding van 2,01 voor K geeft aan dat het resultaat van de IC analyse regelmatig hoger was dan dat van de XRF-analyse, wat impliceert dat er meer wateroplosbaar kalium was dan totaal elementair kalium. De verklaring hiervoor valt mogelijk te zoeken bij een kalibratieprobleem (bij de IC).

Tabel 16: Verhouding van IC tot XRF resultaten voor alle monsterfilters

	Cl	Ca	K	S
IC/XRF	0,98	0,55	2,01	0,64
R ²	0,96	0,25	0,22	0,92

2.2 Jaarverloop & boxplots per component

Noot 1: de boxplots werden getekend volgens de meest courante methode:

Box = lage en hoge kwartiel (cfr. 25% en 75% percentiel) met binnenin de mediaan

Whisker (non-outlier range) = hoogste en laagste waarde die geen uitbijter is

Uitbijter (outlier) = waarde die tussen 1,5 keer en 3 keer de interkwartielafstand van de box gelegen is

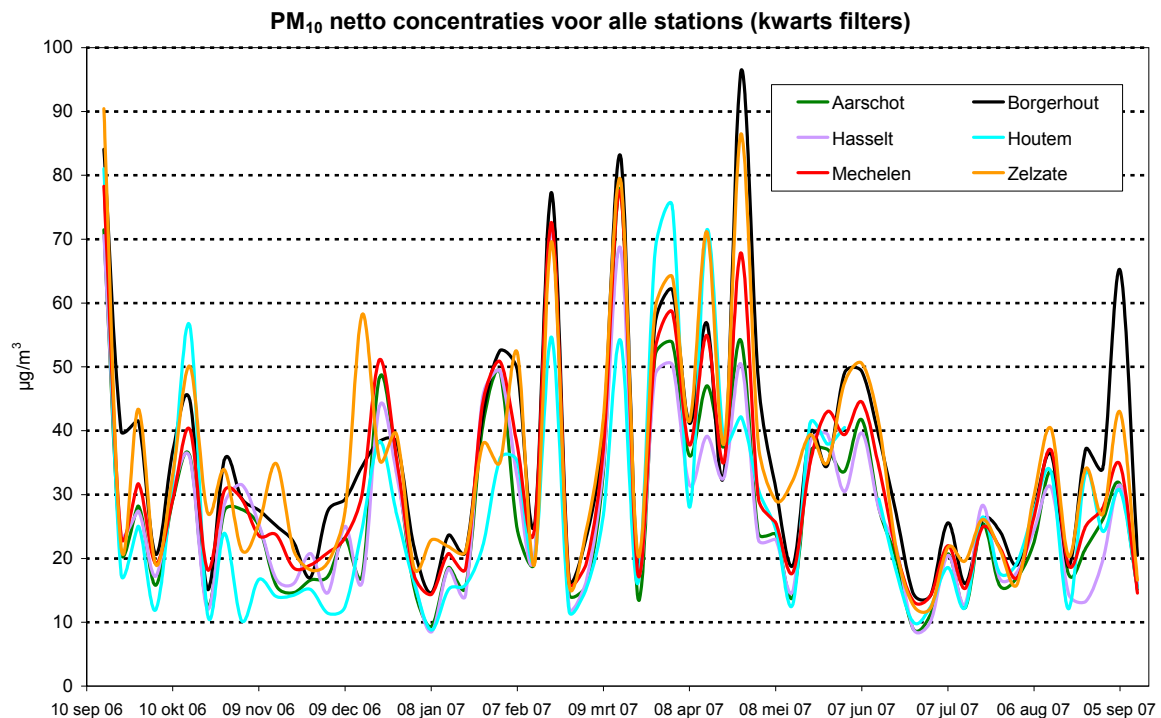
Extreem = waarde die meer dan 3 keer de interkwartielafstand van de box gelegen is

Noot 2: Voor één teflonfilter (9 nov 2006 te Borgerhout) werden uitzonderlijk hoge waarden voor Ni, Cu, Zn en Pb gevonden. Omdat bij visuele inspectie bleek dat de filter vrijwel zeker na de bemonstering beschadigd was geraakt, werden de waarden verworpen voor verdere berekeningen.

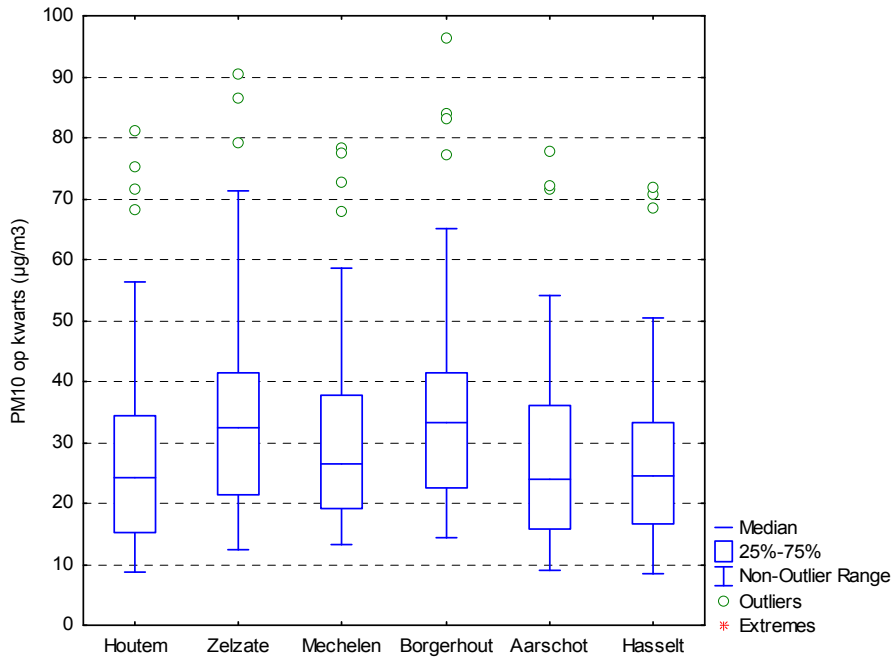
2.2.1 PM₁₀ massa

• op kwartsvezelfilter

Net als bij de routine PM-metingen in Vlaanderen valt de sterke correlatie tussen de verschillende stations op. Gemiddeld worden de laagste concentraties wel in Houtem gemeten en de hoogste in Borgerhout en Zelzate. Op dagen met nauwelijks atmosferisch transport (bv. 19 feb 2007, 15 maa 2007, 26 apr 2007) komt het lokale (of regionale) effect het best tot uiting. Zo is op 26 april de PM₁₀ concentratie in Borgerhout maar liefst 54 µg/m³ hoger dan die in Houtem. Opmerkelijk is wel dat op dagen met oostelijk transport (bv. 16 okt 2006, 27 maa 2007, 2 apr 2007, 14 apr 2007) een omgekeerd patroon waargenomen wordt. Op deze dagen nemen de concentraties gestaag toe vanaf Hasselt richting Houtem. Op 2 april is de concentratie in Houtem zelfs 25 µg/m³ hoger dan die in Hasselt. Er lijkt op die dagen dus een opbouw boven Vlaanderen te zijn. Deze toename in concentratie kan mogelijk een indicatie zijn voor de eigen regionale bijdrage. Men dient echter wel voorzichtig te zijn met conclusies omtrent deze materie aangezien de kennis over de vorming van (secundair) stof nog heel wat lacunes bevat en de verschillen in meteorologische omstandigheden (bv. menglaaghoogte) ook kunnen meespelen.



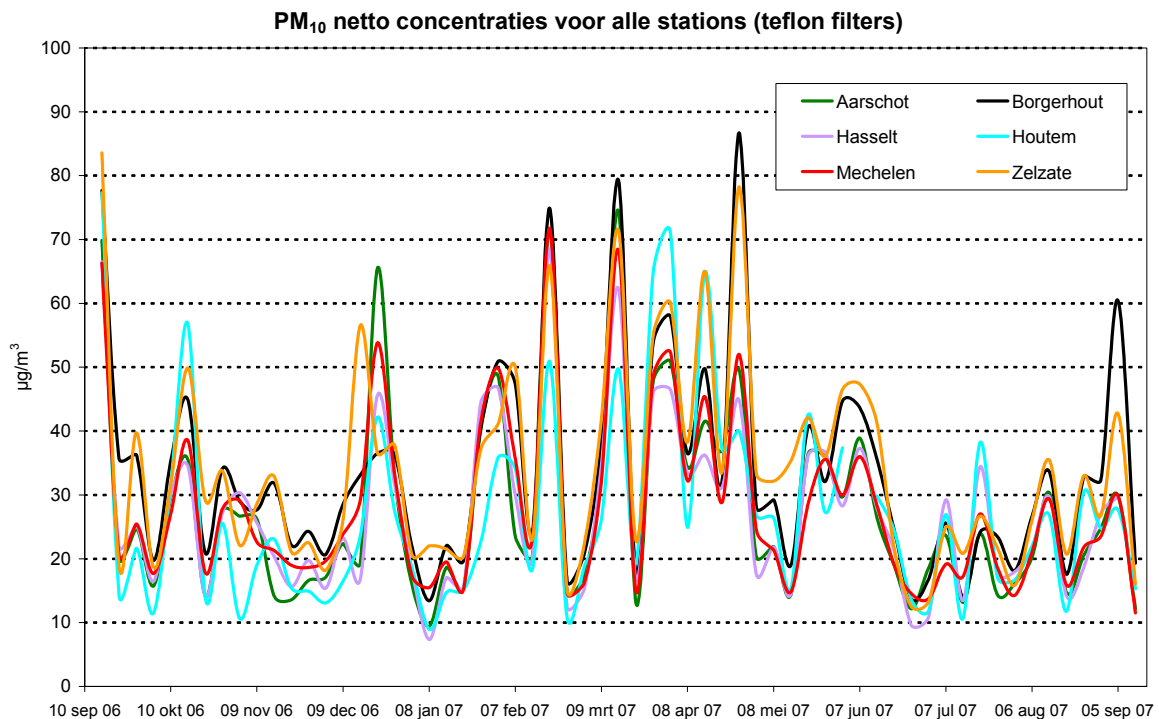
Figuur 23: Jaarverloop van netto PM₁₀ op kwarts filters voor alle stations



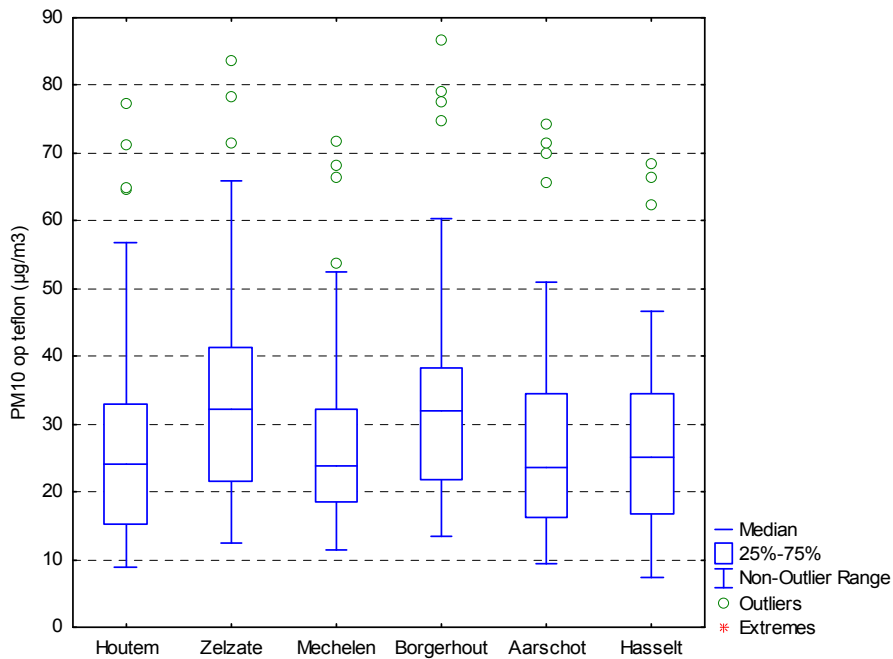
Figuur 24: Boxplot van netto PM₁₀ op kwarts filters voor alle stations

• teflon filter

Gezien het kleine verschil met de vorige parameter kan nagenoeg dezelfde analyse gemaakt worden. Het verschil in opbrengst tussen de twee soorten filters is een complex probleem dat reeds uitvoerig onderzocht is (o.a. door VMM). Een bespreking van deze problematiek valt echter buiten het bestek van dit rapport.



Figuur 25: Jaarverloop van netto PM₁₀ op teflon filters voor alle stations

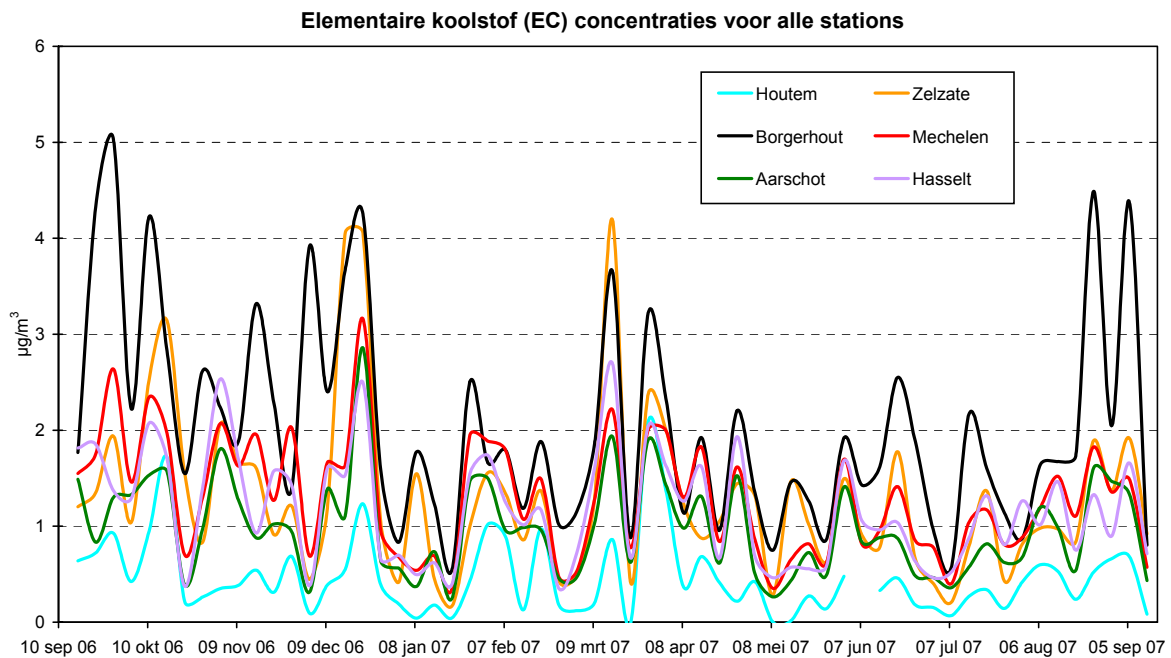


Figuur 26: Boxplot van netto PM₁₀ op teflon filters voor alle stations

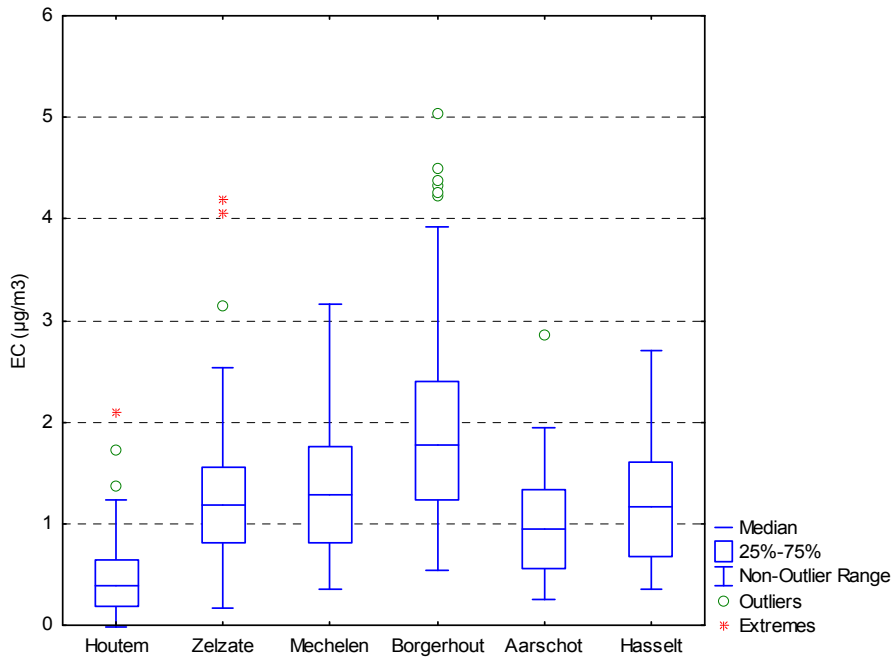
2.2.2 EC/OC

• Elementaire koolstof (EC)

Elementaire koolstof (EC) is een component die geassocieerd wordt met verbranding van fossiele brandstoffen en biomassa. Het feit dat er verschillende aanwijzingen zijn dat deze fractie een zeer grote rol speelt in de gezondheidsschade van PM maakt deze parameter misschien wel de belangrijkste fractie van dit onderzoek. Het verkeer vormt waarschijnlijk de belangrijkste bron voor deze component.



Figuur 27: Jaarverloop van elementaire koolstof (EC) voor alle stations



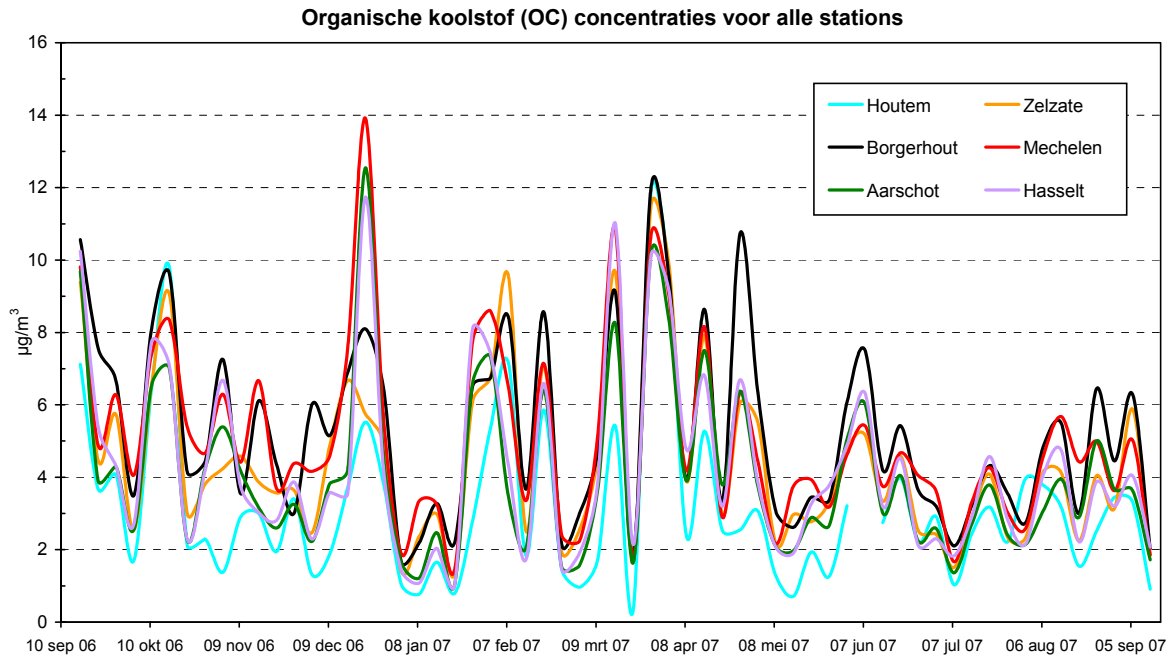
Figuur 28: Boxplot van elementaire koolstof (EC) voor alle stations

In Figuur 27 is duidelijk te zien dat de correlatie tussen de concentraties op verschillende meetplaatsen beduidend minder is dan voor totaal PM₁₀, een gegeven dat verklaard kan worden door het lokale karakter van de bronnen (verkeer, houtverbranding,...). Het meest opvallend zijn de hoge concentraties in Borgerhout (hoewel niet echt een verkeersstation, wel een van de meest door verkeer beïnvloede VMM-stations in Vlaanderen) en de beduidend lagere concentraties in Houtem. Gemiddeld zijn de concentraties in Borgerhout maar liefst 4 keer hoger dan in Houtem (zie verder Tabel 19). Op deze achtergrondlocatie worden slechts op 2 dagen waarden van ca. 2 µg/m³ gemeten, beide wanneer er een duidelijk transport vanuit oostelijke richting was (16 okt 2006, 27 maa 2007).

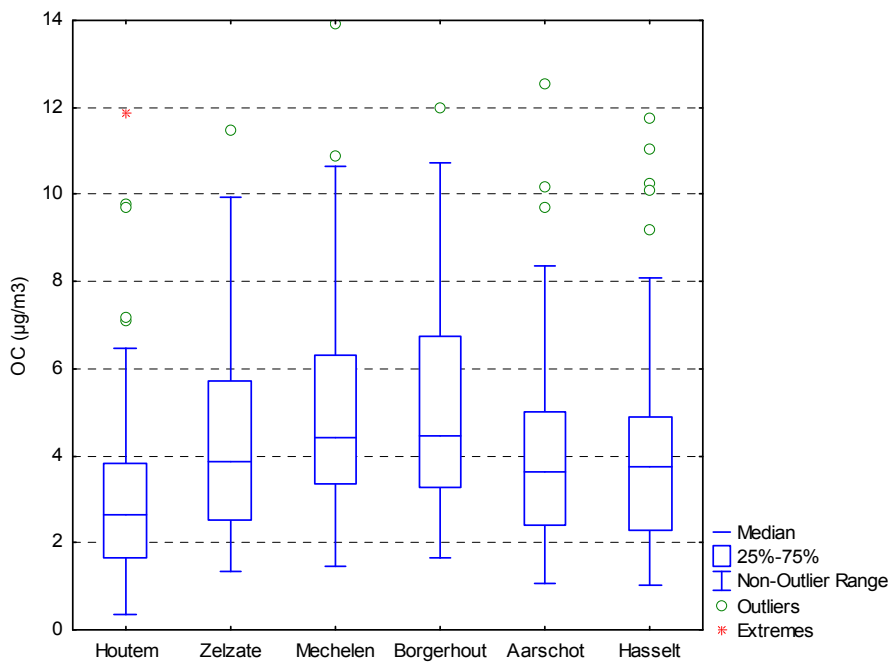
• Organische koolstof (OC)

In tegenstelling tot EC zijn de bronnen van OC minder eenduidig. Het feit dat een aanzienlijk deel van de OC vermoedelijk secundaire organische koolstof (SOC) is, die ontstaat uit (reacties van) organische gassen blijkt uit de beduidend grotere correlatie tussen de verschillende meetplaatsen dan bij EC. Dit bevestigt ook het meer regionale (i.p.v. lokale) karakter van deze component. Dat lokale bronnen toch geen onbelangrijke rol spelen blijkt wel uit de verschillen tussen Houtem en Borgerhout (gemiddeld genomen is de OC concentratie in Borgerhout 65% hoger dan in Houtem). Het feit dat er geen duidelijke seizoenstrend kan worden waargenomen is een indicatie dat biogene aërosolen waarschijnlijk geen belangrijk aandeel van de Vlaamse OC vormen (of dat hun afname in de wintermaanden wordt gecompenseerd door toegenomen emissies van bv. houtverbranding).

Noot: de concentraties OC worden doorgaans met een factor 1,4 a 1,8 vermenigvuldigd (zie verder) om de totale hoeveelheid organische massa (OM) te schatten. Deze omrekening brengt de aanwezigheid van elementen zoals zuurstof (O) en waterstof (H) in organische verbindingen in rekening.



Figuur 29: Jaarverloop van organische koolstof (OC) voor alle stations

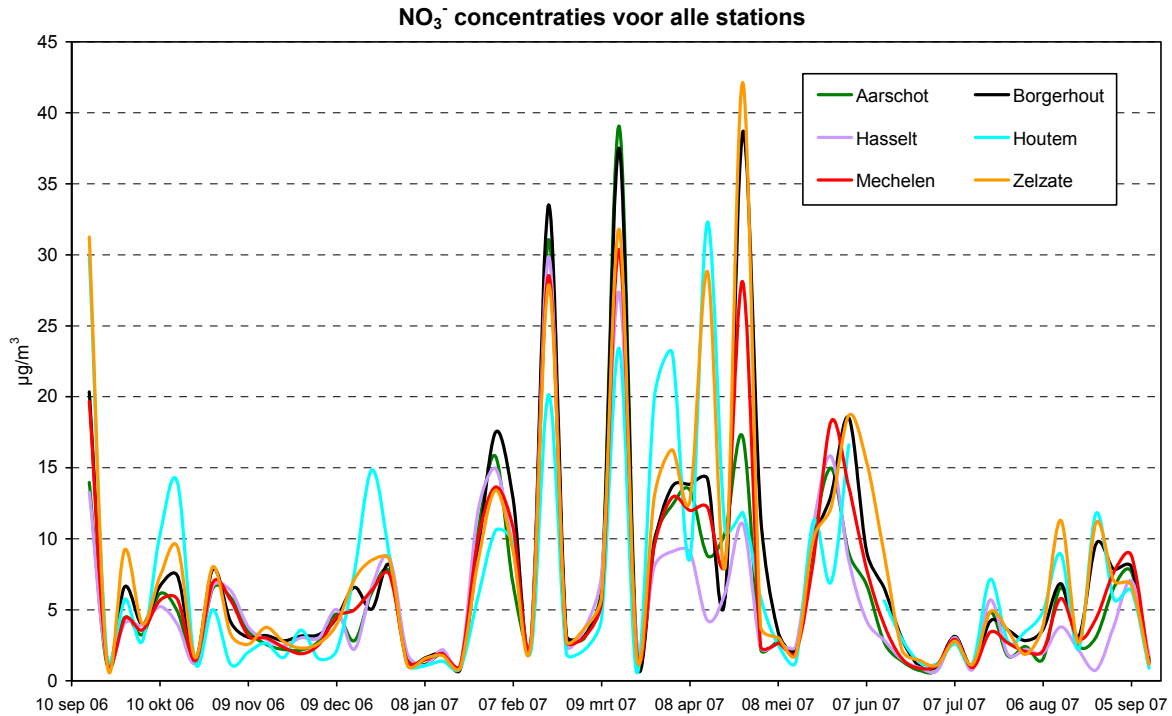


Figuur 30: Boxplot van organische koolstof (OC) voor alle stations

2.2.3 Wateroplosbare ionen

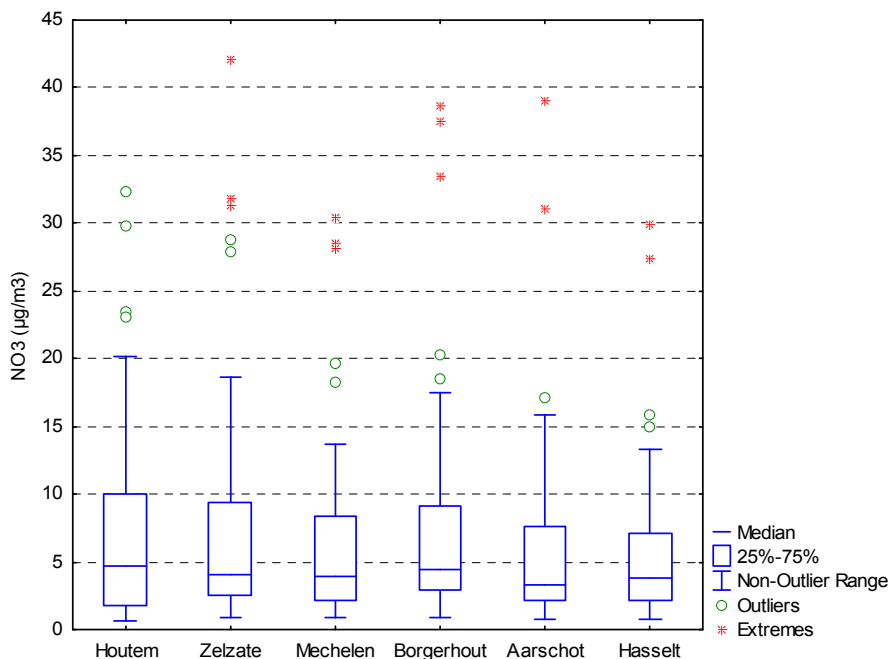
• Nitraat (NO₃⁻)

Wateroplosbaar nitraat is qua massabijdrage zonder twijfel een van de belangrijkste componenten van PM₁₀ in Vlaanderen. Het wordt voornamelijk gevormd uit NO_x en is dus een typisch voorbeeld van secundair PM. De sterke correlatie en de relatief kleine verschillen tussen de stations zijn een indicatie van de trage vorming en het daarmee gepaard gaande regionaal karakter. NO₃⁻ komt hoofdzakelijk voor als ammoniumnitraat (NH₄NO₃) zoals blijkt ook uit de sterke correlatie met NH₄⁺ (Figuur 33).



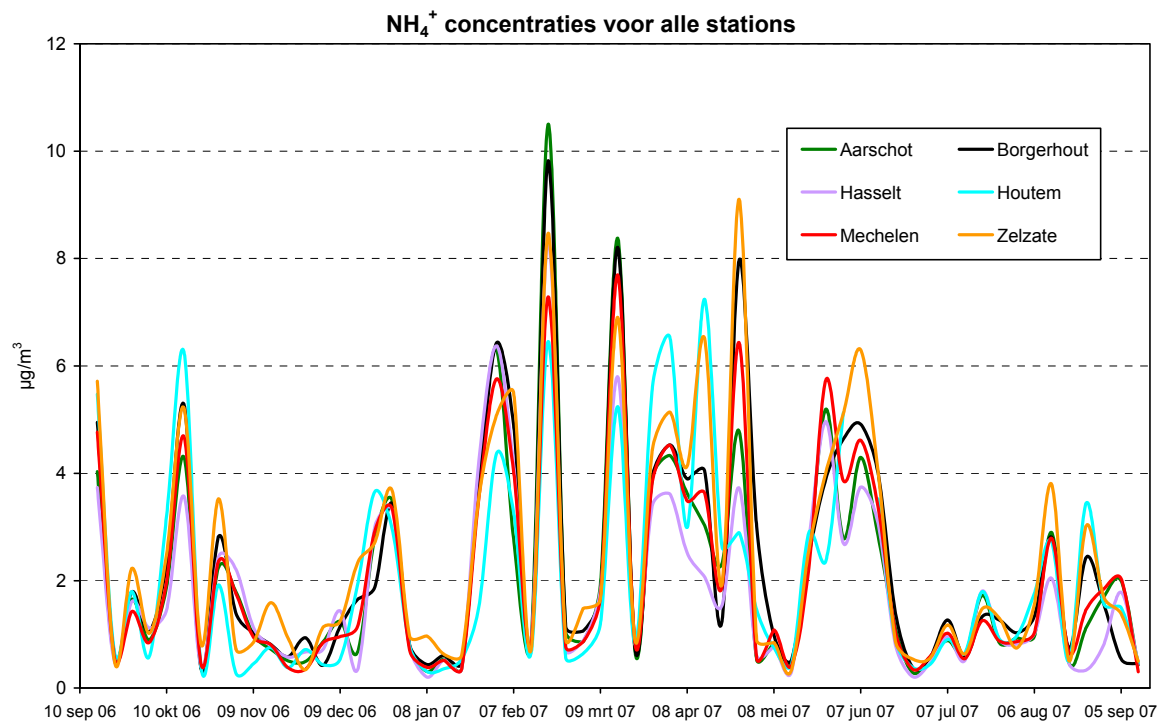
Figuur 31: Jaarverloop van wateroplosbaar nitraat (NO₃⁻) voor alle stations

NO₃⁻ vertoont ook een duidelijk seizoensgebonden profiel, met de hoogste concentraties tijdens de winter en de lente. Dit is vermoedelijk te wijten aan een combinatie van enerzijds meteorologische factoren (RH, T) die de vorming beïnvloeden en anderzijds vervluchtiging van het semi-vluchtige ammoniumnitraat op de filter tijdens de warme zomermaanden. Daarnaast zou ook het mestuitrijverbod tussen september en januari een rol kunnen spelen. Het eerder vermelde oost-west patroon op een aantal dagen (16 okt 2006, 27 maa 2007, 2 apr 2007, 14 apr 2007) komt het meest tot uiting in deze component. De (relatief kleine) verschillen tussen de stations zouden ook te maken kunnen hebben met de beschikbaarheid van ammoniak (NH₃).

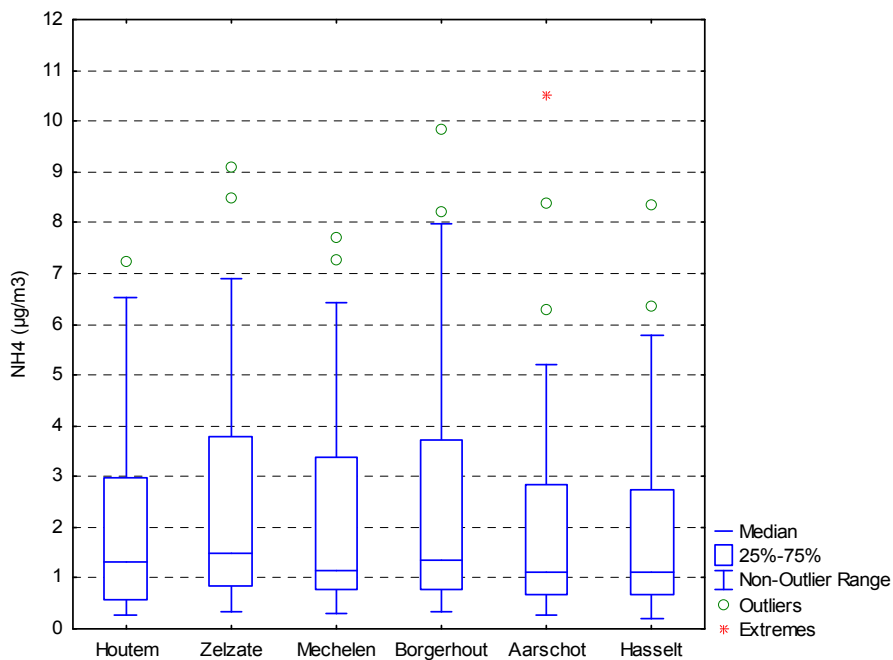


Figuur 32: Boxplot van wateroplosbaar nitraat (NO₃⁻) voor alle stations

• Ammonium (NH₄⁺)



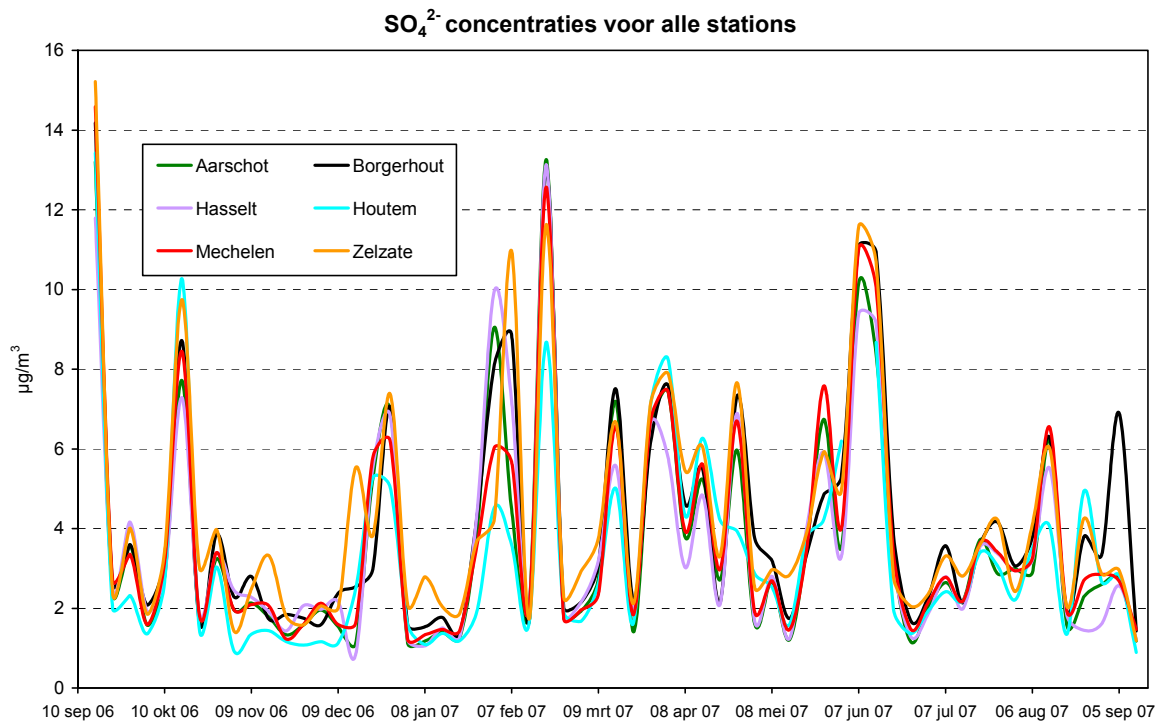
Figuur 33: Jaarverloop van wateroplosbaar ammonium (NH₄⁺) voor alle stations



Figuur 34: Boxplot van wateroplosbaar ammonium (NH₄⁺) voor alle stations

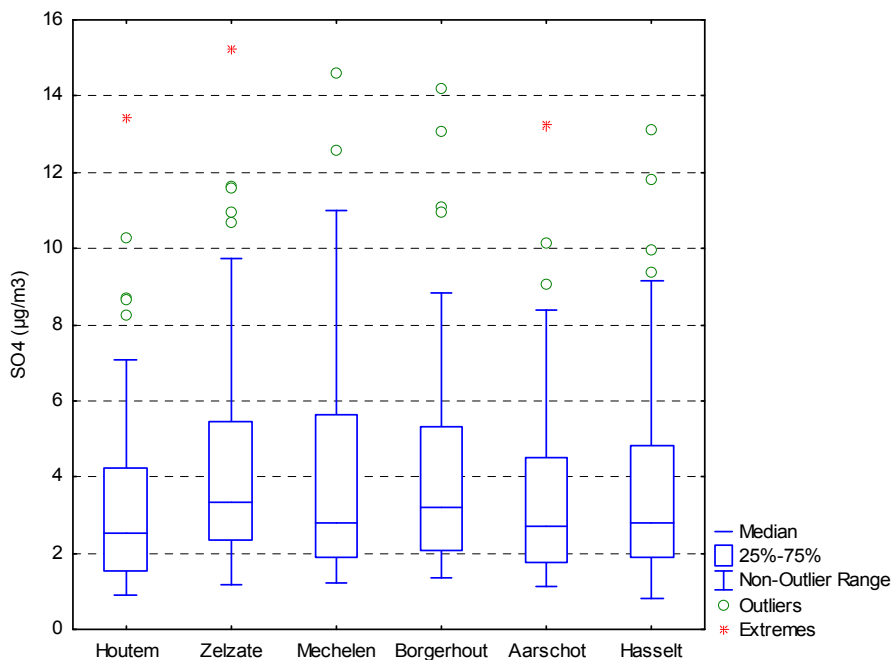
Ammonium is eveneens een secundaire component die ontstaat uit NH₃ en hoofdzakelijk ofwel met nitraat (als NH₄NO₃) of met sulfaat (als (NH₄)₂SO₄) verbonden is. Het seizoenseffect bij ammonium is iets minder uitgesproken dan bij nitraat, waarschijnlijk omdat het tijdens de zomermaanden relatief meer gebonden is aan sulfaat. Het feit dat ammonium in massa minder doorweegt in totaal PM₁₀ dan nitraat is louter te wijten aan het moleculair gewicht van de verbinding. Uitgedrukt in mol/m³ zijn de concentraties gelijkaardig.

• Sulfaat (SO₄²⁻)



Figuur 35: Jaarverloop van wateroplosbaar sulfaat (SO₄²⁻) voor alle stations

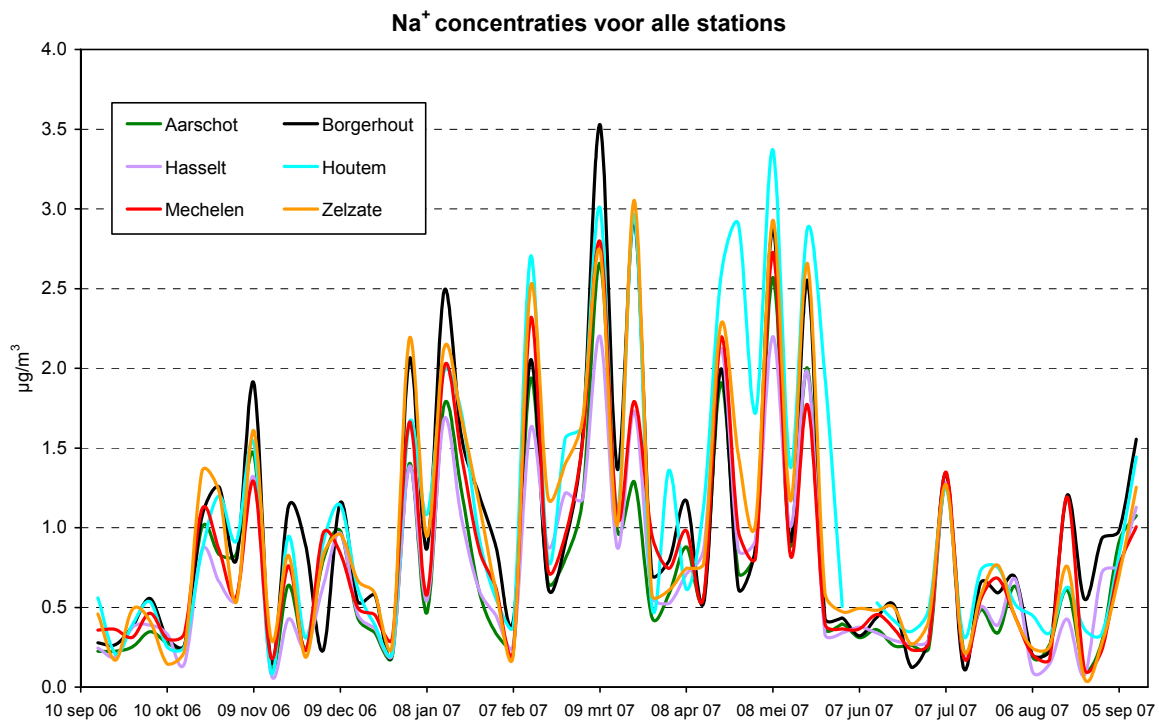
Sulfaat vertoont op veel vlakken gelijkenissen met nitraat. Het is eveneens een hoofdzakelijk secundaire component die uit gasvormig SO₂ gevormd wordt en dan vooral in verbinding met ammonium voorkomt. Hoewel zeezout ook een klein deel sulfaat bevat, weegt dit nauwelijks door in de resultaten (gemiddeld <10% van totaal SO₄²⁻). De uitgesproken toename van nitraat in de winter en de lente wordt bij sulfaat niet waargenomen. Dit is op zich niet verwonderlijk aangezien ammoniumsulfaat beduidend minder vluchtig is dan ammoniumnitraat en vervluchtiging van de filter tijdens warme perioden minder aan de orde zal zijn.



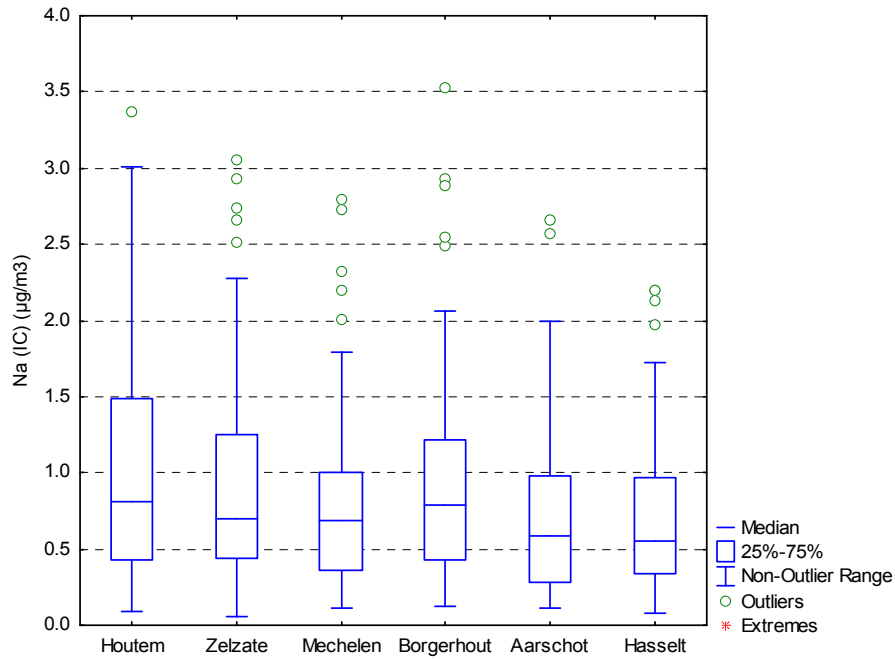
Figuur 36: Boxplot van wateroplosbaar sulfaat (SO₄²⁻) voor alle stations

• Natrium (Na⁺)

Natrium is een element dat vrijwel uitsluitend wordt geassocieerd met zeezout en dus maritieme invloed. Uitzonderlijk kan ook strooizout voor wegen een bijdrage leveren, maar voor Vlaanderen is deze bijdrage vermoedelijk verwaarloosbaar. In Figuur 37 is te zien dat de pieken en dalen in het Na patroon bijna exact tegenovergesteld zijn aan die van ondermeer nitraat of PM₁₀. De aanwezigheid van zeezout (in het totale PM₁₀) is bij wijze van spreken de kleine prijs in massa fijn stof die we in Vlaanderen moet betalen voor het zuiverende effect van maritieme lucht. Vergelijken van Figuur 23 en Figuur 37 toont ook aan dat zeezout nauwelijks een rol speelt op dagen waarop de daggrenswaarde van 50 µg/m³ voor PM₁₀ overschreden wordt. Gemiddeld genomen neemt de Na-concentratie (zoals verwacht) gestaag af naarmate men verder van de zee verwijderd is. Een onderzoek van de invloed van de eventuele aftrek van zeezout op het aantal dagoverschrijdingen en op de jaargemiddelden kan verderop in dit rapport gevonden worden.



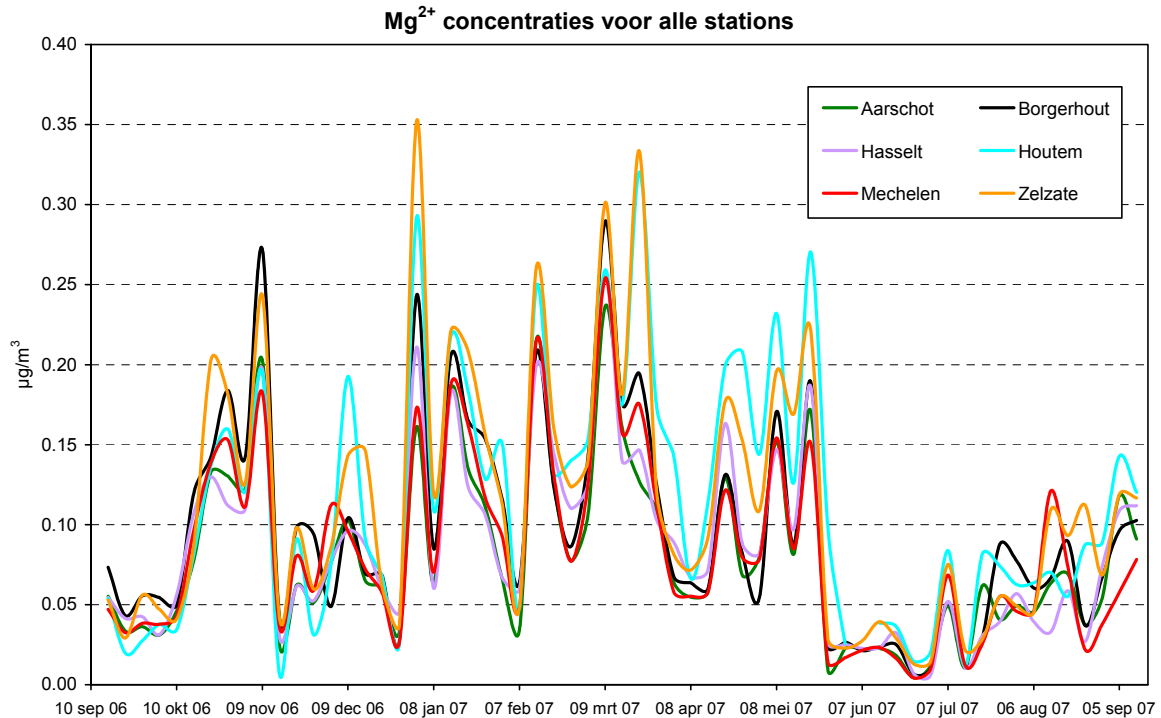
Figuur 37: Jaarverloop van wateroplosbaar natrium (Na⁺) voor alle stations



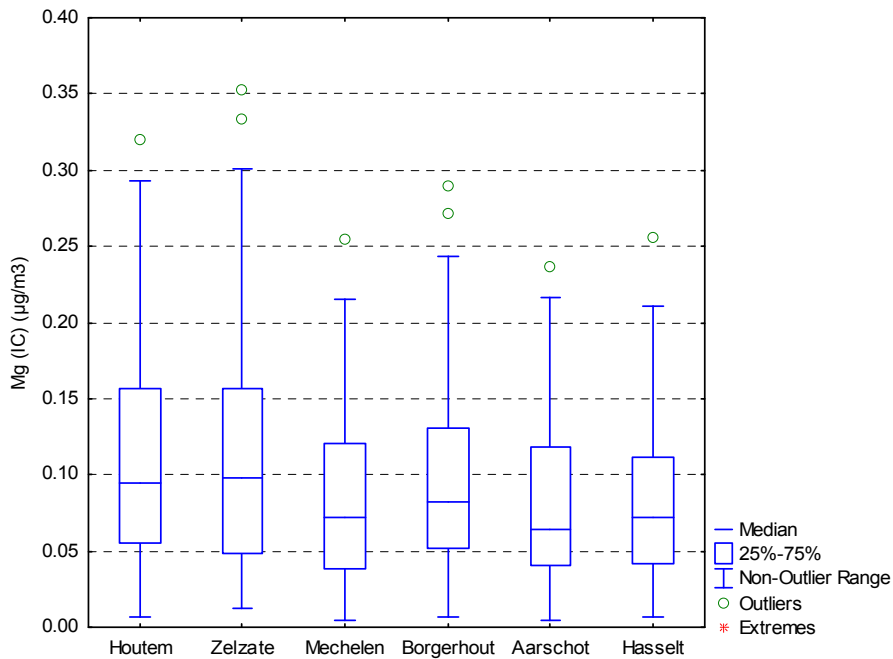
Figuur 38: Boxplot van wateroplosbaar natrium (Na⁺) voor alle stations

• Magnesium (Mg²⁺)

Magnesium is net als natrium een component die voornamelijk aan zeezout valt toe te schrijven. Het jaarverloop van de 2 elementen vertoont dan ook een sterke gelijkenis. Gemiddeld genomen is de concentratie van magnesium wel 10 keer lager dan die van natrium.



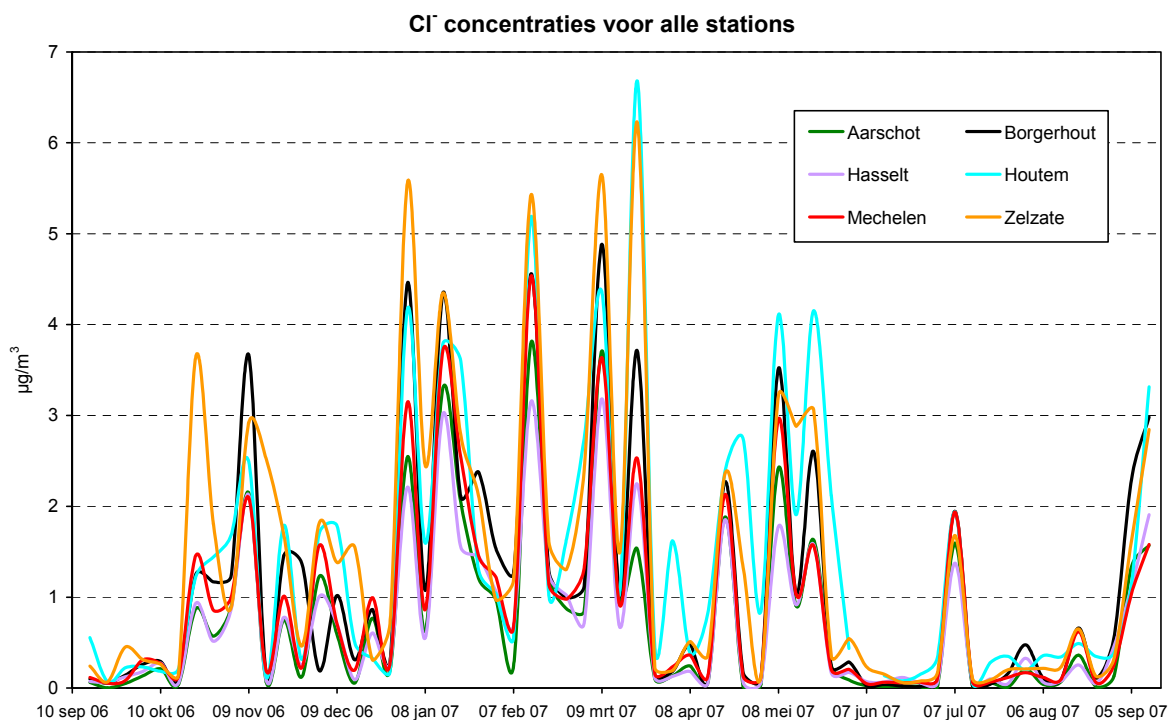
Figuur 39: Jaarverloop van wateroplosbaar magnesium (Mg²⁺) voor alle stations



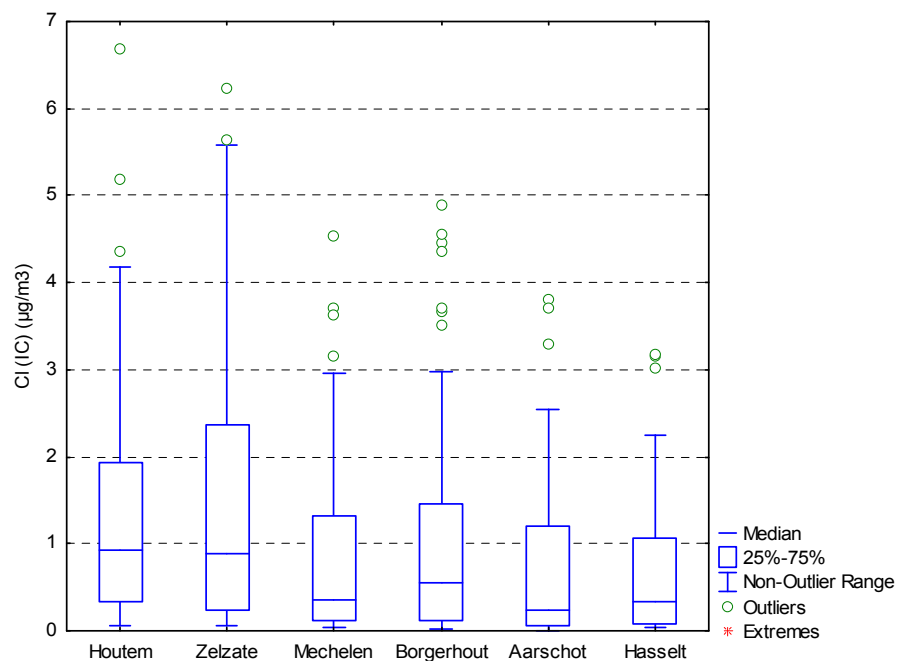
Figuur 40: Boxplot van wateroplosbaar magnesium (Mg^{2+}) voor alle stations

• Chloride (Cl^-)

Net als natrium en magnesium wordt chloride geassocieerd met zeezout. Als schatting voor de zeezoutbijdrage geeft het iets lagere waarden dan formules op basis van natrium omdat het kan wegreageren met in de lucht aanwezige zuren die het omzetten in gasvormig HCl (zie 4.1). Waarschijnlijk kunnen gelijkaardige reacties ook op de filter plaatsvinden. Dit gegeven is mogelijk een verklaring voor de zeer lage concentraties die waargenomen worden op bepaalde dagen. De lage eerste kwartielen voor Borgerhout, Mechelen, Aarschot en Hasselt zijn ook een indicatie voor het wegreageren van chloride verder weg van de bron.



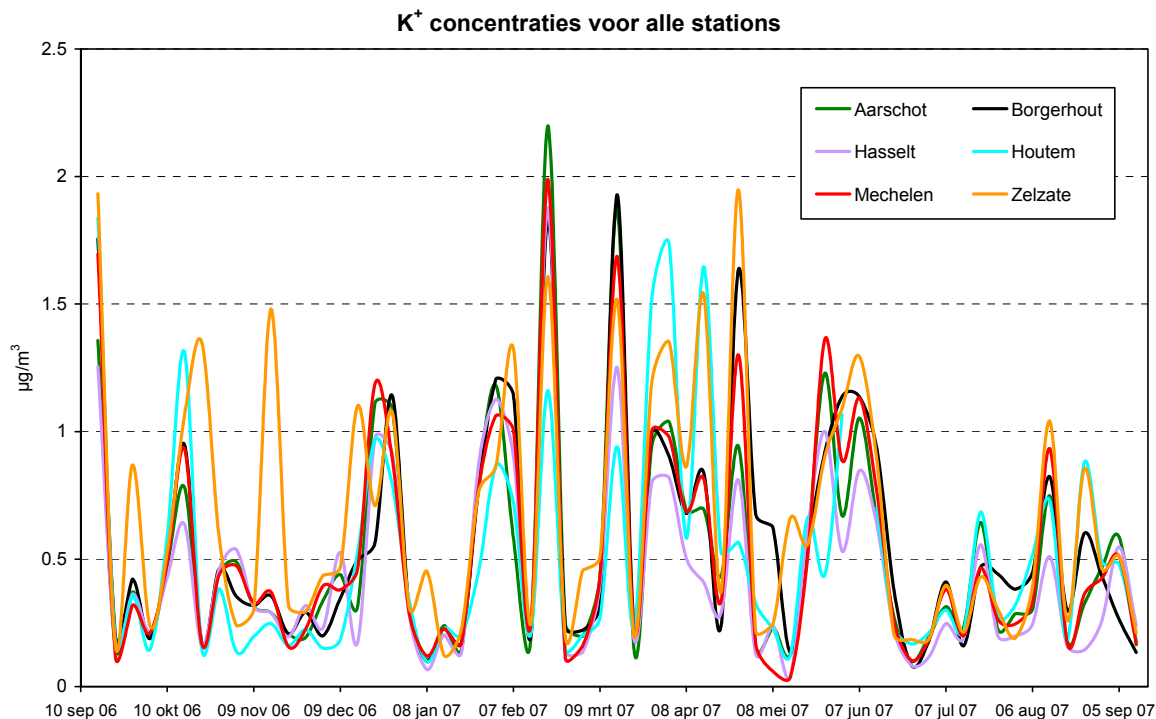
Figuur 41: Jaarverloop van wateroplosbaar chloride (Cl^-) voor alle stations



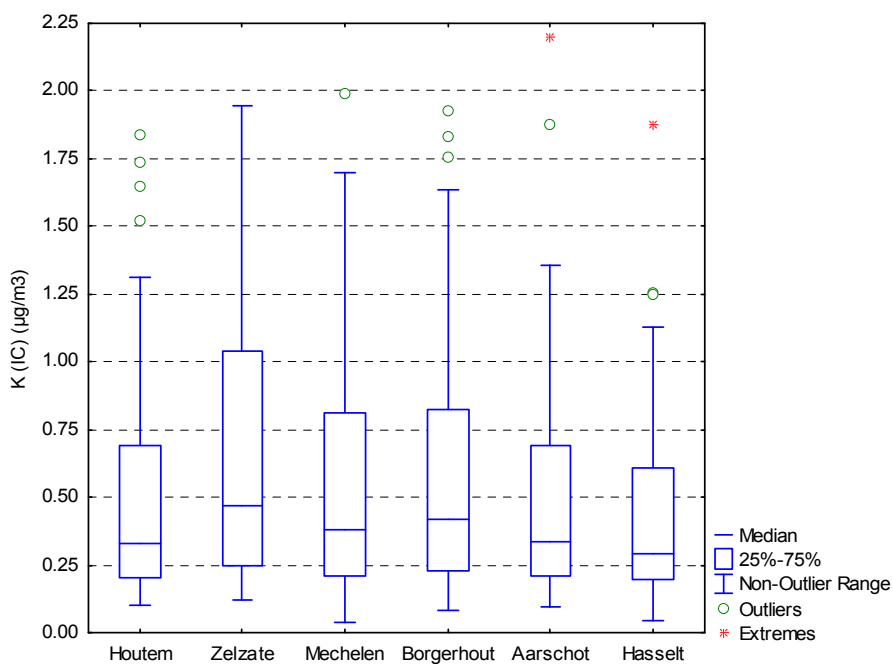
Figuur 42: Boxplot van wateroplosbaar chloride (Cl⁻) voor alle stations

• Kalium (K⁺)

Kalium is een element dat voorkomt in bodemstof, in kleine concentratie in zeezout (ca. 1%) maar vooral geassocieerd wordt met de biomassaverbranding. Het jaarverloop van het wateroplosbare kalium komt grotendeels overeen met de tegenionen als NO₃⁻ en SO₄²⁻. Hoewel de correlatie tussen de verschillende stations groot is, zijn er toch meerdere dagen waarbij de concentraties in Zelzate opvallend hoger zijn dan op andere locaties, iets wat wijst op een lokale bron van biomassa verbranding. Dit strookt met de tijdens de monsterneming waargenomen houtverbranding in een van de huizen dicht bij het meetstation. Een industriële bron (meststofproductie?) valt ook niet uit te sluiten maar hierover zijn momenteel geen gegevens beschikbaar.



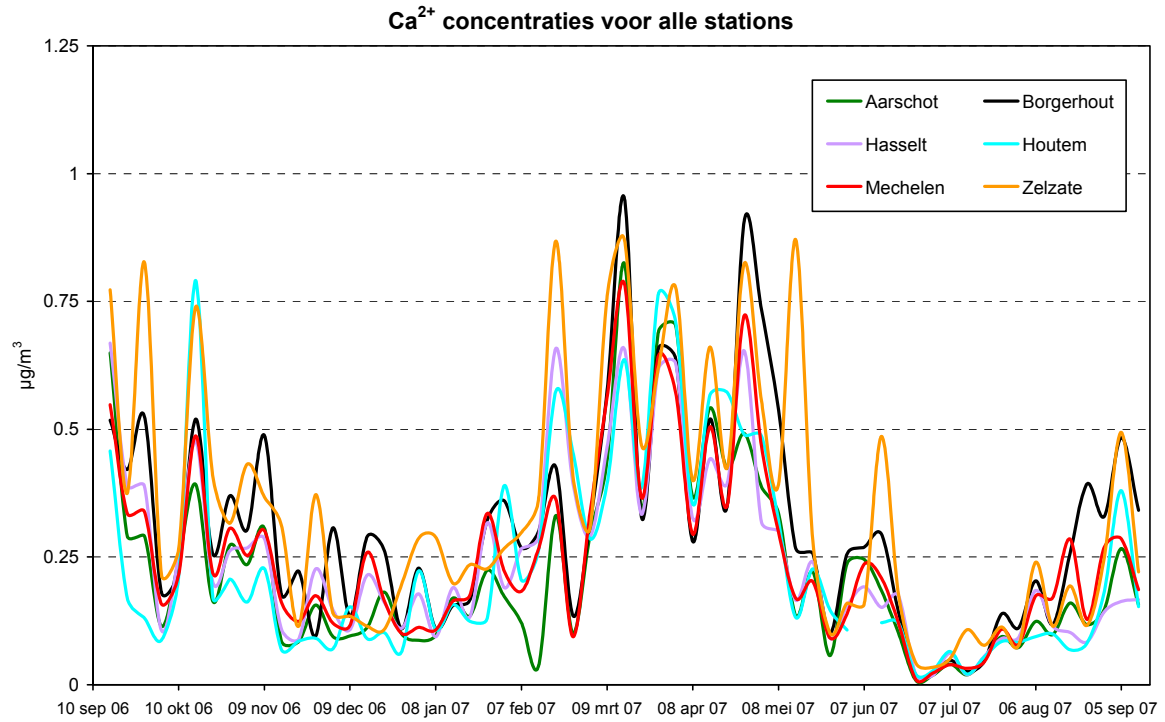
Figuur 43: Jaarverloop van wateroplosbaar kalium (K^+) voor alle stations



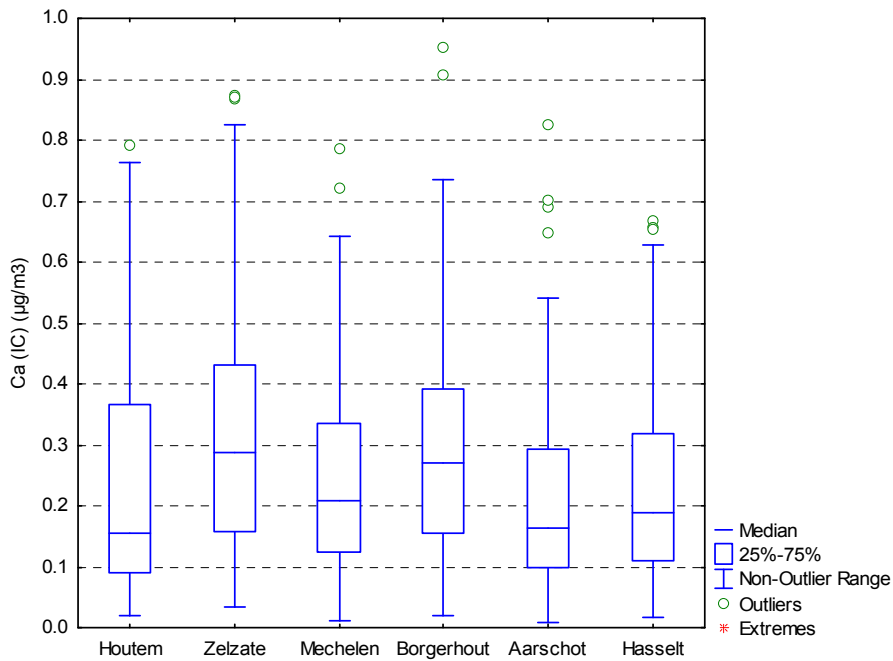
Figuur 44: Boxplot van wateroplosbaar kalium (K^+) voor alle stations

• Calcium (Ca^{2+})

Calcium is een element dat vooral geassocieerd wordt met bodemstof, maar ook in lage concentratie (ca. 1%) in zeezout aanwezig is. In eerste instantie is het daarom misschien opmerkelijk dat enkele van de hoogste concentraties worden gemeten op dagen met zeer stabiele atmosferische omstandigheden of oostelijk transport. Het betreft hier echter enkel de wateroplosbare fractie van calcium die gekoppeld lijkt aan het tegenion SO_4^{2-} dat op die dagen in hoge concentraties voorkomt.



Figuur 45: Jaarverloop van wateroplosbaar calcium (Ca²⁺) voor alle stations

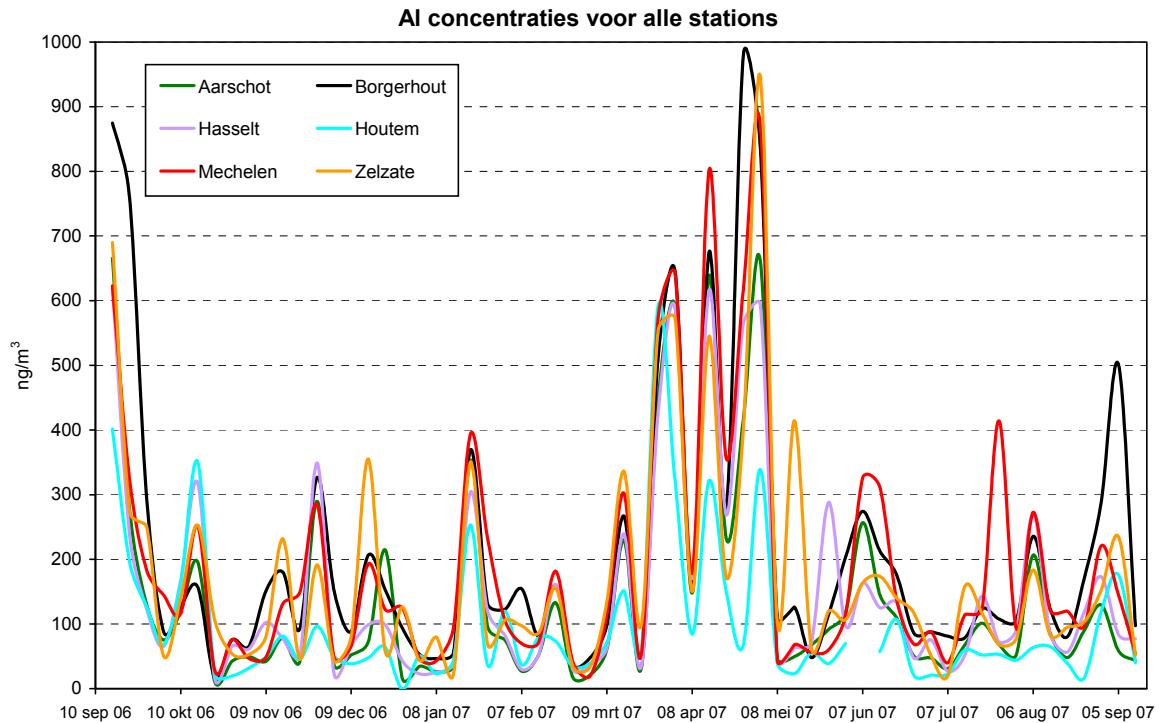


Figuur 46: Boxplot van wateroplosbaar calcium (Ca²⁺) voor alle stations

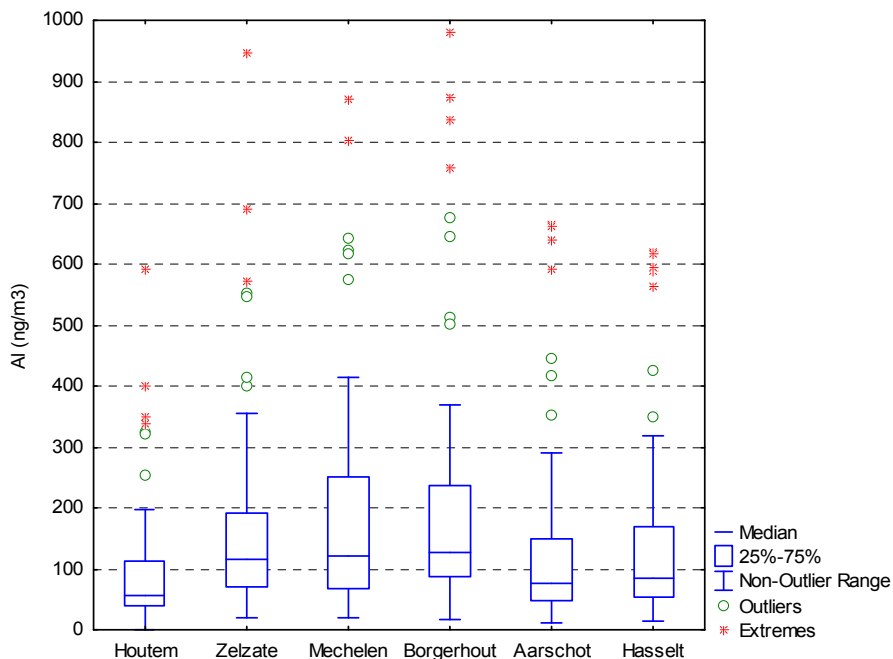
2.2.4 Elementen

• Aluminium (Al)

Aluminium is een element dat vooral aan bodemstof wordt toegewezen. De lagere concentraties in Houtem vallen op, zeker omdat dit station omringd is door akkerlanden. De hogere concentraties in Zelzate, Mechelen en Bergerhout zijn mogelijk te wijten aan lokale bijdragen van door wegverkeer opgewaaid straatstof. De pieken situeren zich doorgaans in alle stations gelijktijdig en doen zich vaak voor bij continentaal transport. Bij maritieme lucht is er meer verdunning en bij stationaire lucht is de windsnelheid vaak te laag om stof op te werpen. De lokale verschillen zijn echter wel een indicatie dat bodemstof voor een aanzienlijk deel van lokale of regionale aard is.



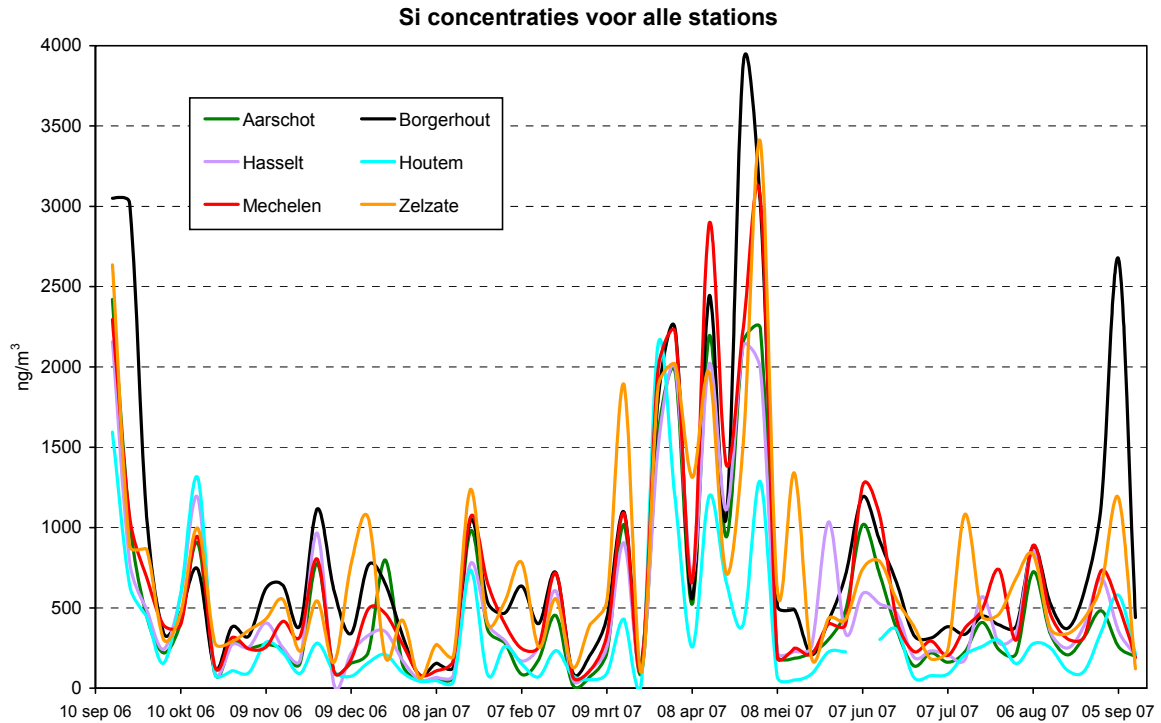
Figuur 47: Jaarverloop van aluminium (Al) voor alle stations



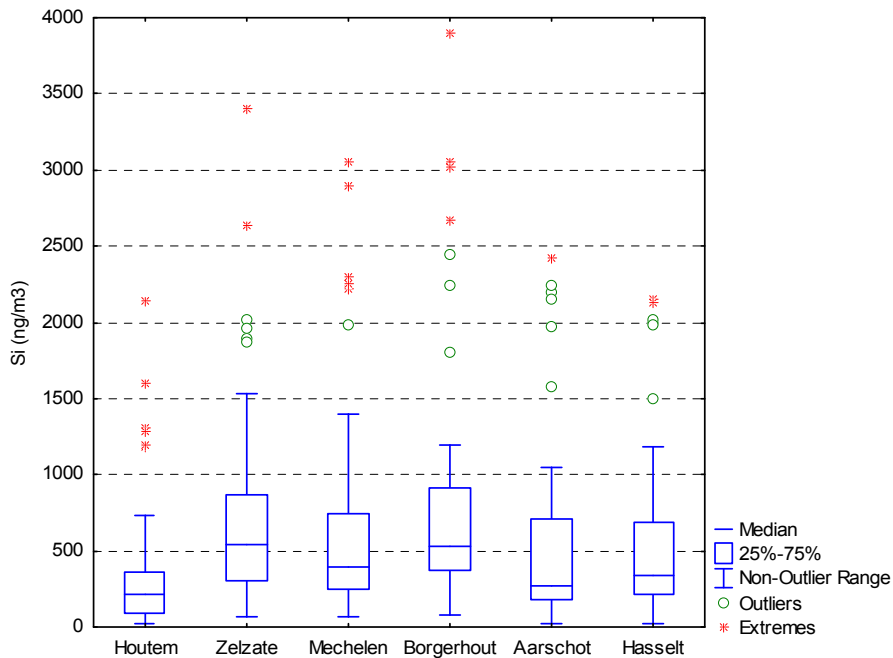
Figuur 48: Boxplot van aluminium (Al) voor alle stations

• Silicium (Si)

Net als aluminium valt silicium vooral aan bodemstof toe te schrijven. Het jaarverloop is dan ook quasi identiek aan dat van aluminium.



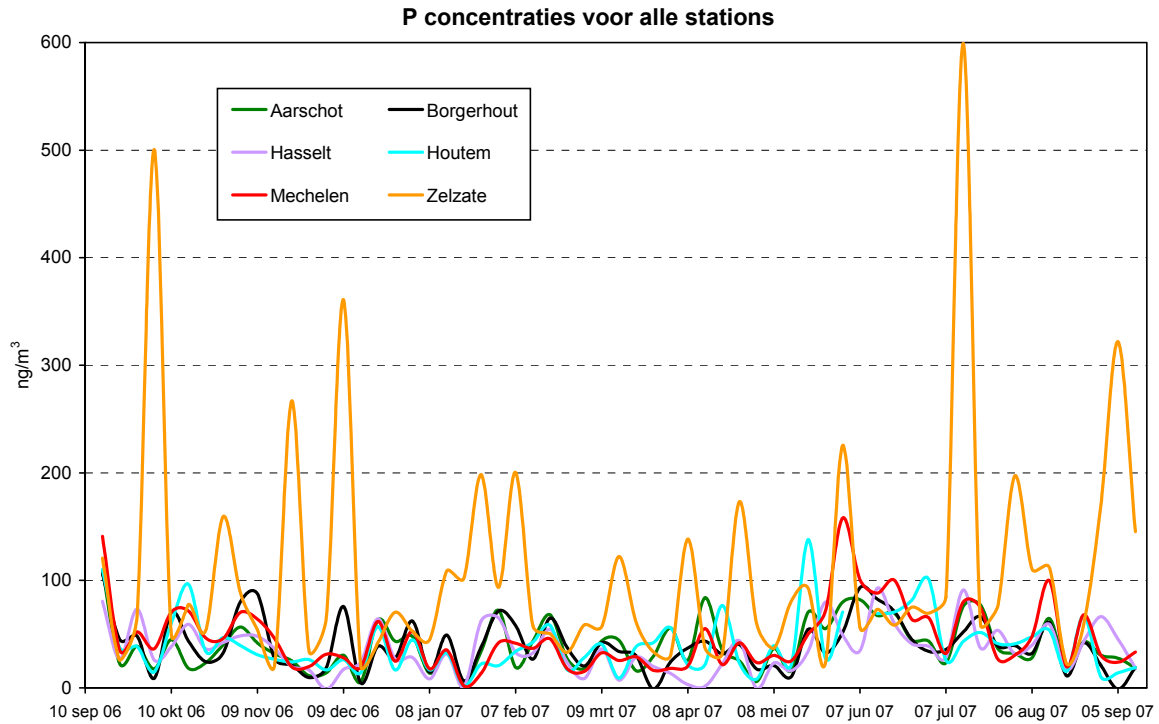
Figuur 49: Jaarverloop van silicium (Si) voor alle stations



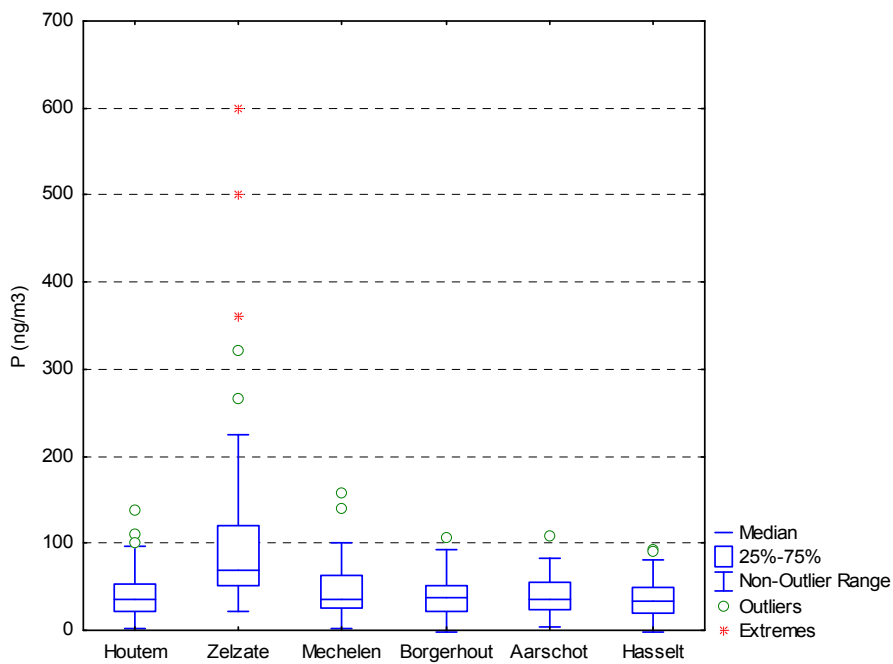
Figuur 50: Boxplot van silicium (Si) voor alle stations

• Fosfor (P)

Fosfor komt omwille van zijn reactiviteit vrijwel steeds onder geoxideerde vorm (als fosfaat) voor. De verschillende pieken in Zelzate domineren het jaarverloop en doen vermoeden dat er zich in de nabijheid een belangrijke bron bevindt. In de andere stations blijkt de concentratie beduidend lager te zijn en is de variatie in concentraties zeer beperkt.



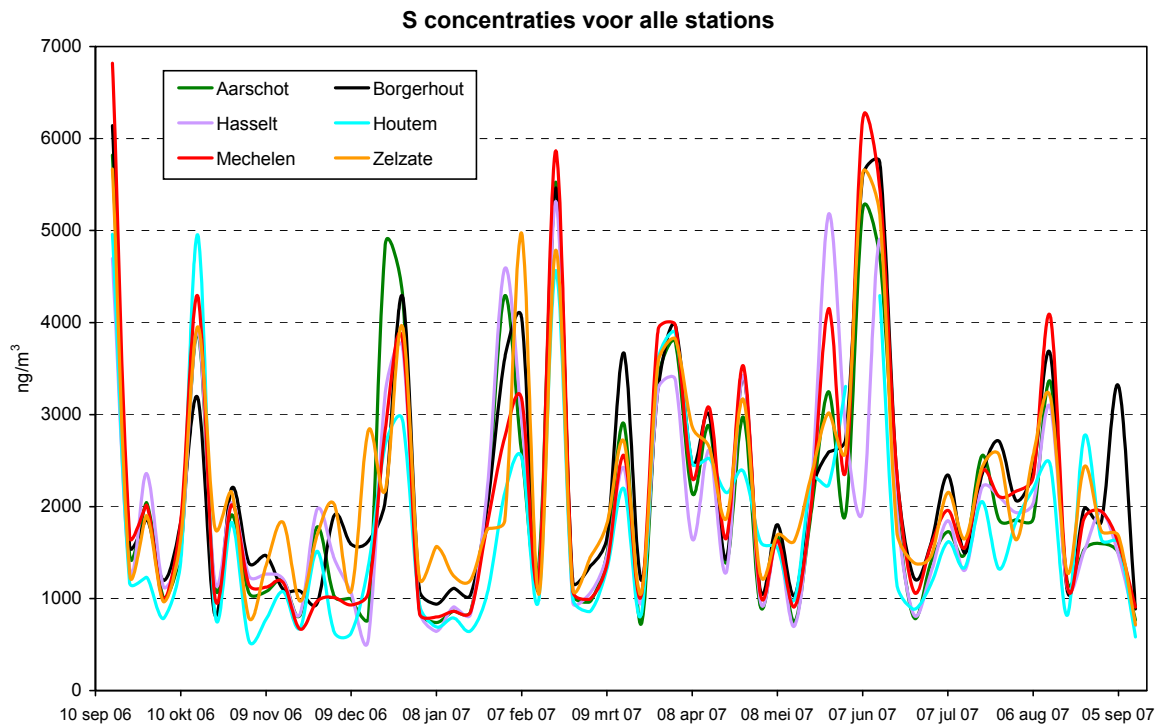
Figuur 51: Jaarverloop van fosfor (P) voor alle stations



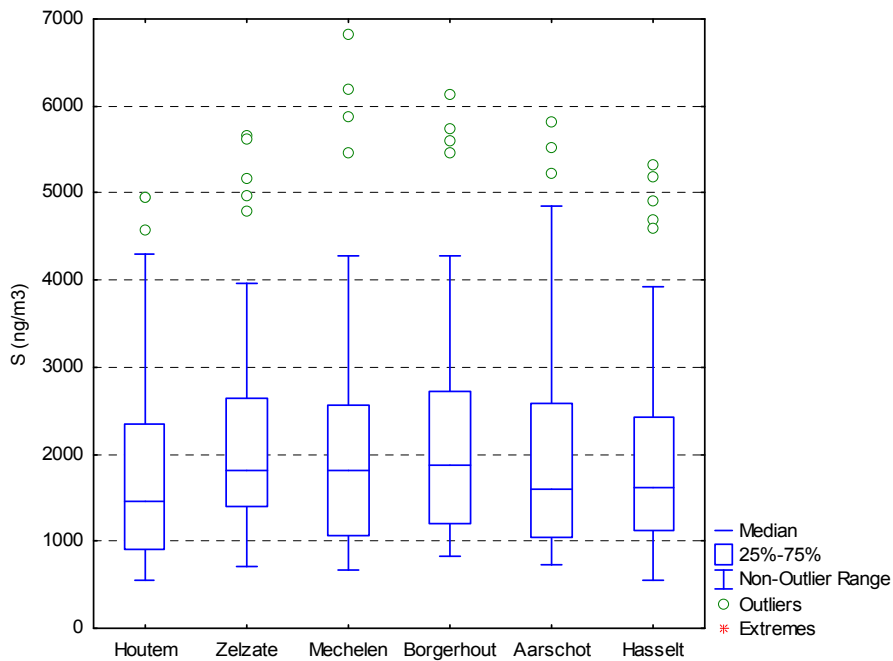
Figuur 52: Boxplot van fosfor (P) voor alle stations

• Zwavel (S)

Het jaarverloop van elementair zwavel is quasi identiek aan dat van wateroplosbaar sulfaat (SO₄²⁻) wat suggereert dat het element vrijwel uitsluitend als sulfaat voorkomt.



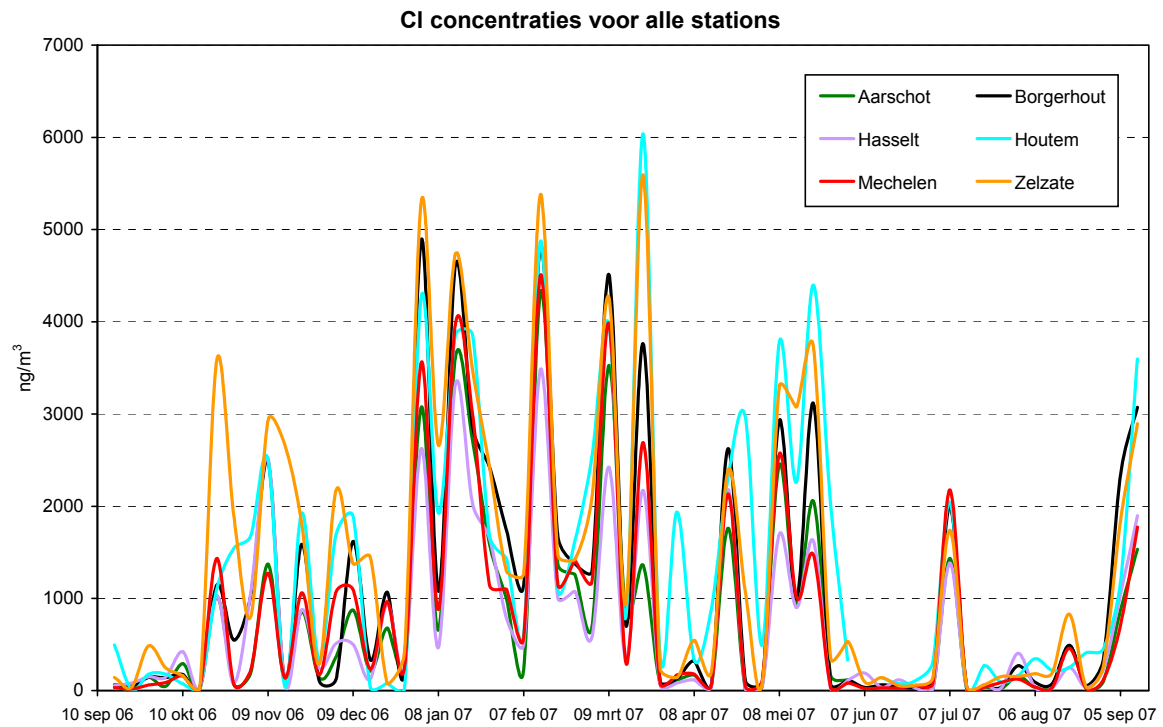
Figuur 53: Jaarverloop van zwavel (S) voor alle stations



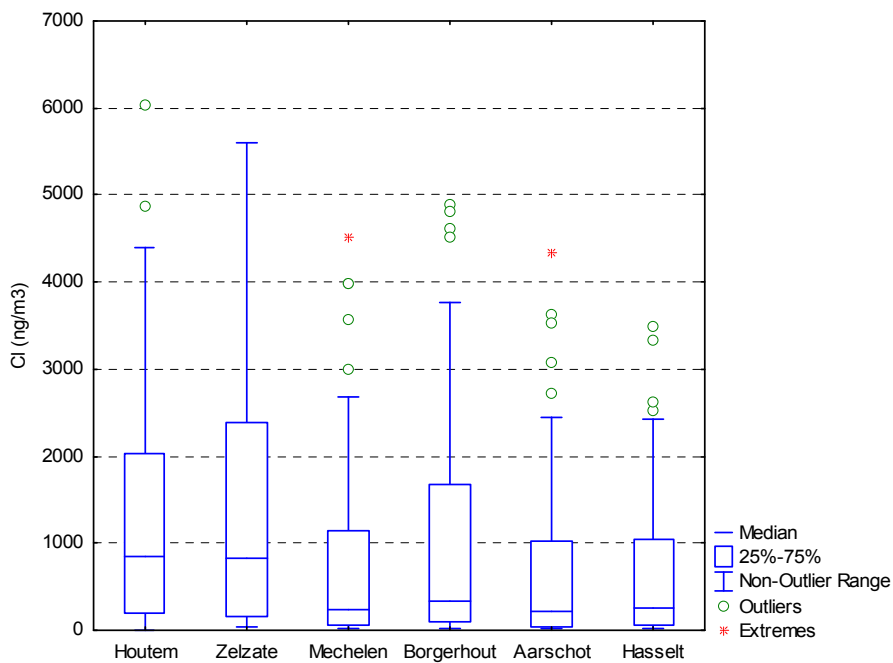
Figuur 54: Boxplot van zwavel (S) voor alle stations

• Chloor (Cl)

Ook voor elementair chloor is het jaarverloop quasi identiek aan dat van wateroplosbaar chloride (Cl⁻) wat ook aantoont dat dit element vrijwel uitsluitend onder die vorm voorkomt.



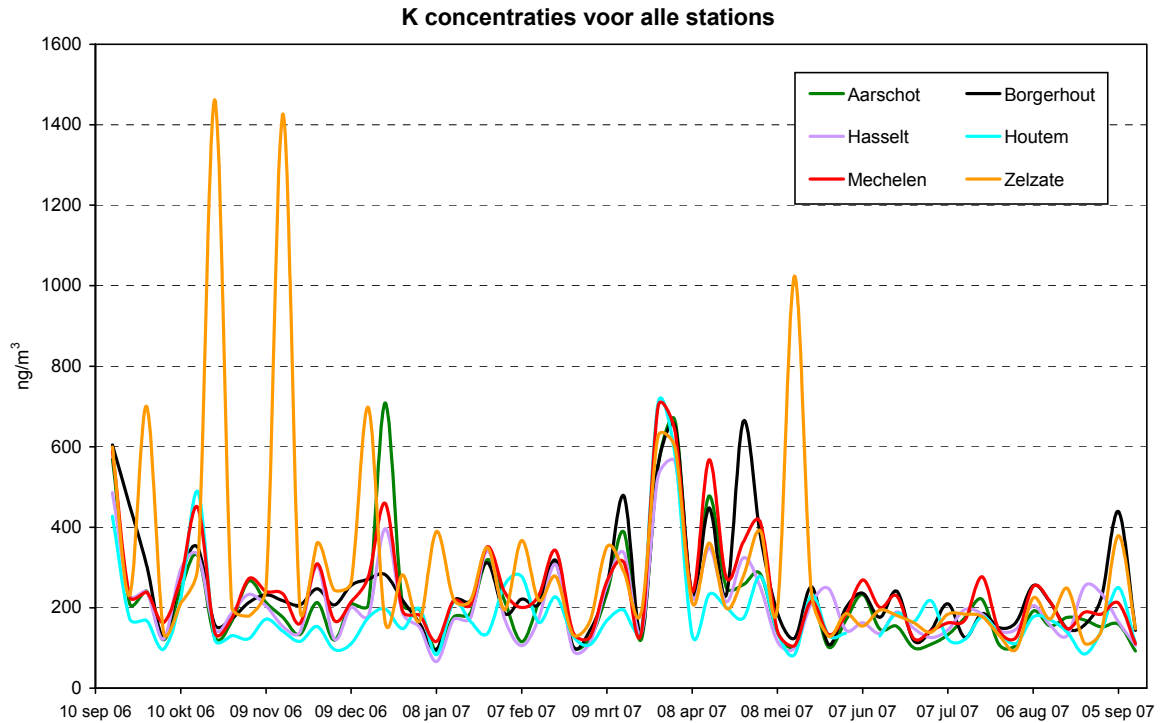
Figuur 55: Jaarverloop van chloor (Cl) voor alle stations



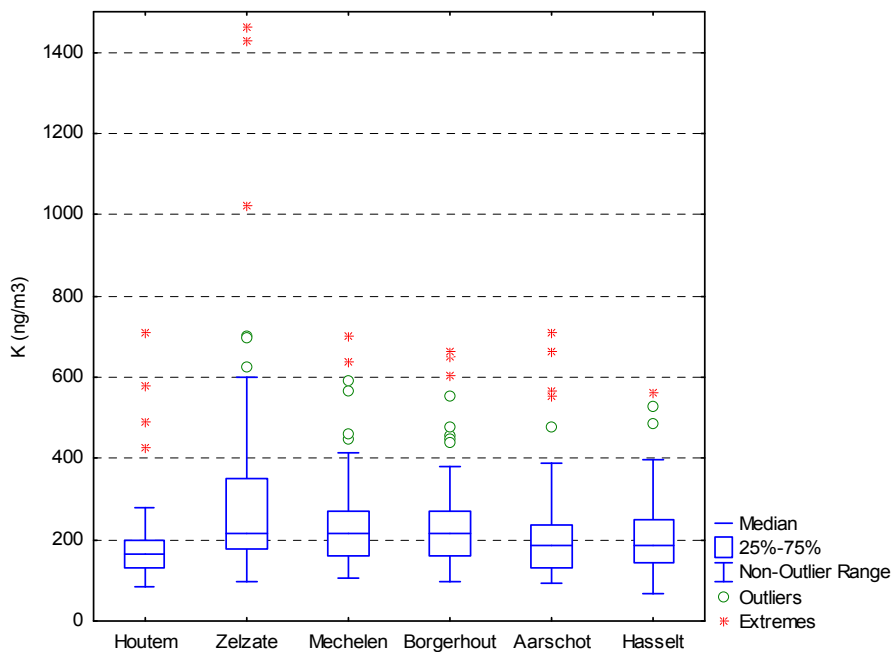
Figuur 56: Boxplot van chloor (Cl) voor alle stations

• Kalium (K)

Het jaarverloop van elementair K blijkt op enkele pieken na weinig overeenkomst te vertonen met het wateroplosbare K⁺-ion. De hoogste pieken doen zich voor in Zelzate op dagen waarop ook elementair Fe en Pb daar pieken en er aanvoer uit zuidelijke richting is (zie verder).



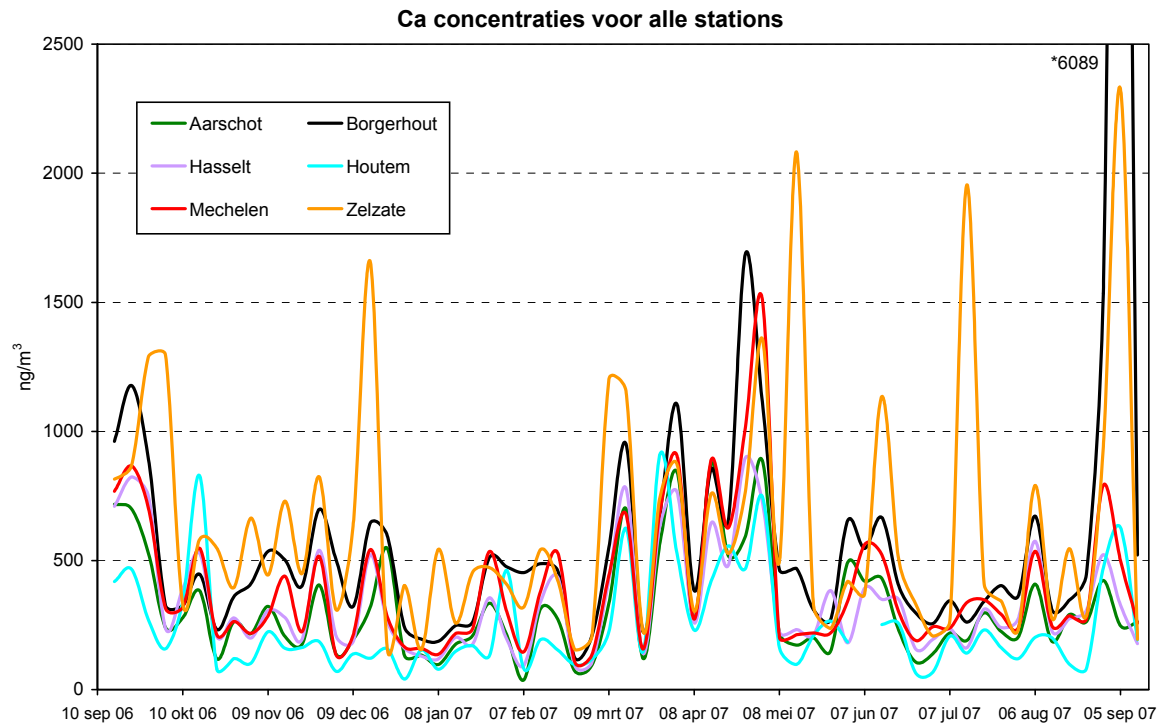
Figuur 57: Jaarverloop van kalium (K) voor alle stations



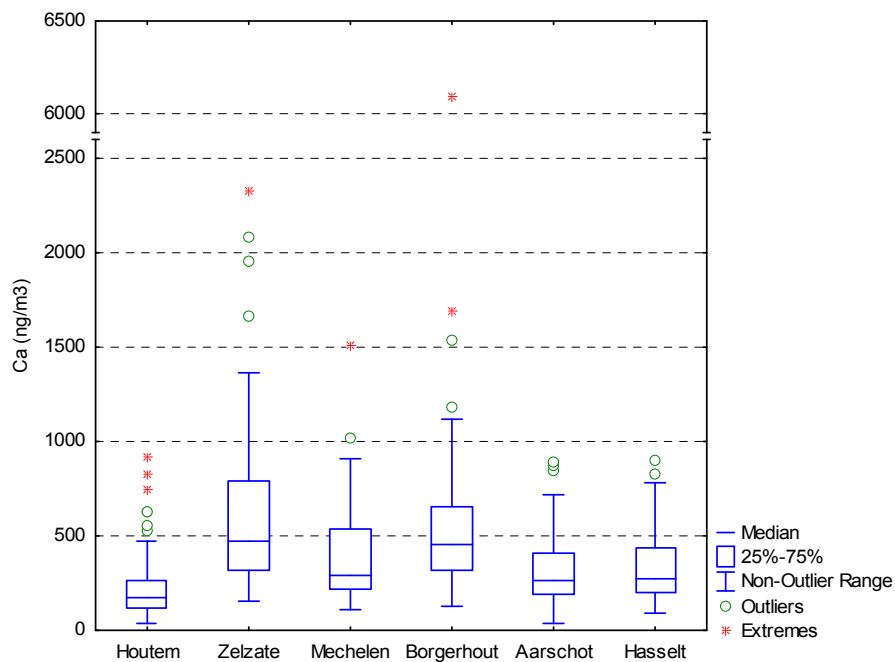
Figuur 58: Boxplot van kalium (K) voor alle stations

• Calcium (Ca)

Totaal calcium bestaat waarschijnlijk vooral uit wateroplosbaar Ca^{2+} en mineraal³⁰ Ca. Net als bij K blijkt elementair Ca weinig overeenkomst met het wateroplosbare Ca^{2+} -ion te vertonen. Enkele pieken doen zich voor op dagen waarop ook andere bodemstofelementen verhoogd zijn. Op de extreem hoge concentratie in Borgerhout na, situeren de meeste pieken zich in Zelzate. De concentraties in Houtem zijn beduidend lager dan op de andere plaatsen.



Figuur 59: Jaarverloop van calcium (Ca) voor alle stations

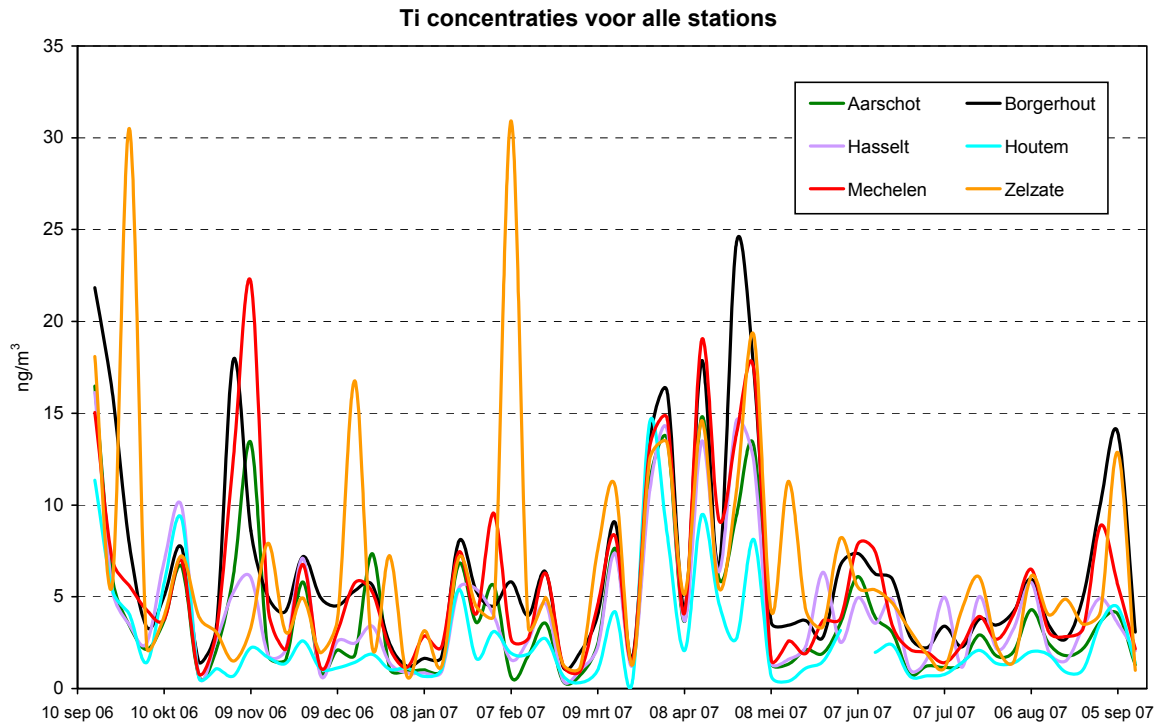


Figuur 60: Boxplot van calcium (Ca) voor alle stations

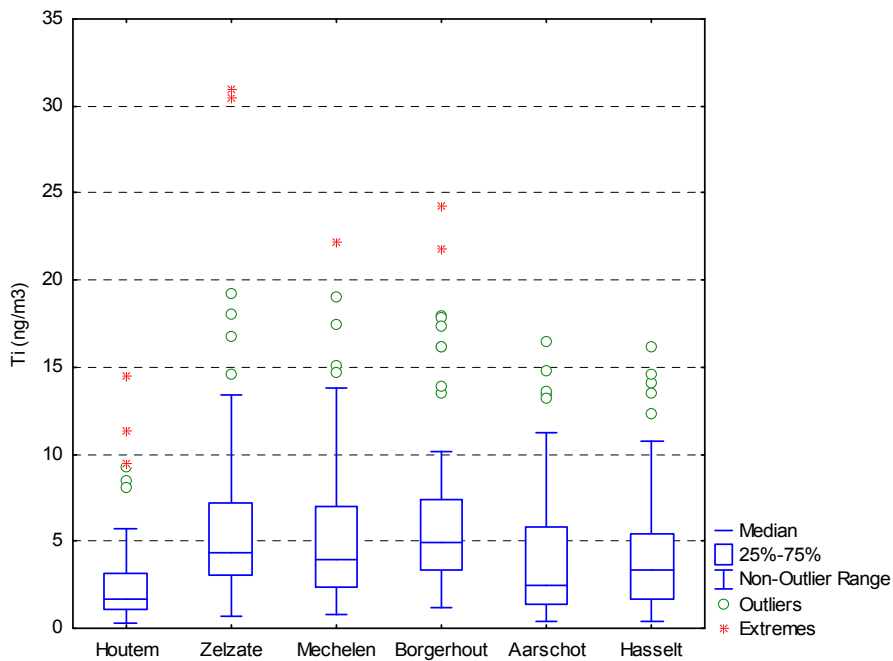
³⁰ Het onderscheid is niet altijd even duidelijk aangezien een deel van mineraal calcium ook wateroplosbaar kan zijn.

• Titaan (Ti)

Titaan wordt (net als Al, Si, Fe en Ca) als tracer voor bodemstof gebruikt. Met Al en Si blijkt er een redelijke overeenkomst te zijn, op enkele pieken in Zelzate na.



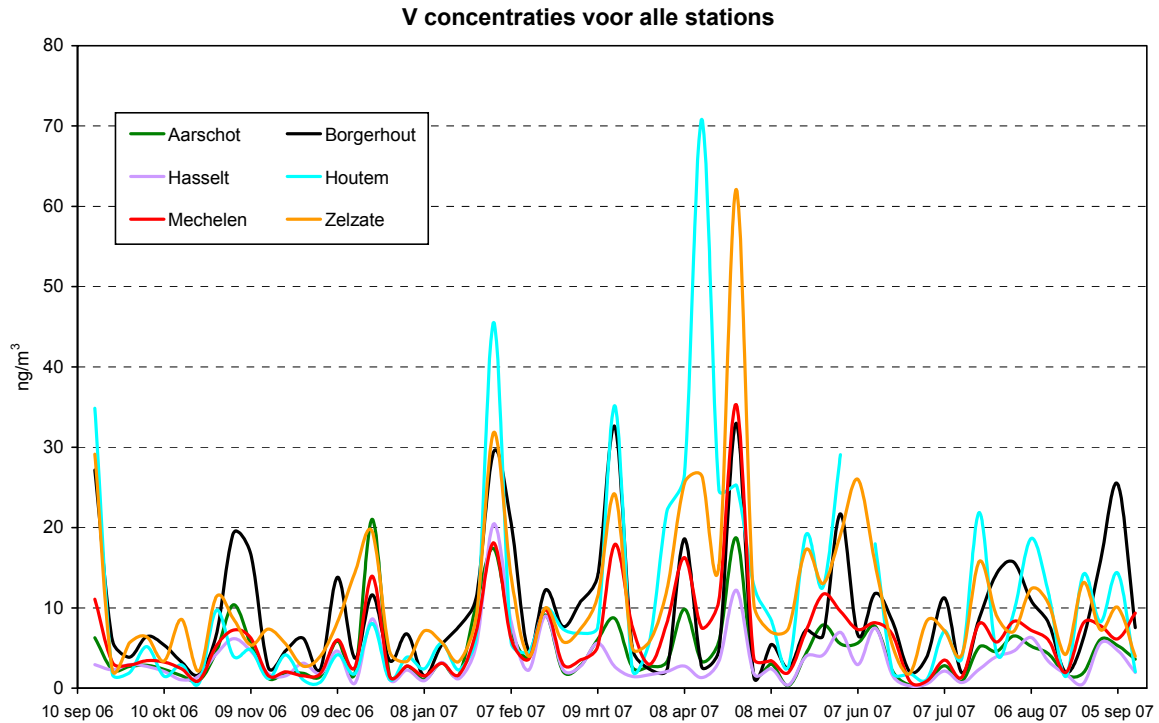
Figuur 61: Jaarverloop van titaan (Ti) voor alle stations



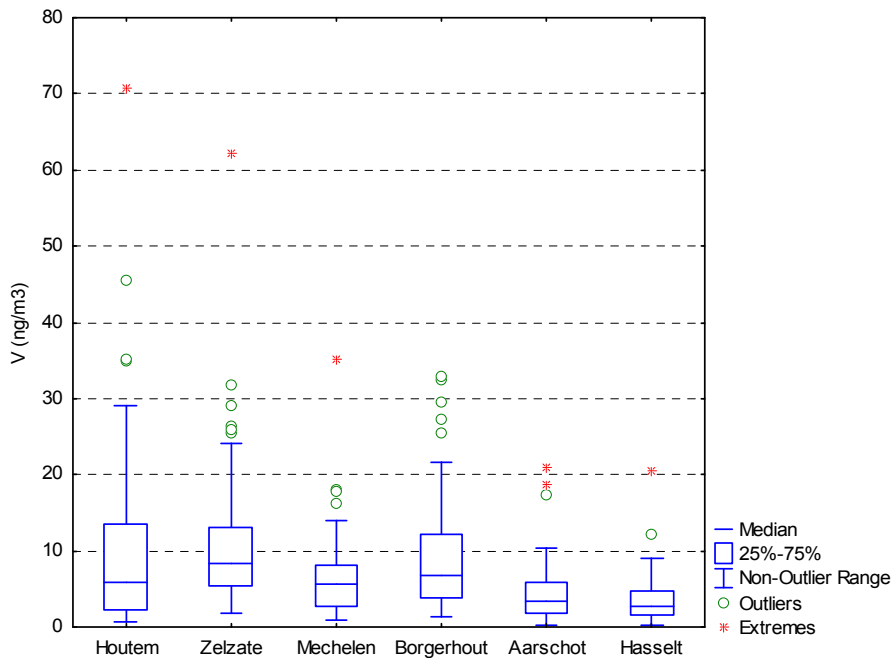
Figuur 62: Boxplot van titaan (Ti) voor alle stations

• Vanadium (V)

Het element vanadium wordt beschouwd als een betrouwbare tracer voor olieverbranding. De hoge concentraties in Houtem zijn opmerkelijk en onverwacht. Uit verdere analyse van de data (zie 3.1.4) blijkt dat de petrochemische industrie in Duinkerke waarschijnlijk een belangrijke bron is voor dit element.



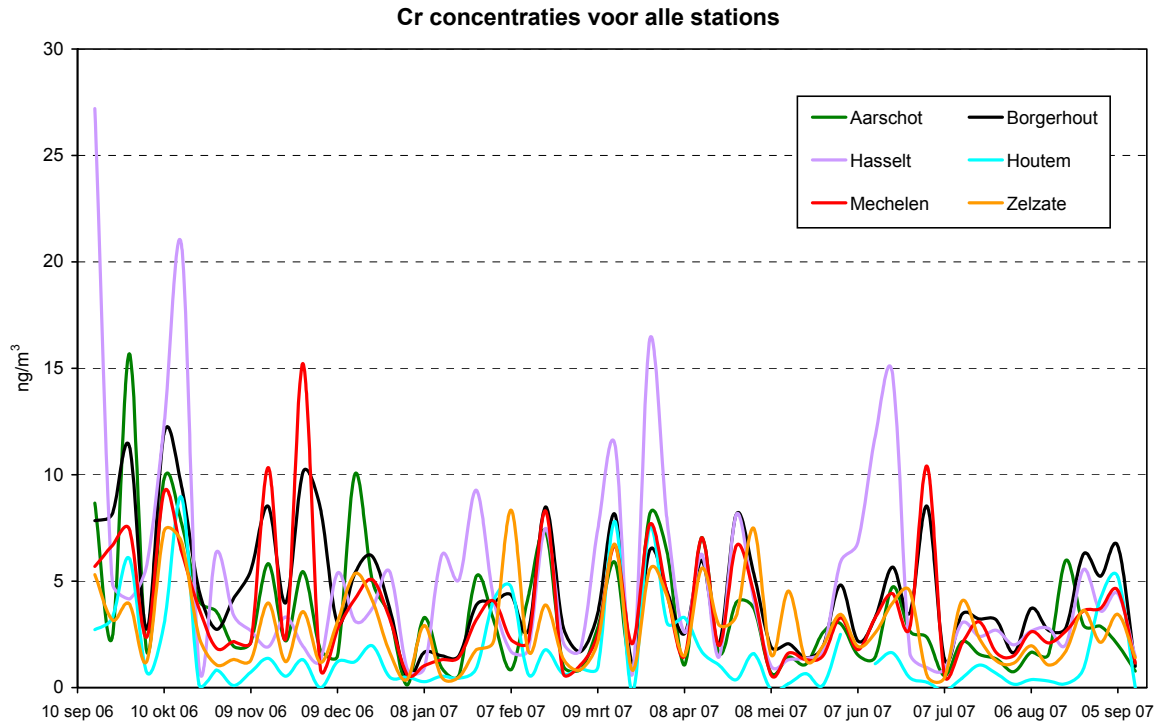
Figuur 63: Jaarverloop van vanadium (V) voor alle stations



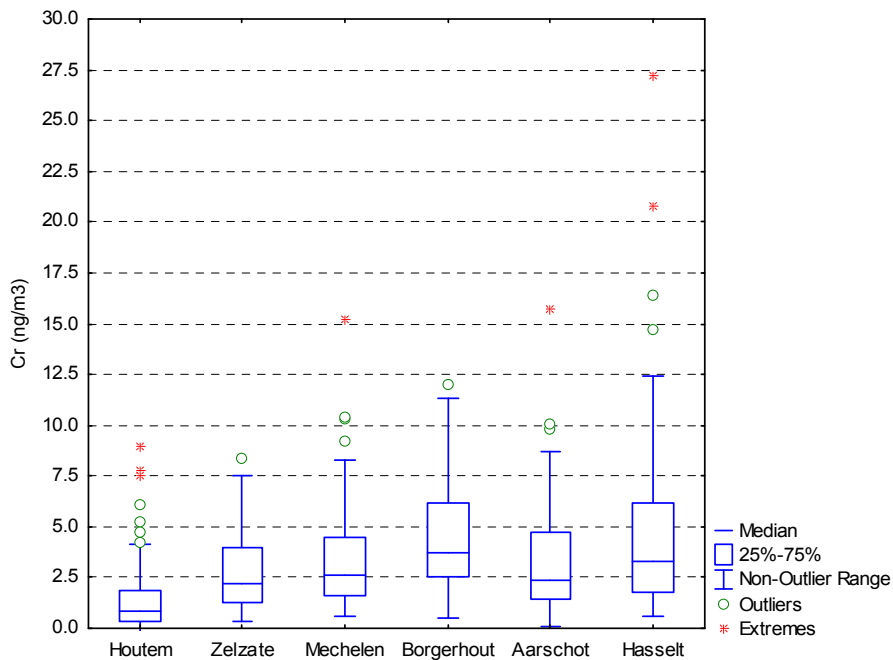
Figuur 64: Boxplot van vanadium (V) voor alle stations

• Chroom (Cr)

Het element chroom wordt doorgaans geassocieerd met bepaalde industriële bronnen (metallurgie, kleurstoffen,...). De hogere concentraties in Bergerhout (zie boxplot) zijn waarschijnlijk te wijten aan een of meerdere bronnen in of rond Antwerpen. De hoge concentraties in Hasselt zijn opvallend en zijn waarschijnlijk afkomstig van de industrie in Genk aangezien ze zich telkens bij wind uit oostelijke richting voordoen.



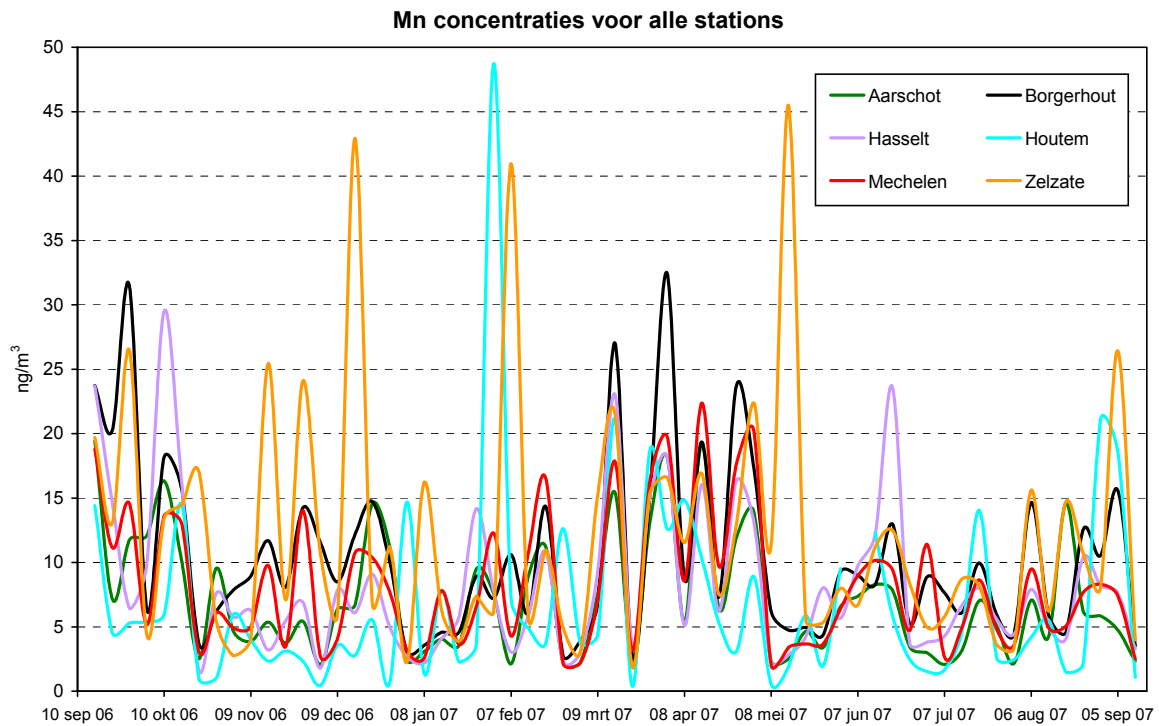
Figuur 65: Jaarverloop van chroom (Cr) voor alle stations



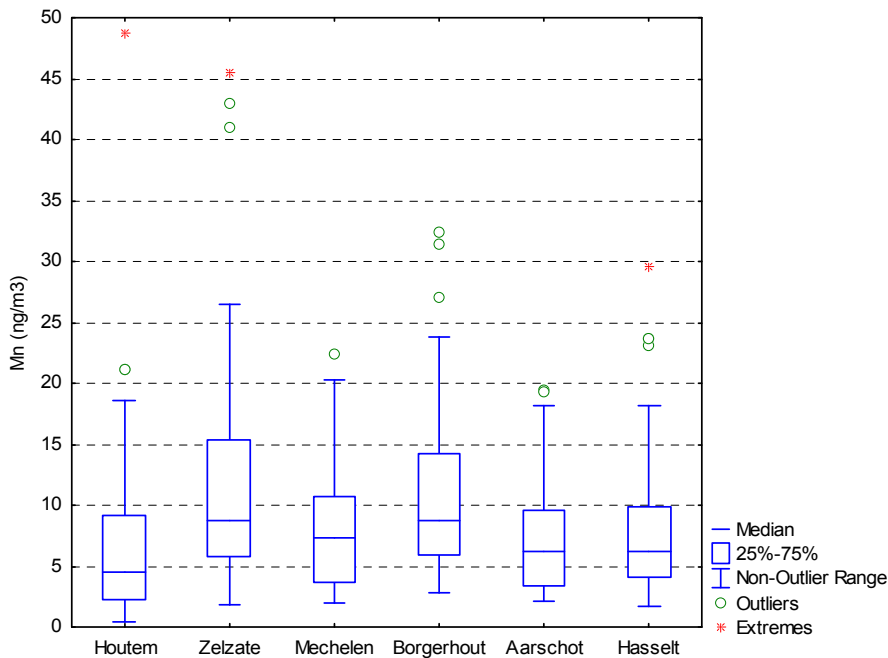
Figuur 66: Boxplot van chroom (Cr) voor alle stations

• **Mangaan (Mn)**

Mangaan wordt geassocieerd met bodemstof, metaalindustrie en verbranding van fossiele brandstoffen (in het bijzonder steenkool). De meeste pieken doen zich voor in Zelzate wanneer de wind uit Z, ZW komt (=industriezone). De hoge piek in Houtem trad op bij een westelijk transport (bron in Duinkerke?).



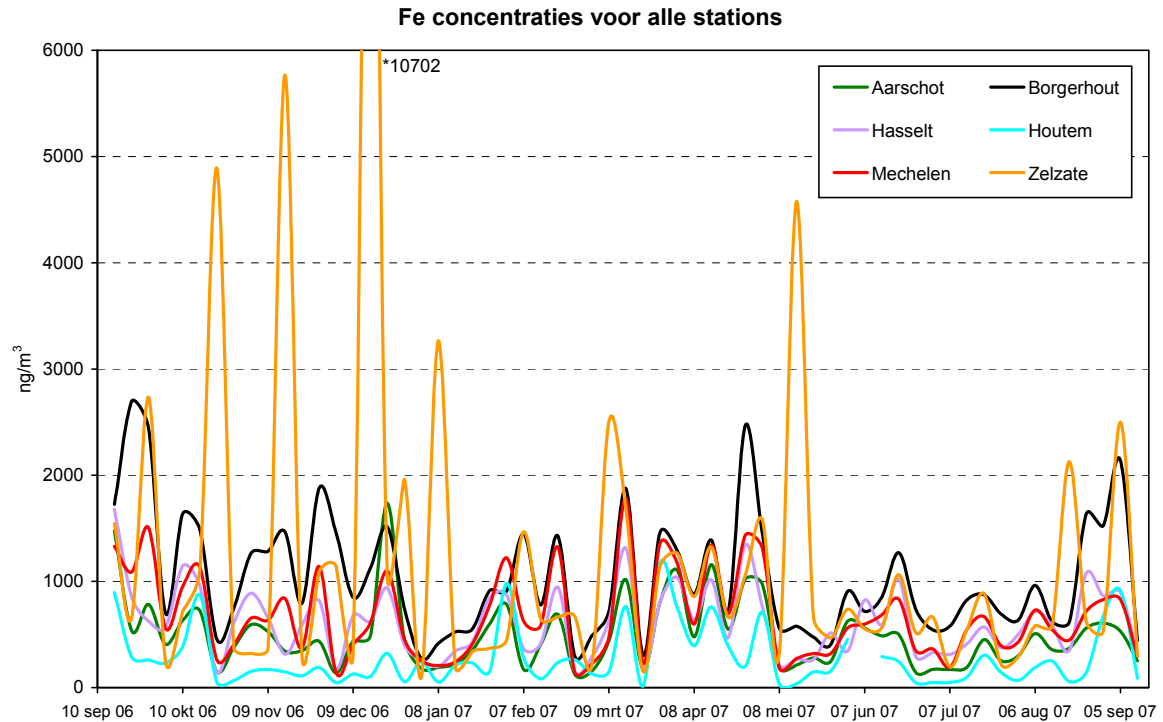
Figuur 67: Jaarverloop van mangaan (Mn) voor alle stations



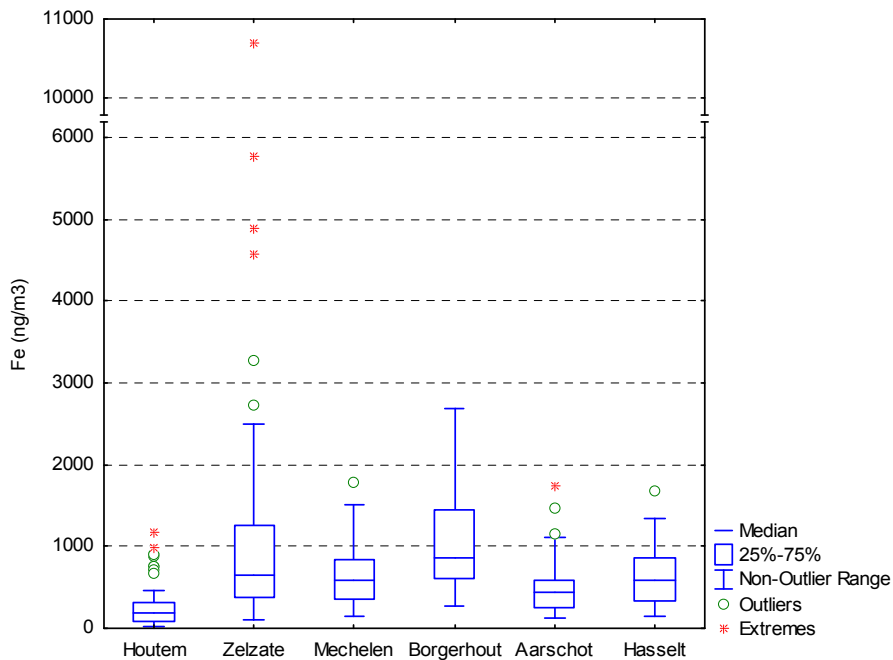
Figuur 68: Boxplot van mangaan (Mn) voor alle stations

• IJzer (Fe)

IJzer wordt enerzijds geassocieerd met metaalindustrie en anderzijds met bodemstof. De hoge pieken in Zelzate treden telkens op bij wind uit de Z, ZW richting en zijn vermoedelijk aan de nabijgelegen industrie toe te schrijven. Daarbuiten is er meer overeenkomst met Ca dan met Al of Si wat wijst op een associatie met een ander soort mineraal stof. De doorgaans veel lagere waarden in Houtem zijn, net als voor de andere bodemstofelementen, opvallend.



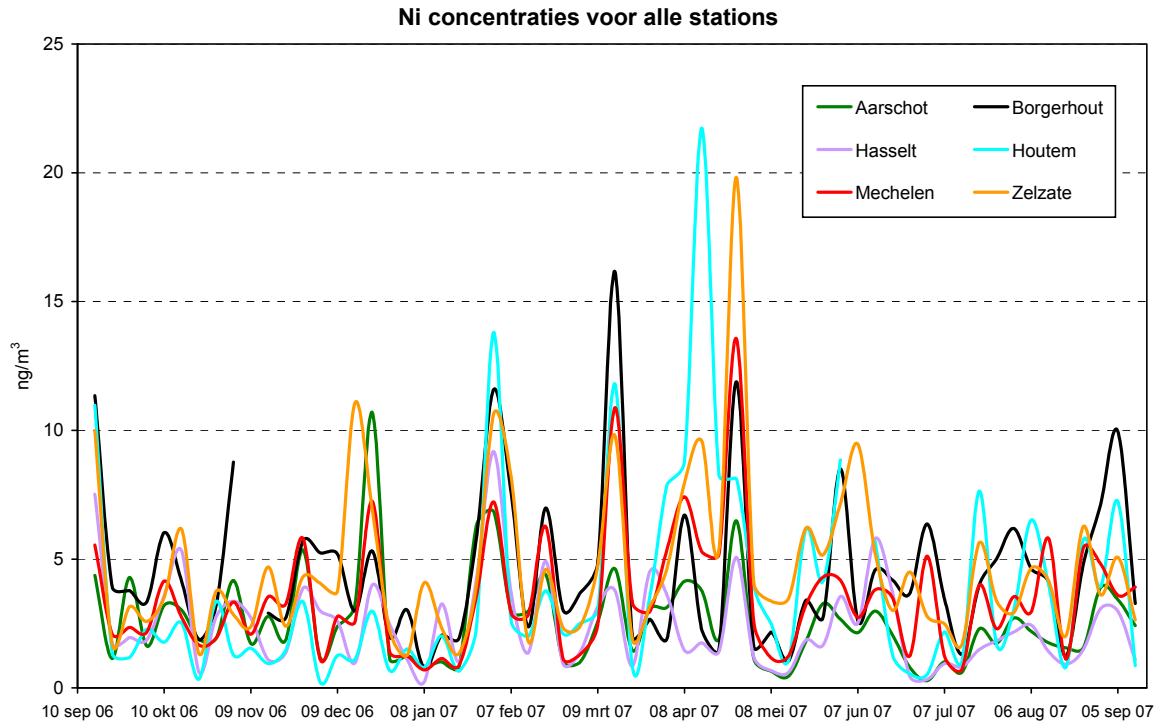
Figuur 69: Jaarverloop van ijzer (Fe) voor alle stations



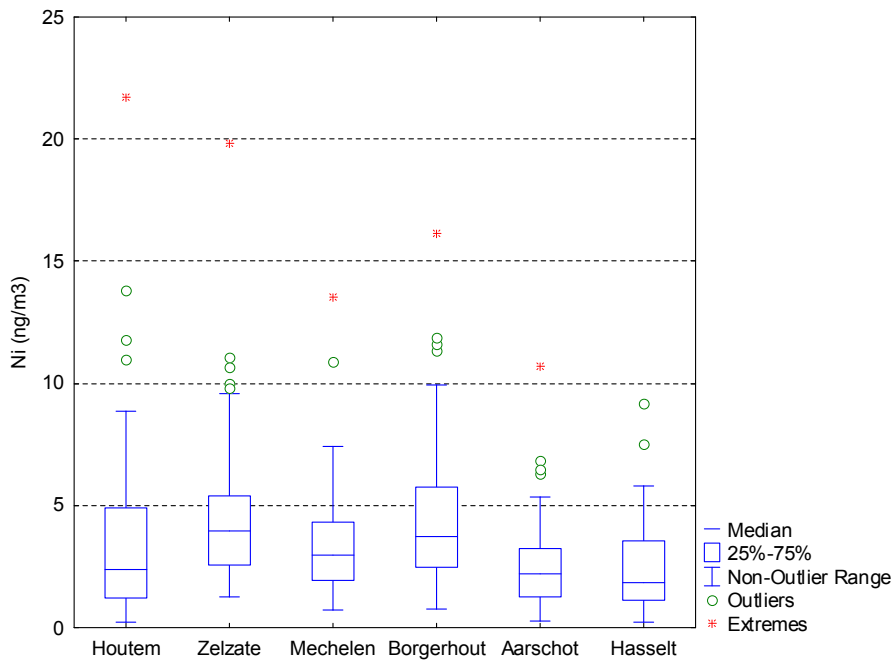
Figuur 70: Boxplot van ijzer (Fe) voor alle stations

• **Nikkel (Ni)**

Nikkel is een element dat met metaalindustrie en petrochemie wordt geassocieerd. De af en toe hoge concentraties in Houtem zijn opmerkelijk en vallen samen met de hoge waarden voor V wat een zeer sterke indicatie is voor een petrochemische bron³¹. Uit verdere analyse van de data (zie 3.1.4) blijkt dat de petrochemische industrie in Duinkerke waarschijnlijk een belangrijke bron is voor dit element.



Figuur 71: Jaarverloop van nikkel (Ni) voor alle stations

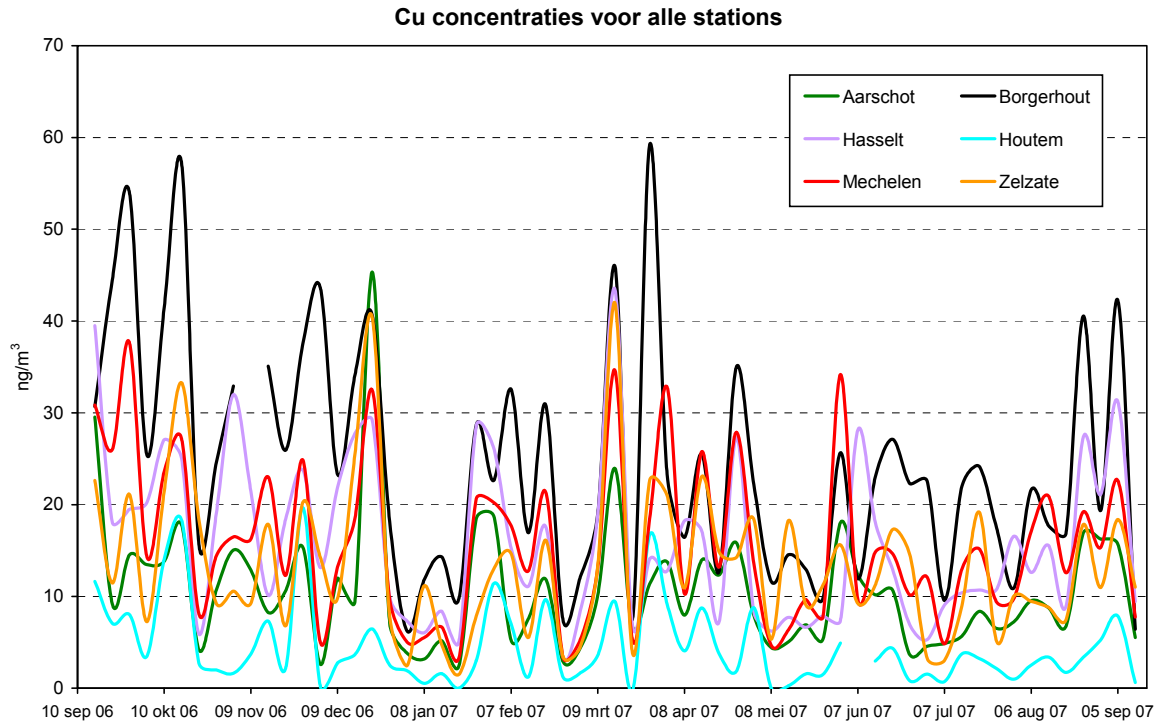


Figuur 72: Boxplot van nikkel (Ni) voor alle stations

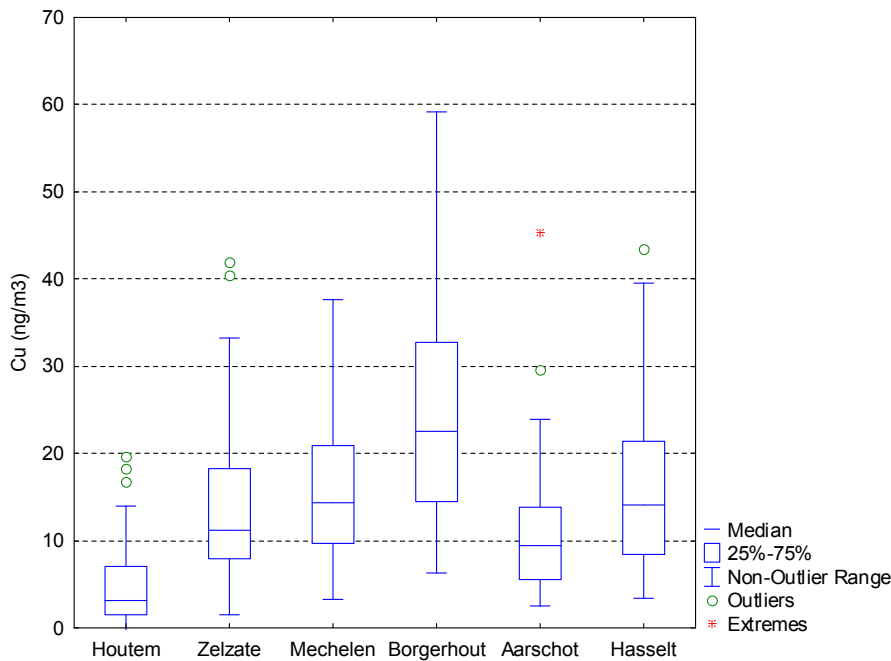
³¹ Querol X et al, Source Origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, Atmospheric Environment 2007, vol 41, p7219-7231

• Koper (Cu)

Koper wordt geassocieerd met metallurgie, verbranding van fossiele brandstoffen, landbouw en vooral verkeer (slijtage van remmen). De hoogste concentraties worden doorgaans in Bergerhout gemeten, de laagste vrijwel steeds in Houtem, wat wijst op het belang van verkeer als bron voor dit element.



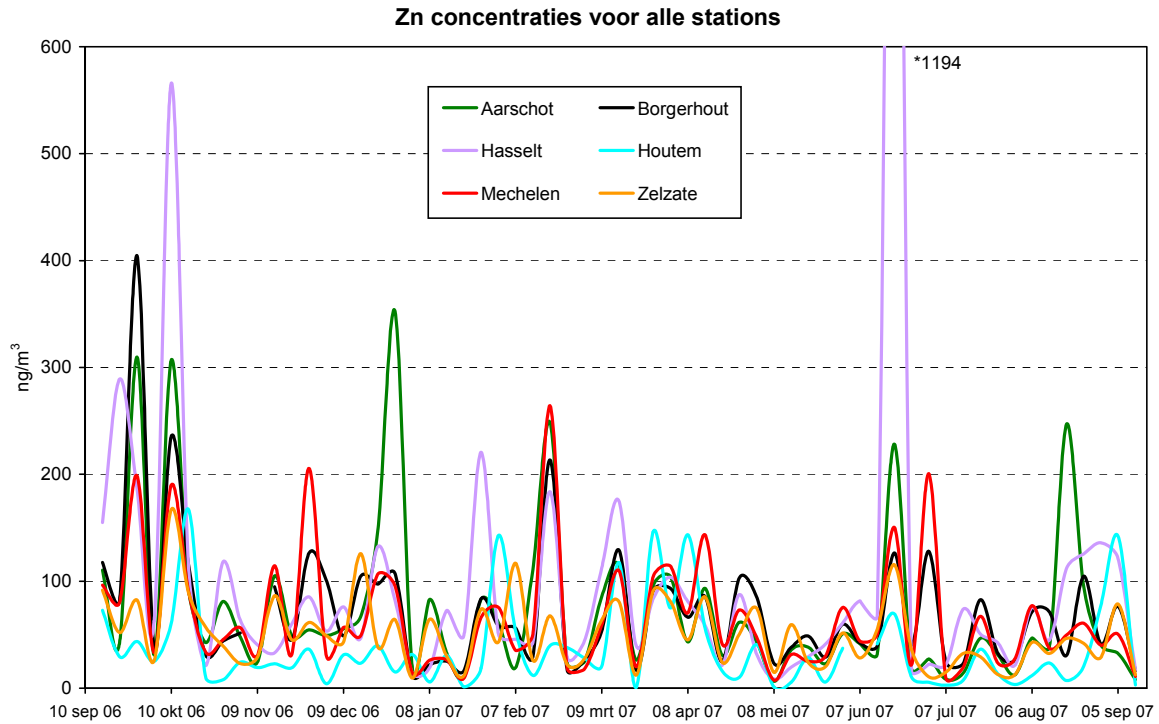
Figuur 73: Jaarverloop van koper (Cu) voor alle stations



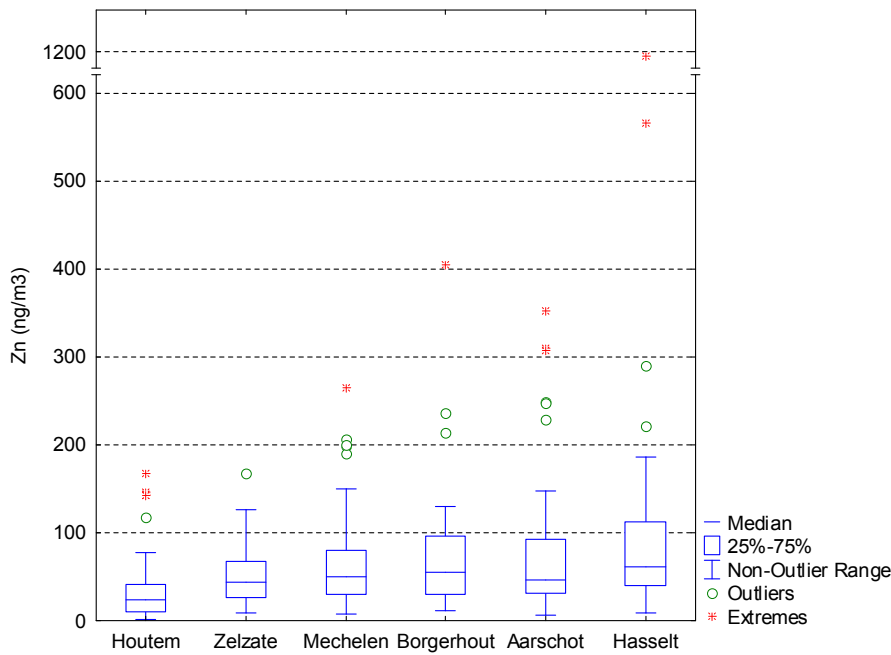
Figuur 74: Boxplot van koper (Cu) voor alle stations

• Zink (Zn)

Zink wordt geassocieerd met metallurgie en andere industrie en met verkeer (slijtage van autobanden). Opvallend is dat verschillende pieken zich voordoen bij wind vanuit zuidelijke richting. De hoge piek in Hasselt midden juni is volgens de backward trajectories waarschijnlijk aan een bron in Genk te wijten.



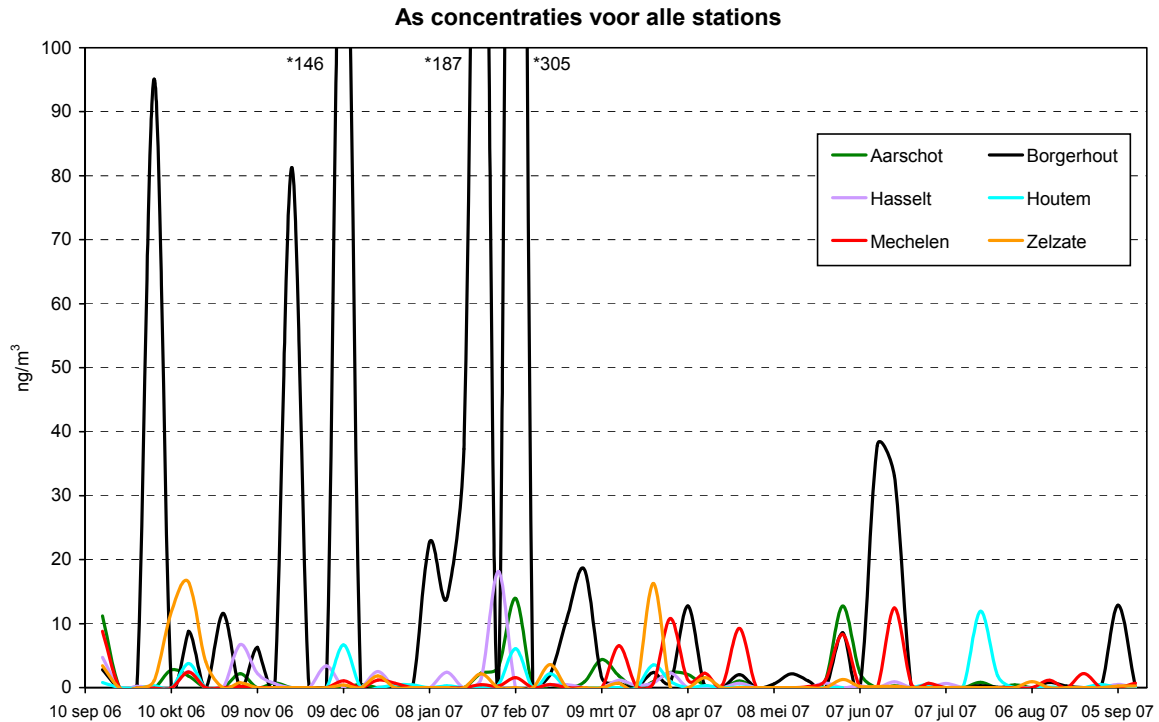
Figuur 75: Jaarverloop voor zink (Zn) voor alle stations



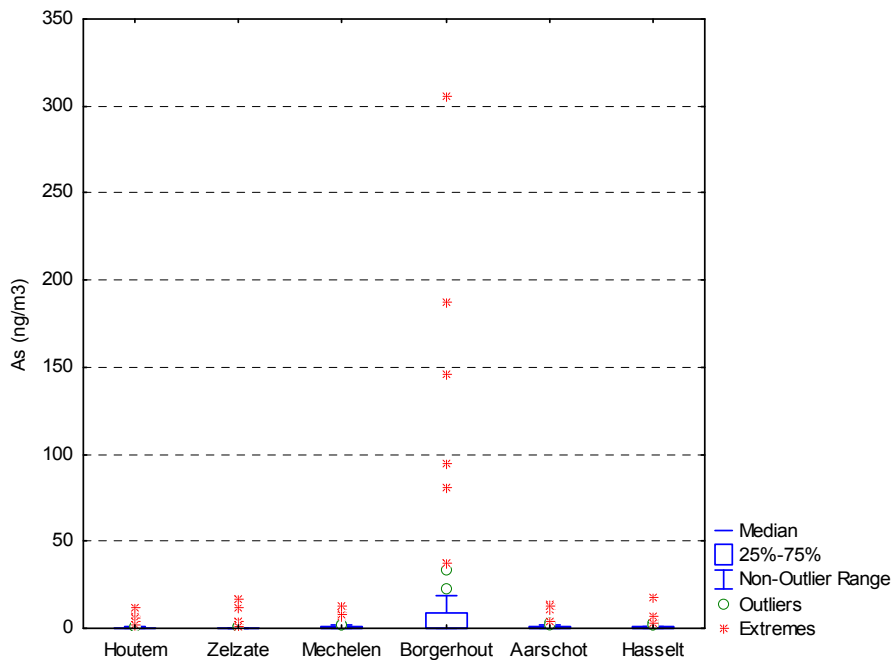
Figuur 76: Boxplot voor zink (Zn) voor alle stations

• Arseen (As)

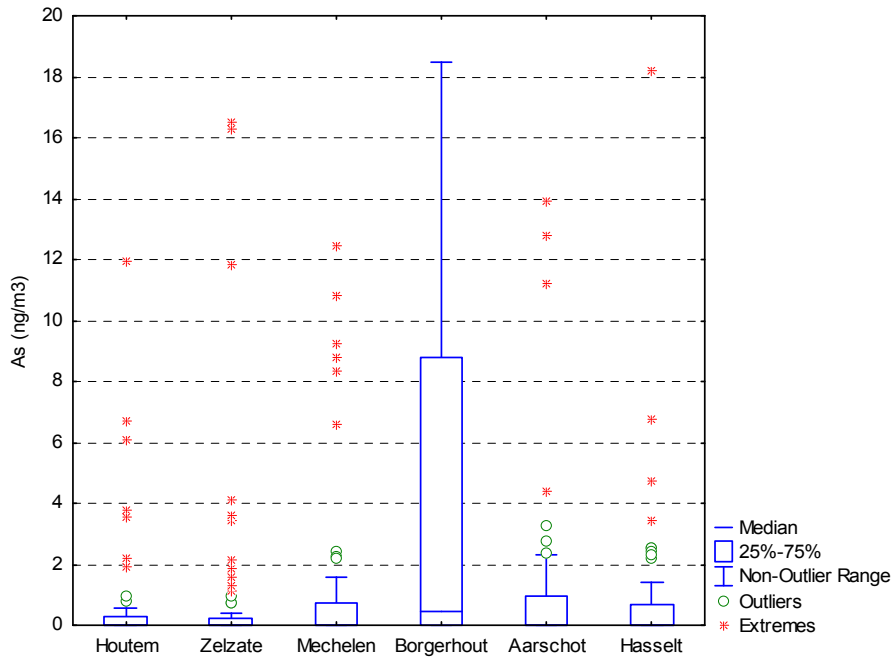
Arseen wordt vooral geassocieerd met metallurgie en verbranding van fossiele brandstoffen. De zeer hoge concentraties in Borgerhout zijn opvallend en enigszins verontrustend. De meeste pieken treden op bij wind uit het W en ZW, de hoogste concentratie (7 feb 2007) werd echter gemeten bij aanvoer uit NW (hoewel de meteo in de loop van die dag vrij variabel was met op het einde van de dag ook wind uit zuidelijke richting). Op de andere stations zijn de concentraties in de orde van de detectielimiet.



Figuur 77: Jaarverloop voor arseen (As) voor alle stations



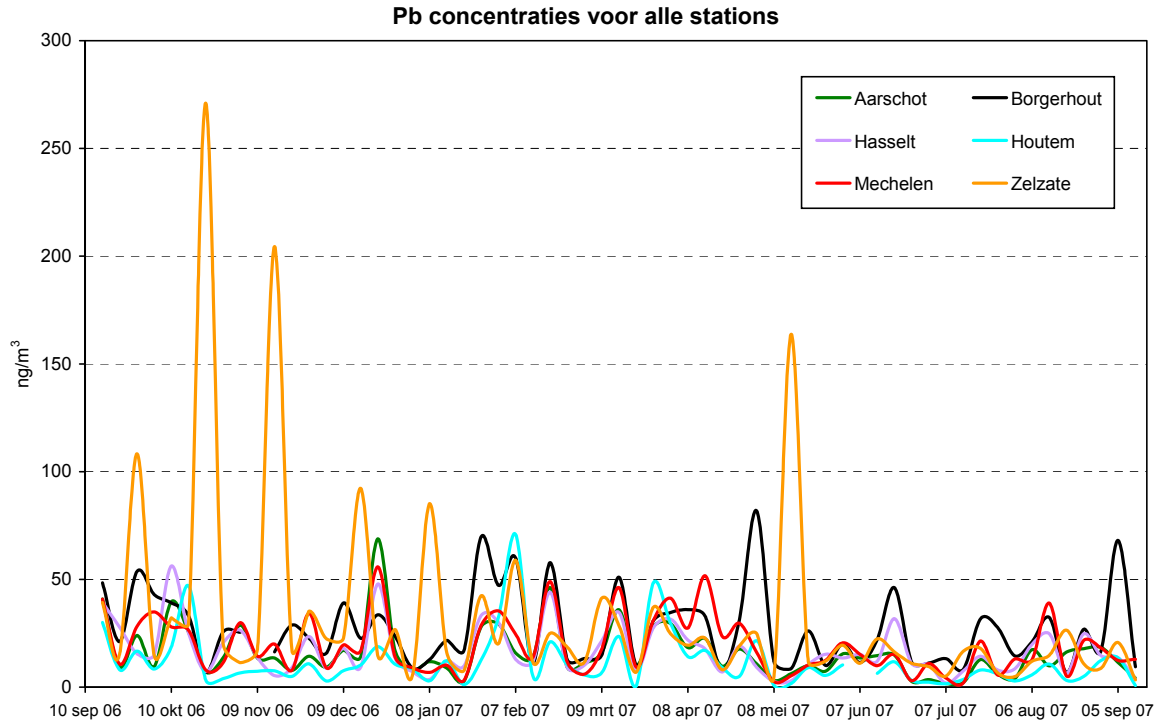
Figuur 78: Boxplot voor arseen (As) voor alle stations



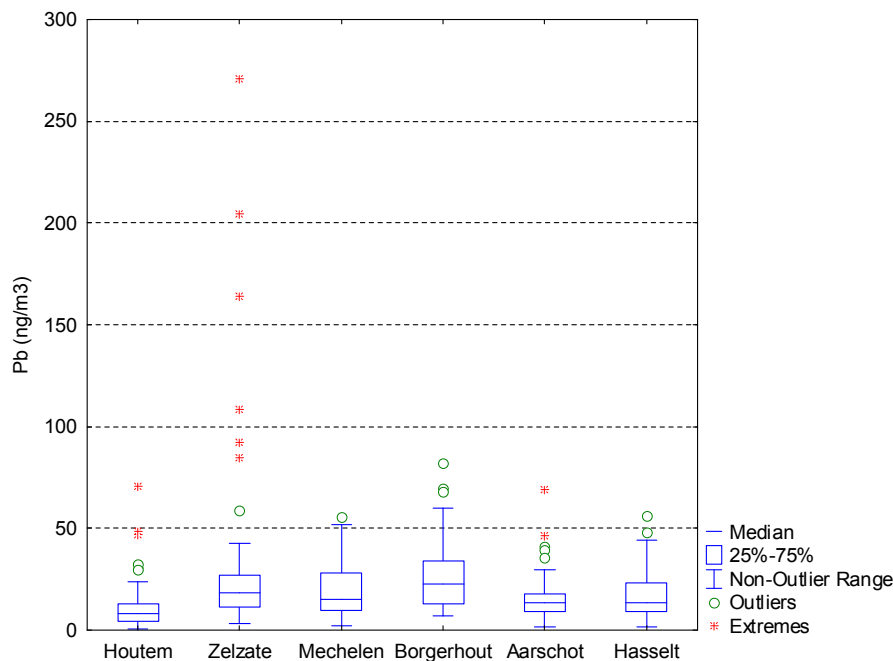
Figuur 79: Boxplot voor arseen (As) voor alle stations met maximum op 20 ng/m³

• Lood (Pb)

Lood wordt vooral geassocieerd met metallurgie. Het is daarom niet verwonderlijk dat de hoogste concentraties in Zelzate en Borgerhout worden gemeten. Alle grote pieken in Zelzate doen zich voor bij wind uit Z, ZW en zijn dus waarschijnlijk van de industriezone afkomstig.



Figuur 80: Jaarverloop voor lood (Pb) voor alle stations



Figuur 81: Boxplot voor lood (Pb) voor alle stations

2.3 Gemiddelde samenstelling van PM₁₀

2.3.1 Gebruikte formules

Voor het bepalen van de massabijdrage van enkele belangrijke fracties wordt er gebruik gemaakt van formules die op basis van één of meerdere tracer-elementen de massa van de totale fractie schatten. In de literatuur worden verschillende formules gebruikt die soms tot verschillende resultaten kunnen leiden. Meer dan een korte duiding van deze materie valt echter buiten de opzet van dit rapport en de hier gehanteerde formules worden beschouwd als de best mogelijke schatting op basis van de momenteel beschikbare informatie.

• organische massa (OM)

$$OM = 1,4 \times OC$$

De factor 1,4 dient om het koolstofgehalte om te rekenen naar de totale hoeveelheid organische massa en corrigeert dus voor de aanwezigheid van o.a. O-, N- en H-atomen in de organische moleculen.

De factor 1,4 wordt al jaren standaard toegepast bij dit soort analyses. Een recent onderzoek³² stelt een factor van $1,6 \pm 0,2$ voor bij stedelijk aërosol en zelfs $2,1 \pm 0,2$ bij echt achtergrondaërosol (dit laatste is echter zeker niet van toepassing voor een 'geïndustrialiseerde' regio als Vlaanderen). Het zou dus kunnen dat de OM bijdrage ietwat onderschat is. Anderzijds dient er ook wel op gewezen dat het in dit werk gebruikte analyseprotocol doorgaans ietwat hogere OC waarden geeft (en lagere EC) vergeleken met andere methoden/technieken. Hierdoor kan een mogelijk onderschatting van de omrekeningsfactor (deels) gecompenseerd worden door een overschatting van OC. Tot er meer informatie beschikbaar is, lijkt het dus best om vast te houden aan de standaardfactor van 1,4.

Een exacte bepaling van deze factor voor het in deze studie bemonsterde stof valt buiten het kader van deze studie en zou trouwens zeer arbeidsintensief zijn. Het vereist namelijk een specifieke karakterisatie van deze component. Uit andere studies blijkt dat deze component doorgaans uit heel wat verschillende verbindingen en stoffen bestaat (foto-oxidatie producten van organische gassen, alkanen, suikers, carbonzuren, stuifmeel,...).

³² Turpin BJ, Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, Atmospheric Environment 2001, Vol 35, p602-610

- bodemstof

$$\text{SOIL} = 2,2 \text{ Al} + 2,49 \text{ Si} + 1,63 \text{ Ca} + 2,42 \text{ Fe} + 1,94 \text{ Ti}$$

Deze formule schat de totale hoeveelheid bodemstof aan de hand van de concentraties van enkele van de meest abundante elementen en corrigeert voor de aanwezigheid van o.a. O-atomen en ook voor de aanwezigheid van K, MgO, Na₂O, H₂O en CO₃²⁻. De formule is afkomstig van het gerenommeerde IMPROVE netwerk in de VS en wordt vrij algemeen als de referentieformule beschouwd. Men dient er zich echter van bewust te zijn de bodemsamenstelling kan variëren naar gelang de locatie waar het stof in de lucht terecht kwam. Daarnaast zijn bepaalde van de indicatorelementen (in het bijzonder ijzer) in Vlaanderen niet uitsluitend van bodemstof afkomstig. Ook aan deze formule is er dus een bepaalde onzekerheid verbonden.

- zeezout

$$\text{SEASALT} = \text{Cl}^- + 1,45 \text{ Na}^+$$

Bovenstaande formule is gebaseerd op de vrij constante samenstelling van zeezout³³ en schat de totale hoeveelheid zeezout door middel van de concentratie van wateroplosbaar natrium en wateroplosbaar chloride. De factor 1,45 schat de aanwezigheid van alle andere ionen behalve Cl⁻ (bv. SO₄²⁻, Mg²⁺,...). De reden waarom Cl⁻ apart wordt meegerekend is dat er een deel van deze component kan wegreacteren door reactie met gasvormig HNO₃ waarbij NaNO₃ aerosol en vluchtig HCl ontstaat. Hoewel deze formule de beste schatting geeft voor totaal zeezout, is een berekening op basis van enkel Cl⁻ beter voor de inschatting van 100% natuurlijk zeezout (zie 4.1).

- niet-zeezout-sulfaat

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0,231 \text{ Na}^+$$

Hoewel SO₄ vooral als secundair anorganische component wordt beschouwd, is een klein deel ervan afkomstig uit zeezout, om hiervoor te corrigeren wordt a.d.h.v. de concentratie Na⁺ een correctie uitgevoerd. In de praktijk bedraagt de zeezoutbijdrage echter nooit meer dan enkele procenten.

2.3.2 PM₁₀, EC/OC en ionen

Onderstaande tabellen geven de gemiddelden en medianen weer van PM₁₀, EC/OC en de met IC bepaalde ionen. Zoals de boxplots reeds duidelijk maakten zijn de concentraties van de componenten (zoals vaak bij dit soort metingen) niet helemaal 'normaal' (=Gaussiaans) verdeeld. De af en toe hoge waarden zorgen er voor dat de mediaan vrijwel steeds lager uitvalt dan het gemiddelde.

Tabel 17: Gemiddelden van PM₁₀, EC/OC en ionen voor alle stations in µg/m³

Gem. (µg/m ³)	PM ₁₀ (T)	PM ₁₀ (Q)	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Houtem	27,2	27,4	3,21	0,47	7,04	1,43	3,31	1,07	2,04	0,51	0,114	0,24
Zelzate	34,2	35,0	4,43	1,31	8,00	1,46	4,33	0,95	2,47	0,67	0,113	0,35
Mechelen	28,2	31,6	5,05	1,30	6,51	0,92	3,84	0,83	2,10	0,54	0,084	0,25
Borgerhout	33,7	35,7	5,27	2,04	7,59	1,14	4,19	0,97	2,31	0,57	0,097	0,31
Aarschot	27,6	28,2	4,07	0,98	6,18	0,75	3,68	0,74	2,08	0,52	0,081	0,23
Hasselt	27,2	27,8	4,28	1,18	5,55	0,74	3,68	0,73	1,87	0,45	0,085	0,25
Alle stations	29,7	30,9	4,38	1,21	6,81	1,07	3,84	0,88	2,14	0,54	0,10	0,27

³³ Riley JP en Chester R, Introduction to Marine Chemistry, Academic Press, 1971, New York.

Tabel 18: Medianaan van PM₁₀, EC/OC en ionen voor alle stations in µg/m³

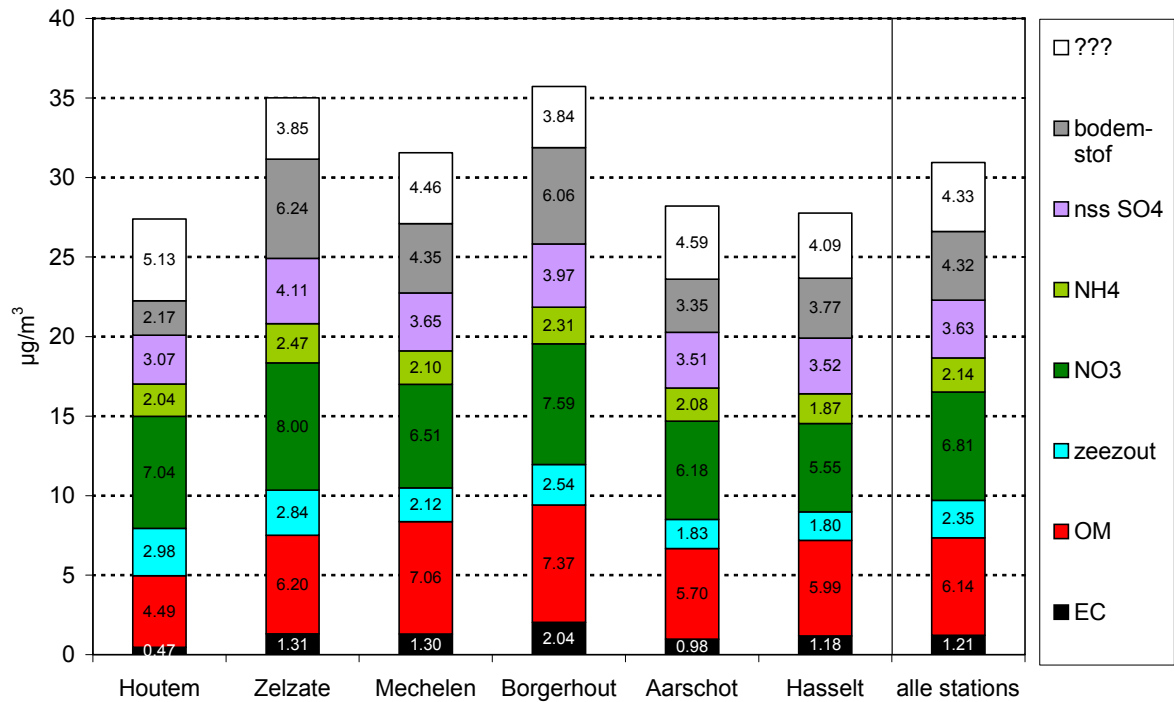
Mediaan (µg/m ³)	PM ₁₀ (T)	PM ₁₀ (Q)	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Houtem	24,0	24,1	2,7	0,39	4,65	0,93	2,51	0,82	1,33	0,33	0,095	0,15
Zelzate	32,1	32,3	3,9	1,19	4,02	0,88	3,32	0,70	1,48	0,47	0,098	0,29
Mechelen	23,9	26,5	4,4	1,28	3,92	0,36	2,78	0,68	1,15	0,38	0,072	0,21
Borgerhout	31,8	33,2	4,5	1,77	4,42	0,55	3,20	0,79	1,34	0,42	0,082	0,27
Aarschot	23,5	24,0	3,6	0,94	3,27	0,24	2,72	0,59	1,13	0,34	0,064	0,16
Hasselt	25,2	24,5	3,8	1,17	3,78	0,33	2,79	0,55	1,12	0,29	0,072	0,19
Alle stations	26,1	26,8	3,78	1,02	3,95	0,55	2,84	0,65	1,30	0,38	0,08	0,22

2.3.3 Aandeel van de verschillende hoofdbestanddelen

De volgende figuren en tabellen geven voor de verschillende stations een overzicht van de absolute en relatieve aandelen van de hoofdbestanddelen van PM₁₀. Voor het berekenen van deze bestanddelen werden de eerder vermelde formules gebruikt. De hoeveelheid bodemstof werd aan de hand van de elementconcentraties van Al, Si, Fe, Ti en Ca berekend. De bespreking van de elementconcentraties volgt verderop in dit rapport.

Tabel 19: Gemiddeld absoluut aandeel (in µg/m³) van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle stations

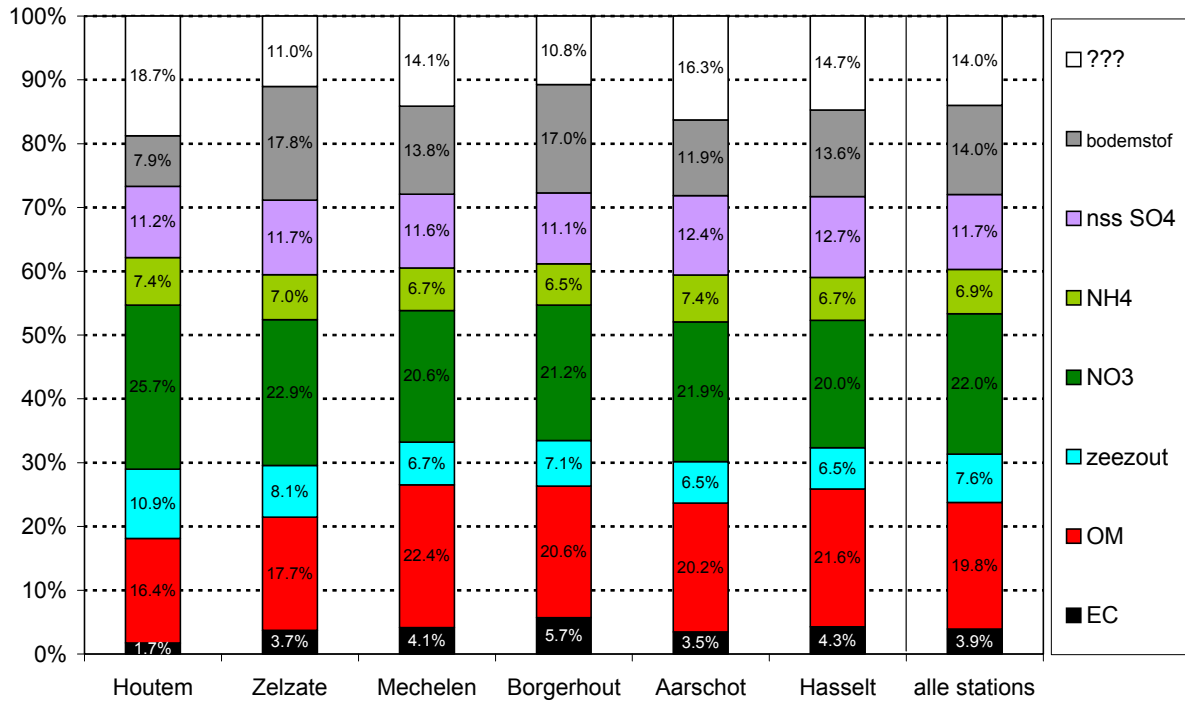
Gem. (µg/m ³)	EC	OM	zee-zout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ (nss)	bodemstof	???	PM ₁₀ (Q)
Houtem	0,47	4,49	2,98	7,04	2,04	3,07	2,17	5,13	27,4
Zelzate	1,31	6,20	2,84	8,00	2,47	4,11	6,24	3,85	35,0
Mechelen	1,30	7,06	2,12	6,51	2,10	3,65	4,35	4,46	31,6
Borgerhout	2,04	7,37	2,54	7,59	2,31	3,97	6,06	3,84	35,7
Aarschot	0,98	5,70	1,83	6,18	2,08	3,51	3,35	4,59	28,2
Hasselt	1,18	5,99	1,80	5,55	1,87	3,52	3,77	4,09	27,8
Alle stations	1,21	6,14	2,35	6,81	2,14	3,63	4,32	4,33	30,9



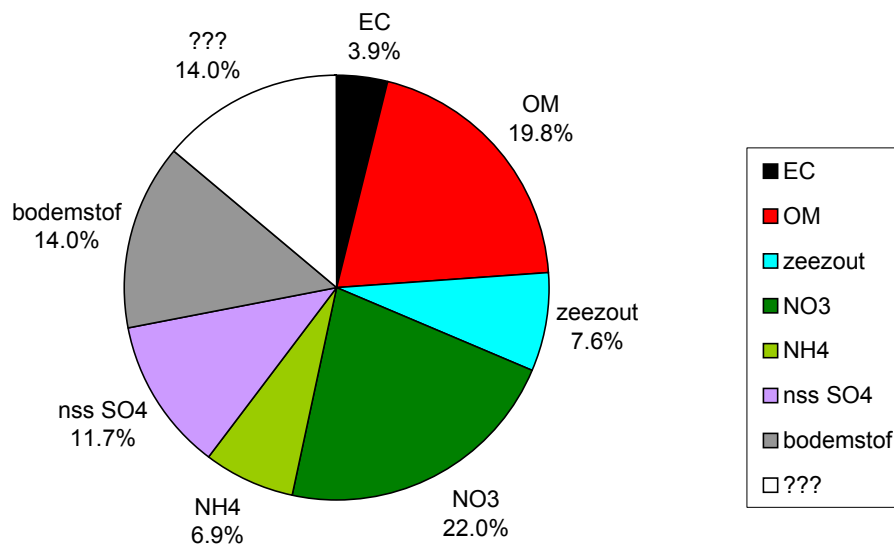
Figuur 82: Gemiddeld absoluut aandeel van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle stations

Tabel 20: Gemiddeld relatief aandeel (in %) van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle stations

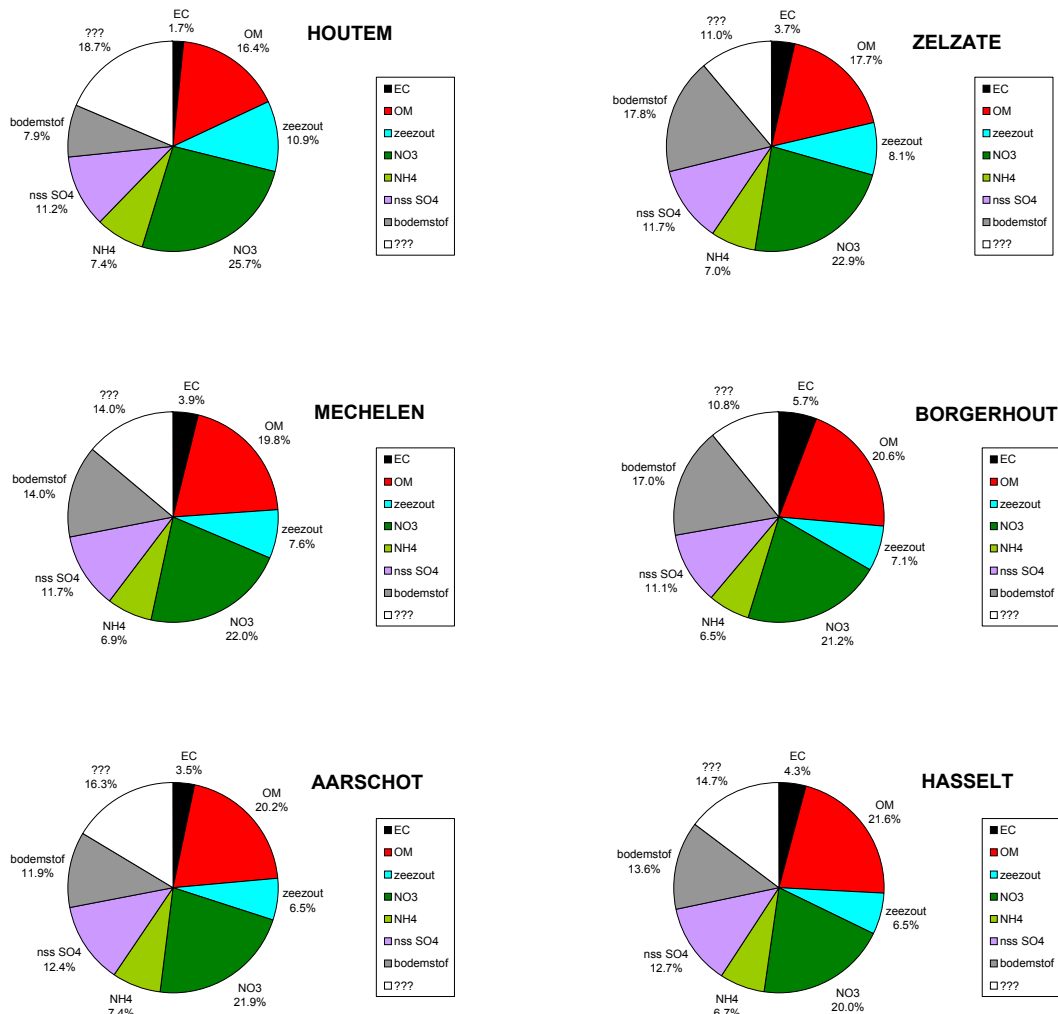
Gem. (%)	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ (nss)	bodemstof	???	PM ₁₀ (Q)
Houtem	1,7%	16,4%	10,9%	25,7%	7,4%	11,2%	7,9%	18,7%	100%
Zelzate	3,7%	17,7%	8,1%	22,9%	7,0%	11,7%	17,8%	11,0%	100%
Mechelen	4,1%	22,4%	6,7%	20,6%	6,7%	11,6%	13,8%	14,1%	100%
Borgerhout	5,7%	20,6%	7,1%	21,2%	6,5%	11,1%	17,0%	10,8%	100%
Aarschot	3,5%	20,2%	6,5%	21,9%	7,4%	12,4%	11,9%	16,3%	100%
Hasselt	4,3%	21,6%	6,5%	20,0%	6,7%	12,7%	13,6%	14,7%	100%
Alle stations	3,9%	19,8%	7,6%	22,0%	6,9%	11,7%	14,0%	14,0%	100%



Figuur 83: Gemiddeld relatief aandeel van de hoofdcomponenten in PM₁₀ voor alle stations



Figuur 84: Gemiddelde samenstelling van PM₁₀ voor alle stations samen



Figuur 85: Gemiddelde samenstelling van PM₁₀ voor de verschillende stations

Wanneer we de gemiddelde samenstelling over alle stations beschouwen, stellen we vast dat PM₁₀ vrij heterogeen opgebouwd is. De 5 (qua massa) belangrijkste componenten(groepen) zijn voor alle stations dezelfde, hoewel hun aandeel wel verschilt van plaats tot plaats. Gemiddeld bedraagt hun aandeel:

- | | | |
|--|-------|---------------------------|
| 1. Secundaire anorganische ionen (NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ en NH ₄ ⁺) | ⇒ 41% | (12,6 µg/m ³) |
| 2. Organische massa (OC x factor 1,4) | ⇒ 20% | (6,1 µg/m ³) |
| 3. Bodemstof | ⇒ 14% | (4,3 µg/m ³) |
| 4. Zeezout | ⇒ 8% | (2,4 µg/m ³) |
| 5. Elementaire koolstof (roet) | ⇒ 4% | (1,2 µg/m ³) |

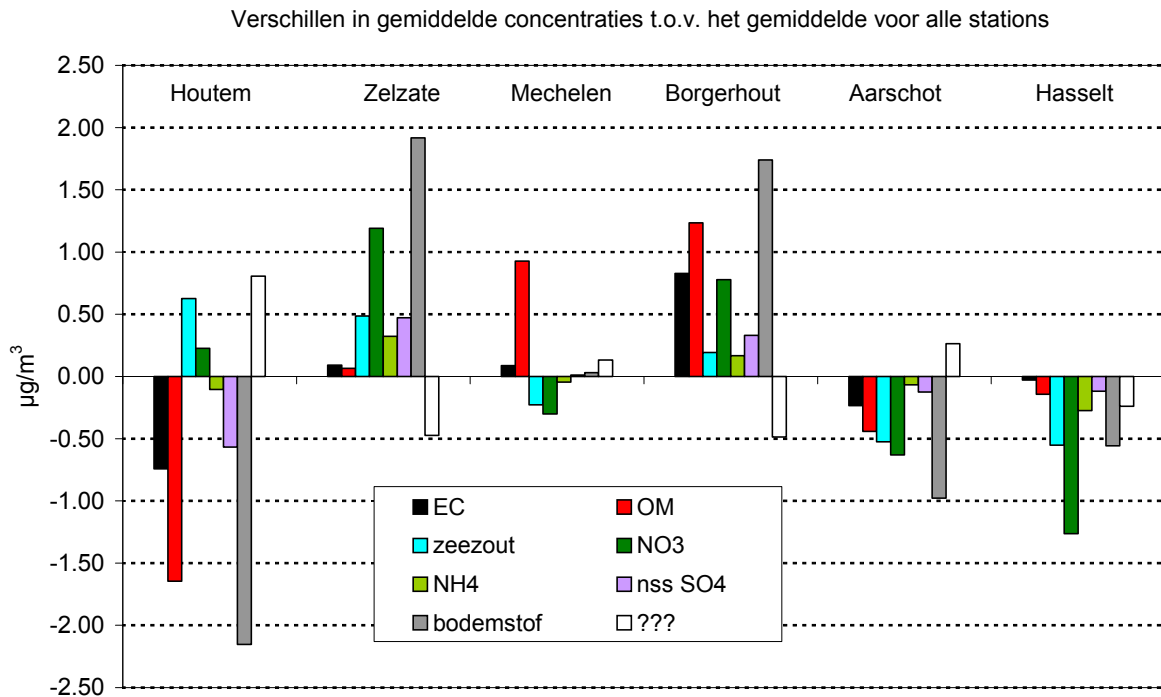
Gemiddeld kan **86% van de totale netto massa** op kwartsvezelfilters verklaard worden door de bijdrage van de hier beschouwde hoofdcomponenten. Van de resterende 14% (4,3 µg/m³) (een normale waarde bij dit soort onderzoek) kan er een klein deel worden toegeschreven aan wateroplosbaar kalium (<2% van totaal) en zware metalen (<0,5% van totaal), maar het overgrote deel is hoogstwaarschijnlijk water. Daarnaast kan ook de onzekerheid i.v.m. de gebruikte omrekeningsformules nog een rol spelen. Ondermeer de gebruikte omrekeningsfactor voor OM zou (vooral op de achtergrondlocaties) wel eens te laag kunnen zijn, waardoor de bijdrage van organische massa ietwat onderschat wordt.

Ter info: op de teflonfilters wordt netto gemiddeld 4% minder PM₁₀ gevonden dan op kwartsvezelfilters. Dit is vermoedelijk te wijten aan artefacten bij de bemonstering op kwarts (absorptie

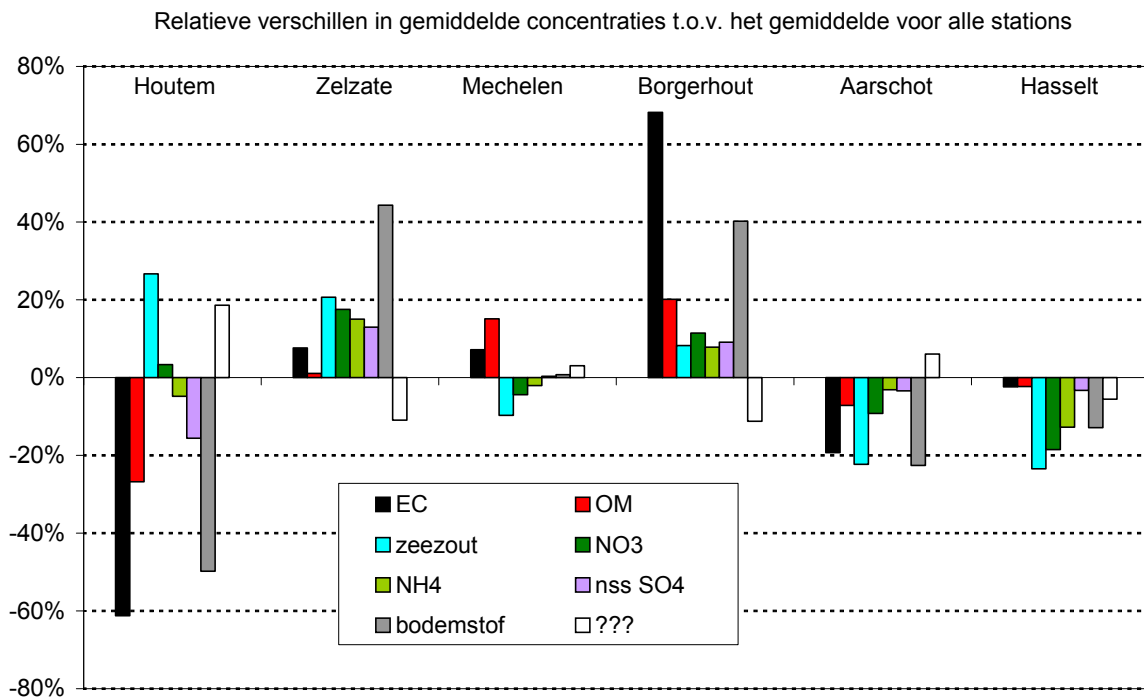
van water, organische gassen, omzetting van gas tot aërosol op de filter...) die niet volledig door de blancoafrek opgevangen worden. Er dient echter nogmaals op gewezen dat artefacten intrinsiek deel uitmaken van de referentiemethode en bij het rapporteren van totaal PM₁₀ is de afrek van een blanco zelfs niet voorzien volgens de EU-standaardmethode.

• Verschillen tussen stations

Hoewel de gemiddelde samenstelling voor de verschillende station over het algemeen goed vergelijkbaar is, kunnen er toch enkele belangrijke verschillen waargenomen worden. De volgende figuren geven daarom de absolute en relatieve verschillen weer t.o.v. het algemeen gemiddelde.



Figuur 86: Verschillen in gemiddelde concentraties t.o.v. het gemiddelde voor alle stations



Figuur 87: Relatieve verschillen in gemiddelde concentraties t.o.v. het gemiddelde voor alle stations

Volgende conclusies kunnen geformuleerd worden:

- **Houtem:** scoort voor de meeste componenten (aanzienlijk) onder het gemiddelde. Voor zeezout vertoont het (zoals verwacht) de hoogste concentratie. Het feit dat de onbekende fractie hier het hoogst is, kan te maken hebben met een te lage omrekeningsfactor voor OM en de hoge concentratie aan (hygroscopisch) zout. Ook de lage concentratie van bodemstof in dit landbouwgebied is opmerkelijk.
- **Zelzate:** scoort voor alle gekende componenten, en in het bijzonder voor bodemstof, boven het gemiddelde. In vergelijking met Borgerhout zijn EC en OM echter beduidend lager. Ammonium en nitraat zijn hier het hoogst wat te maken kan hebben met het feit dat Zelzate windafwaarts is gelegen van de zeer intensieve veeteelt in West-Vlaanderen.
- **Mechelen:** scoort voor de meeste componenten gemiddeld. Voor OM heeft het echter de op één na hoogste concentratie. Het feit dat EC niet verhoogd is, kan een indicatie zijn voor een bron van primair organisch aërosol (waarschijnlijk van de nabijgelegen industriezone)
- **Borgerhout:** scoort voor alle gekende componenten boven het gemiddelde. Vooral EC, OM en bodemstof zijn in hogere mate aanwezig wat waarschijnlijk voor een groot deel door verkeer verklaard kan worden.
- **Aarschot:** scoort voor alle gekende componenten onder het gemiddelde.
- **Hasselt:** scoort voor alle gekende componenten onder het gemiddelde. De lage hoeveelheid ammonium en nitraat is opvallend en kan mogelijk verklaard worden door de minder intensieve veeteelt in deze regio.

2.3.4 Ionenbalans

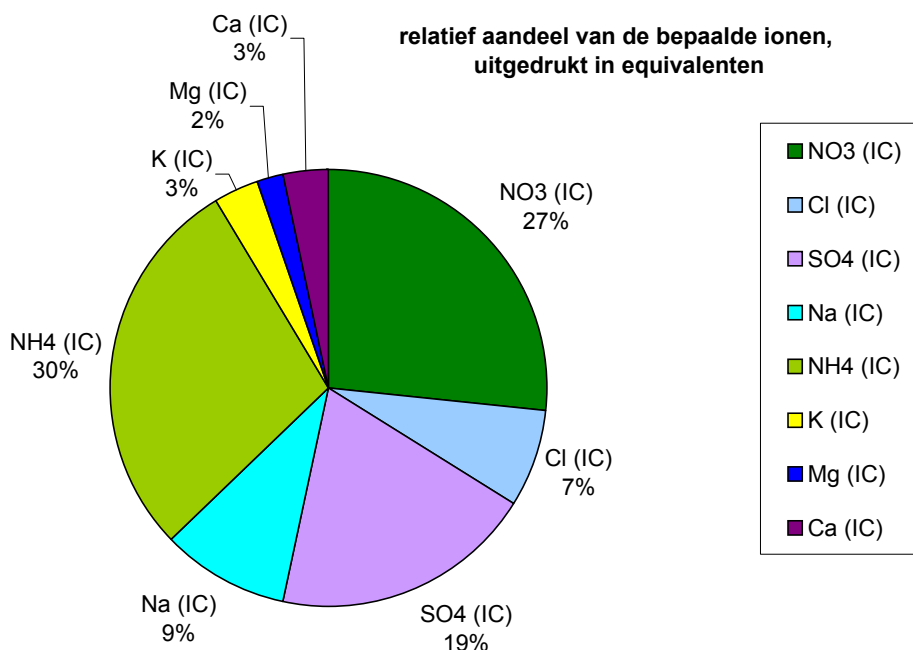
Het uitdrukken van de samenstelling in massa geeft vaak een vertekend beeld omdat zwaardere atomen en moleculen hierdoor meer aanwezig lijken te zijn. Onderstaande tabel en figuur geven een juist beeld van de ionaire samenstelling omdat ze zijn uitgedrukt in molaire equivalenten (m.a.w. 2-waardig geladen verbindingen tellen dubbel).

Er blijkt ondermeer dat ammonium -hoewel niet zo belangrijk in massa- het meest abundante ion is. Het berekenen van een ionenbalans (Δ anion - kation) kan ook gezien worden als een soort kwaliteitscontrole. Het kleine verschil (gemiddeld 7%) tussen de totale hoeveelheid anionen en kationen kan mogelijk verklaard worden door de afwezigheid van bepaalde kationen (bv. H^+) in de balans.

Verder valt ook duidelijk te zien dat de afname van chloride in functie van de afstand tot de zee beduidend groter is dan de afname van natrium. Iets wat wijst op het eerder vermelde wegreageren van chloride tot vluchtig HCl.

Tabel 21: Ionaire samenstelling van PM_{10} uitgedrukt in molaire equivalenten

mmol / m ³	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Δ an - kat
Houtem	114	40	69	46	113	13	9	12	29
Zelzate	129	41	90	41	137	17	9	17	38
Mechelen	105	26	80	36	116	14	7	13	25
Borgerhout	122	32	87	42	128	15	8	15	34
Aarschot	100	21	77	32	115	13	7	11	19
Hasselt	90	21	77	32	104	12	7	12	21
Alle stations	110	30	80	38	119	14	8	13	28



Figuur 88: Relatief aandeel van de bepaalde ionen, uitgedrukt in equivalenten

2.3.5 Dag tot dag variatie

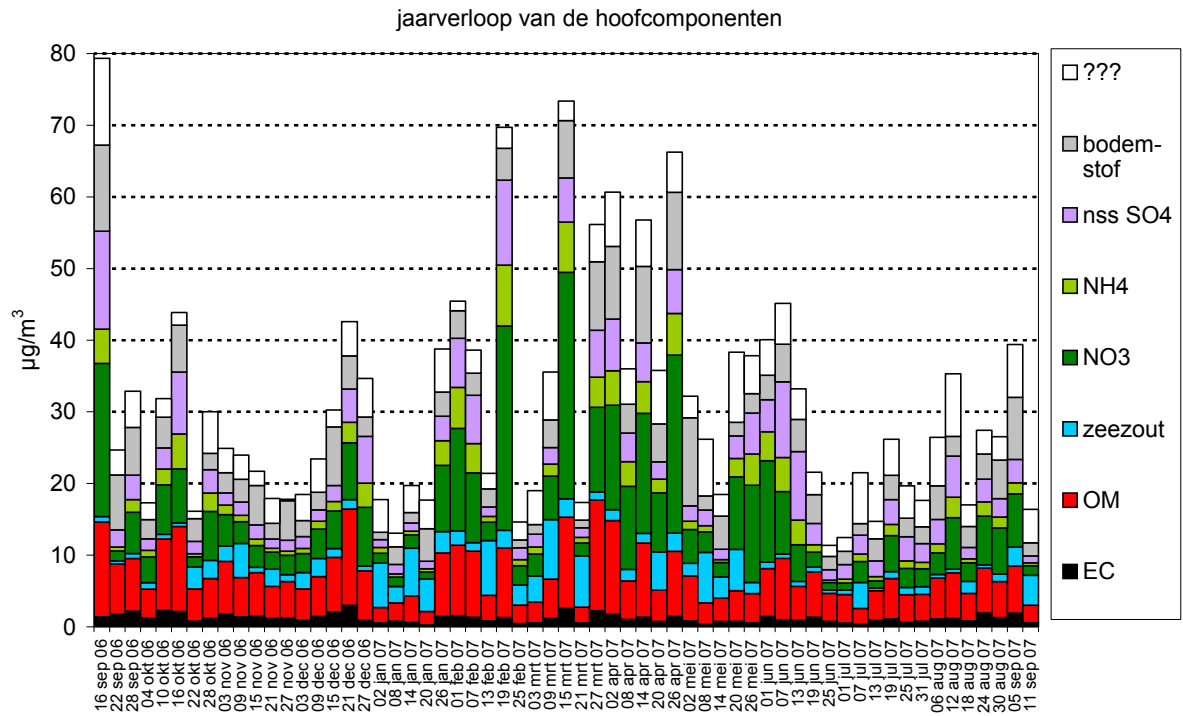
Hoewel de locatie een aanzienlijke rol speelt in de samenstelling van PM₁₀, verwacht men dat het effect van het weer, dat zich uit in de variatie van dag tot dag nog belangrijker zal zijn. Tabel 22 geeft de F-waarden weer voor datum en locatie. Dit getal drukt de verhouding uit van de variantie die verklaard wordt door de beschouwde parameter (hier 'datum' of 'locatie') en de onverklaarde variantie. De waarde kan dus gebruikt worden als **een maat voor de invloed van een parameter op de variatie in concentratie**. Uit de tabel blijkt effectief dat de parameter 'dag' voor de meeste componenten (met uitzondering van EC en bodemstof) meer invloed heeft dan de parameter 'locatie'. Om deze reden en voor de eenvoud beperken we de volgende bespreking hier tot dagwaarden die het gemiddelde zijn van de 6 stations.

Tabel 22: F-waarden voor de parameters 'datum' en 'locatie' berekend voor de hoofdcomponenten

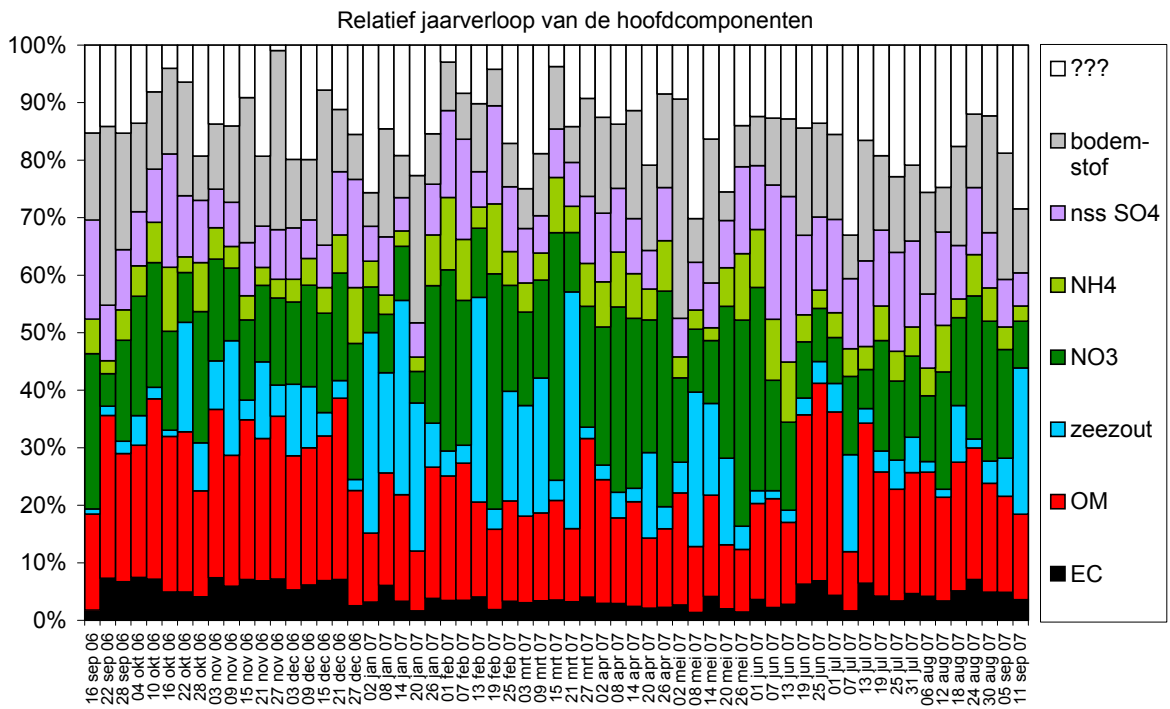
F-waarde	PM ₁₀ (Q)	EC	OM	zeezout	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻ (nss)	bodemstof	???
Datum	46	10	36	28	27	21	68	48	9
Locatie	25	77	36	11	5	3	10	152	8

Figuur 89 en Figuur 90 tonen het absolute en relatieve jaarverloop van de hoofdcomponenten, per dag uitgemiddeld over alle 6 stations. Hierbij kan men visueel waarnemen wat in Tabel 22 in getallen is uitgedrukt, namelijk dat de dag tot dag variatie het grootst is bij de secundaire anorganische ionen (SAI) en zeezout. Dit is nogmaals een indicatie dat de variaties in concentratie van deze componenten vooral door de meteorologische omstandigheden beïnvloed worden.

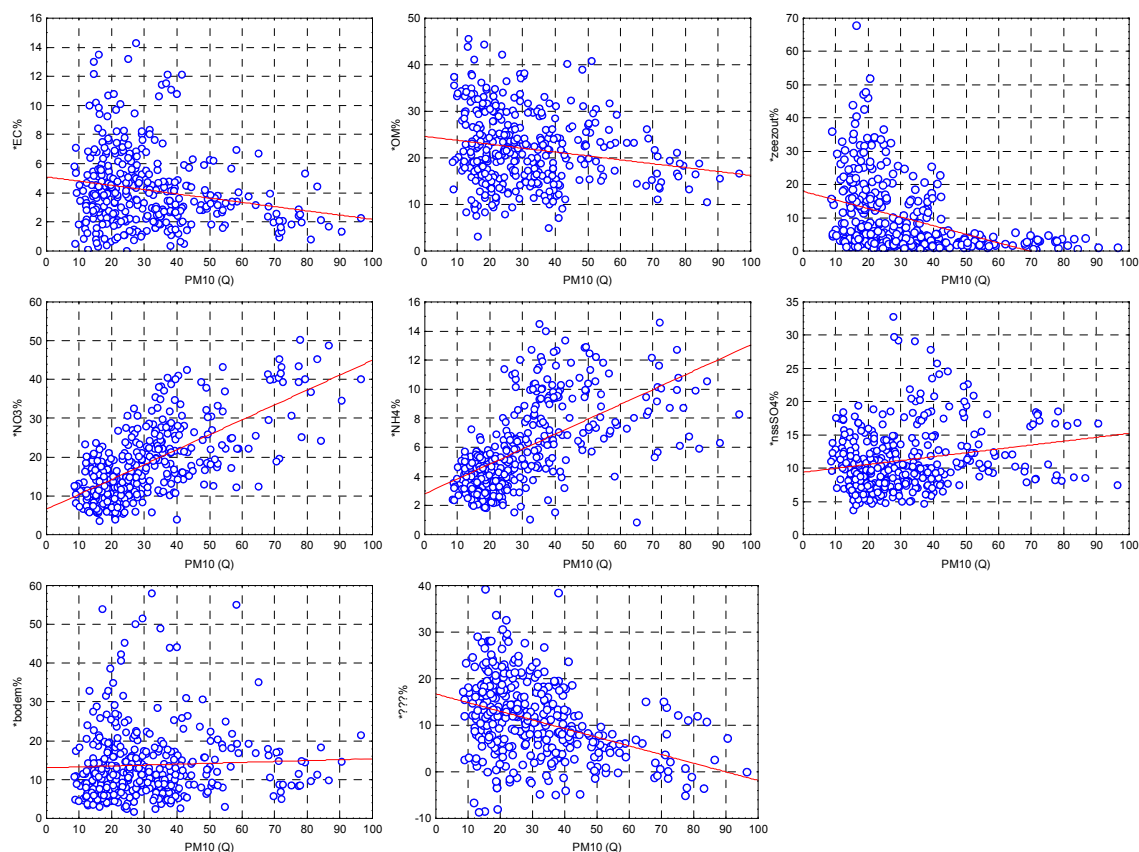
In Figuur 91 is het relatief aandeel van de componenten uitgezet ten opzichte van de totale PM₁₀ concentraties. Daarbij blijkt zeer duidelijk dat de SAI sterk in belang toenemen op dagen met hoge PM₁₀ stofconcentraties. Dit effect is het meest uitgesproken voor nitraat en ammonium. Voor zeezout zien we een sterk tegenovergesteld effect, het belang ervan daalt aanzienlijk naarmate de concentraties toenemen (zie ook Hoofdstuk 4). Voor de andere componenten is de trend veel minder duidelijk. Enkel bij de zeer hoge concentraties dalen de relatieve aandelen wel, wat vrij logisch is door de sterke toename van de SAI.



Figuur 89: Jaarverloop van de hoofcomponenten, per dag uitgemiddeld over alle stations



Figuur 90: Relatief jaarverloop van de hoofcomponenten, per dag uitgemiddeld over alle stations



Figuur 91: Relatief aandeel van de hoofdcomponenten in functie van de PM₁₀ concentratie

2.3.6 Elementen

In onderstaande tabellen en figuur worden de gegevens voor de met XRF bepaalde elementen weergegeven.

Tabel 23: Gemiddelden van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m³

Gem. (ng/m ³)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Houtem	100	340	40	1790	1400	187	250	2,8	10,6	1,6	6,9	286	3,8	4,6	37	0,7	12
Zelzate	178	724	108	2230	1430	310	638	6,5	11,1	2,9	12,1	1240	4,7	13,5	50	1,1	32
Mechelen	195	655	46	2160	846	246	401	5,6	6,3	3,7	8,3	674	3,5	15,8	66	1,2	19
Borgerhout	215	828	40	2250	1110	249	613	6,5	9,6	4,5	10,5	1040	4,6	24,6	72	17,5	27
Aarschot	143	527	40	2060	751	218	317	4,1	4,7	3,4	7,2	495	2,6	10,7	74	1,2	16
Hasselt	154	547	36	2010	726	211	346	4,3	3,5	5,0	8,3	618	2,5	16,1	101	0,9	17
Alle stations	164	603	52	2080	1050	237	427	5,0	7,6	3,5	8,9	725	3,6	14,2	67	3,8	21

Tabel 24: Medianen van de bepaalde elementen voor alle stations in ng/m³

Gem. (ng/m ³)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Houtem	57	211	36	1460	840	164	177	1,7	5,8	0,9	4,5	191	2,4	3,1	24	0,00	8
Zelzate	117	538	70	1820	831	218	473	4,3	8,2	2,2	8,7	661	4,0	11,2	43	0,00	19
Mechelen	121	398	36	1820	229	215	293	3,9	5,7	2,7	7,4	599	3,0	14,4	50	0,00	15
Borgerhout	128	530	37	1870	333	217	454	5,0	6,7	3,7	8,7	851	3,7	22,6	55	0,46	23
Aarschot	75	272	35	1600	212	187	263	2,5	3,3	2,4	6,2	442	2,2	9,4	47	0,00	14
Hasselt	84	339	34	1620	262	184	275	3,4	2,6	3,3	6,3	590	1,9	14,1	61	0,00	14
Alle stations	97	380	39	1690	406	197	312	3,5	5,3	2,6	6,7	558	3,0	11,6	45	0,00	14

* de waarde 0.00 geeft aan dat de gevonden concentratie beneden de detectielimiet was

Dat de locatie in vergelijking met de 2 in massa belangrijkste componenten (SAI en OM) vaak een veel grotere rol speelt dan het weer (dag tot dag variatie) blijkt uit de tabel met de F-waarden voor de elementen. Enkel voor de bodemelementen Al en Si en Cl (zeezout) en S (sulfaat) blijkt de dag tot dag variatie belangrijker dan het verschil in locatie. Omwille van deze reden wordt de bespreking beperkt tot het vergelijken van de gemiddelde verschillen per locatie.

Tabel 25: F-waarden voor de parameters 'datum' en 'locatie' berekend voor de elementen

F-waarde	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Datum	27	25	2	41	35	5	4	10	7	6	4	2	6	8	4	1	2
Locatie	17	21	21	7	25	8	14	16	20	17	8	14	14	80	6	7	8

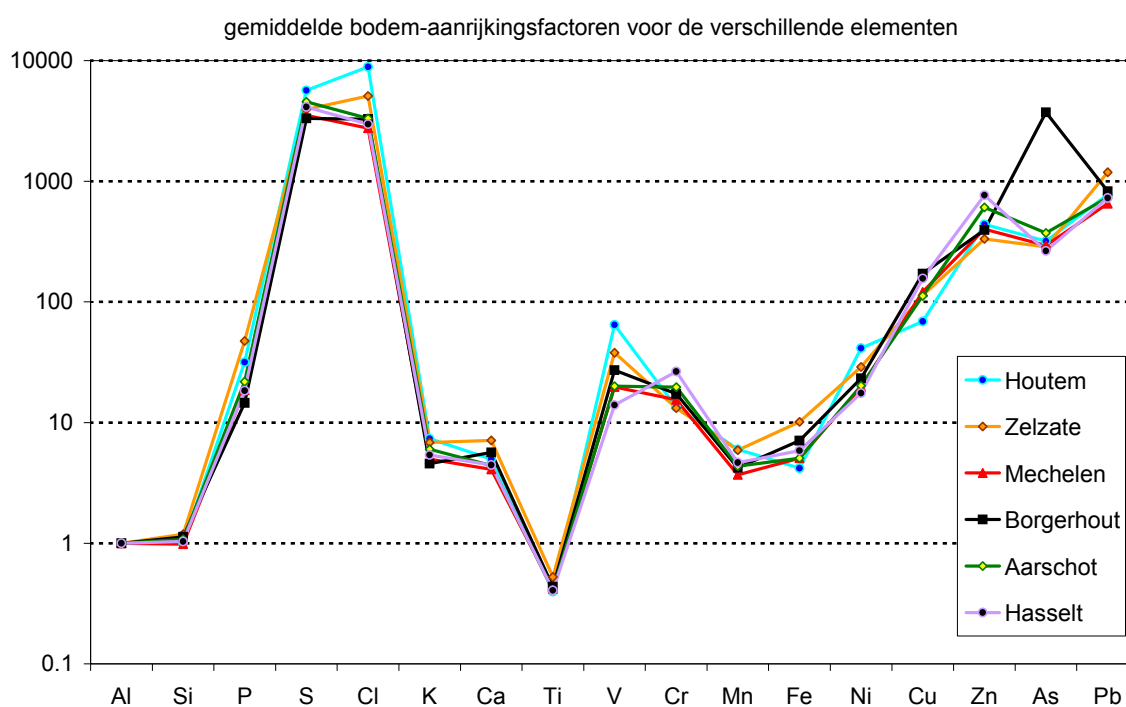
• bodemaanrijksfactoren en relatieve verschillen

Bij het berekenen van bodemaanrijksfactoren voor de verschillende elementen wordt op basis van de uit de literatuur gekende samenstelling van bodemstof³⁴ berekend wat de relatieve aanrijking is t.o.v. een element dat vrijwel uitsluitend aan bodemstof is toe te wijzen. Een aanrijksfactor van 1 wil dus zeggen dat het element in dezelfde verhouding t.o.v. het referentie-element aanwezig is als beschreven in de literatuur en dus grotendeels aan bodemstof toe te schrijven is. Hoe meer de factor afwijkt van 1 hoe belangrijker andere bronnen zijn. Omdat verschillende literatuurbronnen soms een ietwat andere samenstelling rapporteren en de lokale samenstelling van het bodemstof enigszins (maar niet veel) kan verschillen is vooral de grootteorde van belang om in te schatten in welke mate een element al dan niet uitsluitend aan bodemstof is toe te schrijven. Om deze reden kan het ook zijn dat een factor zelfs lager dan 1 is. De factoren werden berekend t.o.v. Al en Si en waren in zeer goede overeenstemming wat een bijkomende indicatie is dat deze twee elementen vrijwel uitsluitend aan bodemstof zijn toe te wijzen. De factoren worden enkel weergegeven t.o.v. Al.

³⁴Taylor S.R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28, 1273-1285.

Tabel 26: Gemiddelde bodemaanrijdingsfactoren voor de verschillende elementen (t.o.v. aluminium)

Gem. (ng/m ³)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Houtem	1	1,00	32	5670	8900	7,4	5,0	0,40	65	13	6,0	4,2	41	69	439	319	778
Zelzate	1	1,19	47	3950	5100	6,9	7,1	0,52	38	13	5,9	10,1	29	113	332	285	1190
Mechelen	1	0,98	19	3520	2750	5,0	4,1	0,42	20	15	3,7	5,1	20	121	401	294	653
Borgerhout	1	1,13	15	3320	3270	4,6	5,7	0,44	27	17	4,2	7,1	23	171	395	3730	827
Aarschot	1	1,08	22	4560	3330	6,0	4,4	0,41	20	20	4,3	5,1	20	112	608	372	734
Hasselt	1	1,04	18	4120	2980	5,4	4,4	0,41	14	27	4,7	5,9	18	157	767	265	727
Alle stations	1	1,08	25	4020	4030	5,7	5,2	0,44	28	18	4,7	6,5	24	130	479	1050	824

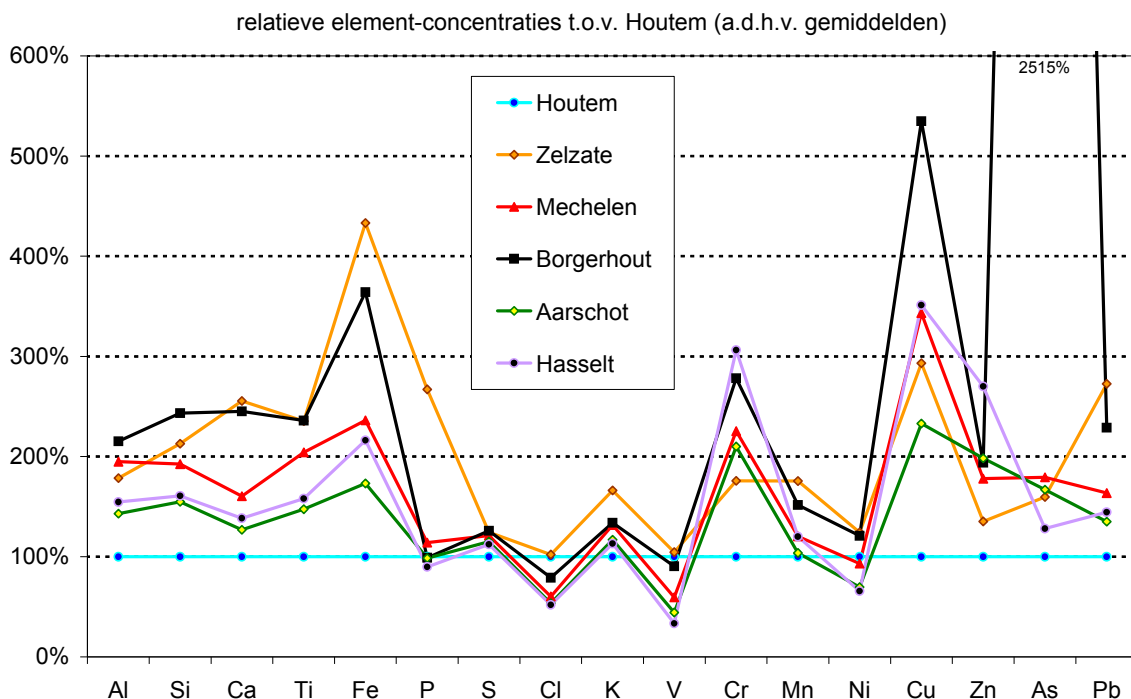


Figuur 92: Gemiddelde bodemaanrijdingsfactoren voor de verschillende elementen (t.o.v. aluminium)

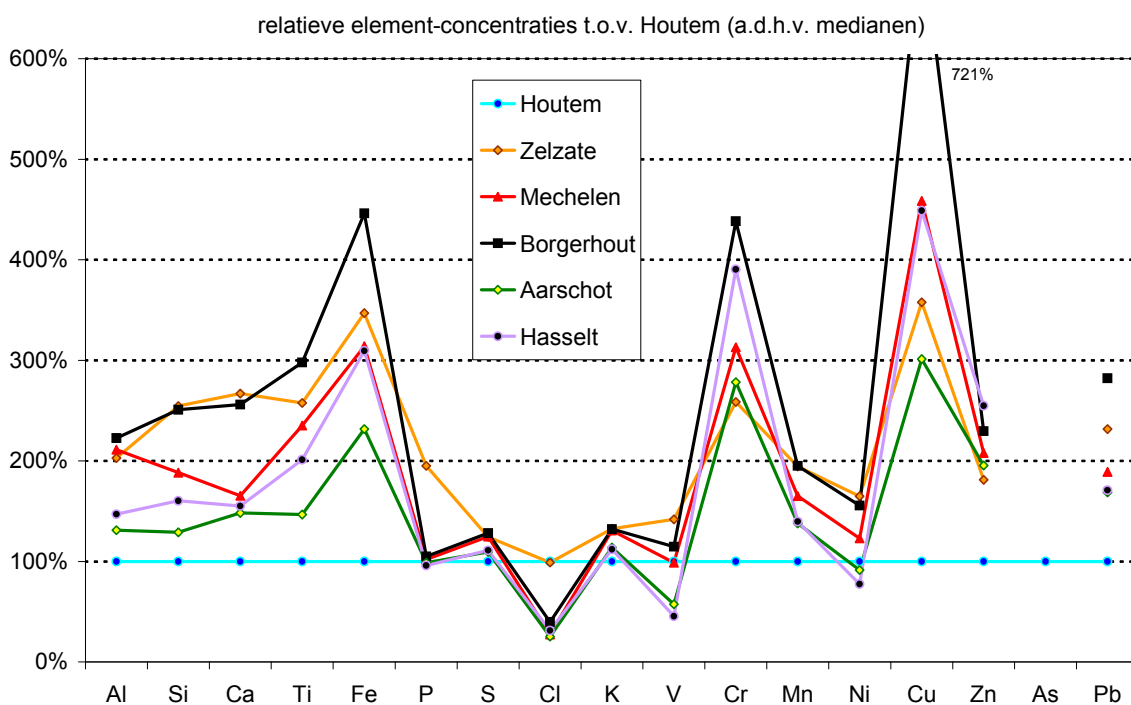
Figuur 92 geeft een vrij goed algemeen beeld voor de verschillende elementen. Men kan ondermeer stellen dat bodemstof:

- veruit de belangrijkste bron is voor Al, Si en Ti
- een significante bron is voor K, Ca Mn en Fe, maar andere bronnen vallen niet uit te sluiten
- van weinig of geen belang is voor P, S, Cl, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As en Pb

Om een beter beeld te krijgen van de verschillen tussen de stations werden voor de gemiddelden en de medianen de relatieve verschillen t.o.v. de concentraties in Houtem berekend (Figuur 93 en Figuur 94).



Figuur 93: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (a.d.h.v. gemiddelden)



Figuur 94: Relatieve elementconcentraties t.o.v. Houtem (a.d.h.v. medianen)

Voor As zijn geen gegevens aangezien de mediaanconcentratie in Houtem beneden de detectielimiet was.

De bovenstaande grafieken laten toe om vrij eenvoudig regionale verschillen vast te stellen. Voorzichtigheid bij de interpretatie is echter aangewezen want voor bepaalde elementen (en dan vooral As) is de verdeling van de meetwaarden verre van 'normaal' (=Gaussiaans) en hebben de gemiddelden slechts een beperkte waarde. Daarnaast dient men er zich ook van bewust te zijn dat het jaargemiddelde berekend werd op slechts 61 (weliswaar gelijk verspreide) dagen.

Bodemelementen (Al, Si, Ca, Ti, Fe): Voor de bodemelementen kan min of meer de volgende trend worden waargenomen: Houtem < Aarschot en Hasselt < Mechelen < Zelzate en Borgerhout. De

gemiddelde relatieve verschillen zijn voor Al, Si, Ca en Ti vrij gelijkaardig, wat wijst op een bron met een vrij constante samenstelling (=vaste verhouding tussen de elementen) en dus een duidelijke indicatie is dat deze elementen vooral voorkomen in bodemstof. Het feit dat Fe beduidend meer dan de andere bodemelementen is aangereikt in Zelzate, Borgerhout en Hasselt wijst op een andere belangrijke bron op die locaties. Wanneer men de Fe-concentraties op deze locaties vergelijkt met de andere elementen, zou men kunnen afleiden dat ruw geschat de helft van het Fe van 'klassiek' bodemstof afkomstig is en de andere helft van een ander soort (industrieel?) mineraal stof.

De kans is dus reëel dat de bodembijdrage hierdoor ietwat overschat is op de betrokken locaties, indien men er van uitgaat dat de helft van het Fe niet van bodemstof afkomstig is, zou de berekende hoeveelheid bodemstof er met ca. 20% dalen.

Fosfor (P): De concentraties zijn sterk vergelijkbaar op 5 van de 6 meetplaatsen. In Zelzate is de gemiddelde concentratie (108 ng/m³) echter meer dan dubbel zo hoog dan op de andere locaties wat duidelijk wijst op een lokale bron.

Zwavel (S): De concentraties zijn sterk vergelijkbaar op alle meetplaatsen en zijn een bijkomende indicatie van het regionale karakter en het vrijwel uitsluitend voorkomen van S als sulfaat.

Chloor (Cl): De dalende trend naarmate de stations verder van de zee verwijderd zijn is niet verwonderlijk aangezien chloor vrijwel uitsluitend voorkomt als chloride in zeezout.

Kalium (K): De verschillen tussen de stations zijn relatief klein, enkel in Zelzate trekken enkele dagen met hoge concentraties het gemiddelde (310 ng/m³) boven dat van de andere stations uit.

Vanadium (V): De hoogste gemiddelde concentraties worden gemeten in Zelzate (11,1 ng/m³) en (enigszins verrassend) Houtem (10,6 ng/m³). De gemiddelden zijn er ca. 3 keer hoger dan in Hasselt. De sterke correlatie met Ni (zie volgende hoofdstuk) is een indicatie voor een petrochemische bron.

Chroom (Cr): De hoogste gemiddelde concentraties worden gemeten in Hasselt (5,0 ng/m³) en Borgerhout (4,5 ng/m³) en zijn ca. 3 keer hoger dan in Houtem. De relatief lage concentratie (in vergelijking met bv. Fe en Pb) in Zelzate (2,9 ng/m³) is opvallend en toont aan dat dit element door een specifieke industrie wordt uitgestoten, die niet aanwezig is in Zelzate, maar wel in de buurt van Hasselt en Borgerhout.

Mangaan (Mn): Tussen de gemiddelde Mn concentraties zit vrij weinig verschil. De hoogste waarden worden gemeten in Zelzate (12,1 ng/m³) en Borgerhout (10,5 ng/m³) en zijn respectievelijk 70% en 50% hoger dan in Houtem. Deze waarden zijn meer dan een grootteorde lager dan de WGO-richtwaarde van 150 ng/m³.

Nikkel (Ni): Het patroon van Ni vertoont gelijkenissen met dat van V (beide tracers voor olieverbranding). In tegenstelling tot de meeste andere metalen bevinden de gemiddelde concentraties van Houtem (3,8 ng/m³) zich hier in de middenmoot. De hoogste gemiddelde waarden worden gemeten in Zelzate (4,7 ng/m³) en Borgerhout (4,6 ng/m³) en zijn bijna dubbel zo hoog dan in Aarschot (2,6 ng/m³) en Hasselt (2,5 ng/m³). De waarden liggen wel ruim beneden de EU-streefwaarde voor 2012 van 20 ng/m³ als jaargemiddelde.

Koper (Cu): Voor Cu worden er vrij grote verschillen vastgesteld tussen de stations. De gemiddelde concentratie in Borgerhout (24,6 ng/m³) is maar liefst 5 keer hoger dan in Houtem (4,6 ng/m³). Dit is hoogstwaarschijnlijk voor een groot deel te wijten aan de bijdrage van het wegverkeer (slijtage van remschijven).

Zink (Zn): De gemiddelde concentratie in Hasselt (101 ng/m³) is bijna 3 keer hoger dan in Houtem (37 ng/m³). Ook hier is de relatief lage concentratie in Zelzate (50 ng/m³) in vergelijking met Fe en Pb opvallend en toont het ook aan dat het door een specifieke industrie (waarschijnlijk dezelfde als voor Cr) wordt uitgestoten, die blijkbaar niet in Zelzate aanwezig is, maar wel in de buurt van Hasselt.

Arseen (As): Voor vele filters bevonden de concentraties zich beneden de detectielimiet. Desondanks is er niet zo heel veel verschil in de gemiddelde waarden, op Borgerhout na. De verschillende zeer hoge pieken daar leiden tot een (zeer) hoog gemiddelde (17,5 ng/m³) dat een 3-voud is van de

EU-streefwaarde van 6 ng/m^3 voor 2012. Gezien het sporadische karakter van de pieken in Borgerhout dient dit gemiddelde echter met de nodige terughoudendheid beschouwd te worden omdat het slechts gebaseerd is op 61 dagen (en niet 365). Daarnaast kan er ook nogmaals gewezen worden op de meetonzekerheid bij de bepaling van As met XRF.

Noot: in het meetnet zware metalen van VMM wordt voor 2007 een jaargemiddelde concentratie van $3,3 \text{ ng/m}^3$ gevonden voor het station in Borgerhout.

Lood (Pb) Voor Pb worden de hoogste concentraties gemeten in Zelzate (32 ng/m^3) en Borgerhout (27 ng/m^3), ze zijn er meer dan dubbel zo hoog dan in Houtem (12 ng/m^3) maar wel ver onder de huidige EU-grenswaarde van 500 ng/m^3 als jaargemiddelde.

3 Gevorderde statistische analyse

3.1 Correlatie-analyse, scatterplots en histogrammen

3.1.1 Algemeen

De correlatie coëfficiënt (Pearson r) geeft aan in welke mate er een 'lineair' verband is tussen 2 variabelen en varieert van +1 (sterk positief lineair verband), over 0 (geen lineair verband) tot -1 (sterk negatief lineair verband). Deze waarde kan gezien worden als een eerste indicatie voor het samen fluctueren van 2 variabelen en is vaak een indicatie voor dezelfde bron, simultane vorming, of een vergelijkbare beïnvloeding door atmosferische omstandigheden (bv. menglaaghoogte).

Bij de interpretatie van de waarden dient er op twee zaken gewezen te worden:

- een waarde dicht bij 0 impliceert niet dat er geen verband is (er kan bv. een exponentieel verband zijn, of er kunnen 2 verschillende relaties aanwezig zijn)
- een waarde dicht bij 1 of -1 impliceert niet noodzakelijk dat er een duidelijk lineair verband is over de volledige concentratierange, zo kan een datapunt met een 'toevallig' hoge waarde voor beide parameters leiden tot een hoge r -waarde, terwijl er voor de rest van de dataset geen verband is

In het kader van de laatste opmerking werden bij het berekenen van de correlaties tussen de variabelen 7 cases met extreme waarden voor een of meerdere variabelen geweerd omdat ze de analyse teveel beïnvloeden. Deze cases zijn weergegeven in Tabel 27 en stelden telkens een zeer uitzonderlijke meting of meetwaarde voor.

Tabel 27: Overzicht van geweerde cases bij de statistische analyse

Case nr.	Locatie	Datum	Opmerking
68	Zelzate	22 okt 06	extreme waarden voor Fe, K en Pb
72	Zelzate	15 nov 06	extreme waarden voor Fe, K en Pb
77	Zelzate	15 dec 06	extreme waarden voor Fe
102	Zelzate	14 mei 07	extreme waarden voor Fe, K en Pb
193	Borgerhout	9 nov 06	extreme waarden voor Ni, Cu, Zn en Pb
243	Borgerhout	5 sep 07	extreme waarde voor Ca
352	Hasselt	19 jun 07	extreme waarde voor Zn

Om de sterkte van de correlatie tussen twee variabelen uit te drukken gebruikt men vaak ook r^2 , de determinatiecoëfficiënt, een waarde die steeds gelegen is tussen 0 en 1.

De correlatie coëfficiënten (Pearson r) voor de 'volledige dataset' (min extreme waarden) zijn weergegeven in Tabel 28 (correlaties die significant zijn op het 99,999% niveau worden door de software in het rood gezet, r -waarden groter dan 0,7 werden manueel geel gemarkeerd). De meeste correlaties kunnen vrij eenvoudig verklaard worden omdat de betrokken elementen typische componenten van, of tracers voor, een bepaalde fractie fijn stof vormen, bijvoorbeeld:

- secundaire anorganische ionen: NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+
- zeezout: Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}
- bodemstof: Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn
- primaire verkeersemmissies: EC en Cu
- olieverbranding: V en Ni

In de volgende punten worden enkele interessante relaties tussen variabelen besproken aan de hand van de scatterplots en histogrammen van de ratio's van twee variabelen. Deze twee manieren om data voor te stellen leiden vaak tot betere inzichten in de relatie tussen variabelen. In het

daaropvolgende deel van dit hoofdstuk volgt een meer uitgebreid onderzoek aan de hand van factoranalyse.

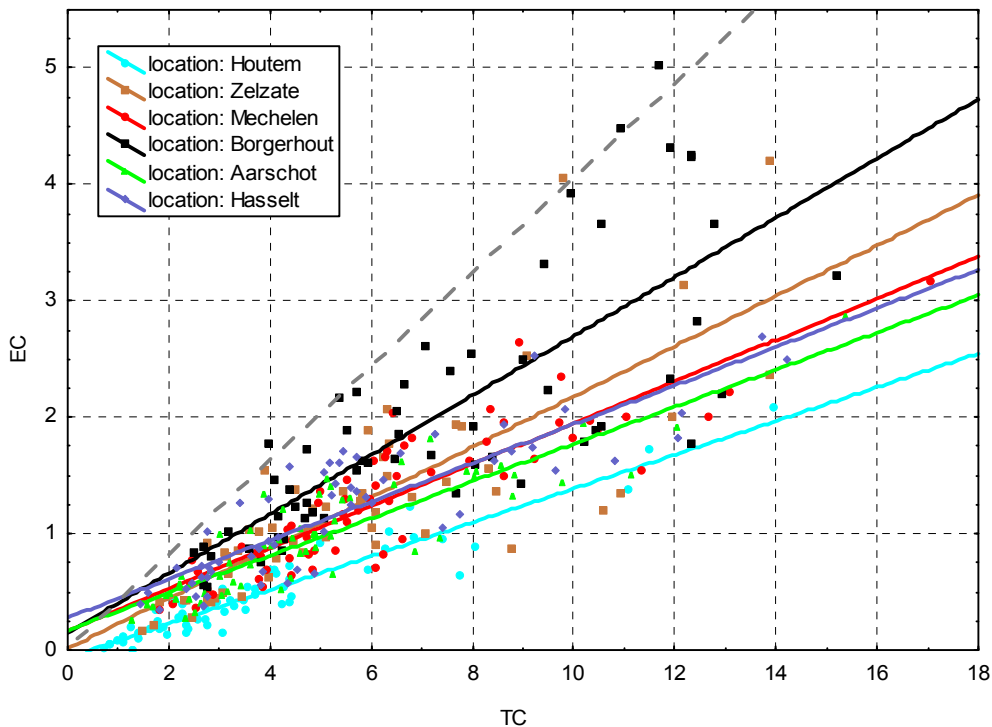
Tabel 28: Correlatiecoëfficiënten voor de volledige dataset³⁵

Variable	Correlations (main file sta)																										
	OC	EC	NO3	Cl (C)	SO4	Na (C)	NH4	K (C)	Mg (C)	Ca (C)	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
OC	0.71	0.59	-0.35	0.63	-0.35	0.66	0.71	-0.16	0.59	0.57	0.60	0.10	0.61	-0.37	0.80	0.47	0.64	0.27	0.62	0.64	0.51	0.47	0.72	0.50	0.12	0.70	
EC	0.71	0.29	-0.29	0.25	-0.30	0.32	0.33	-0.15	0.38	0.32	0.36	0.04	0.25	-0.17	0.47	0.42	0.41	0.12	0.56	0.51	0.70	0.33	0.89	0.47	0.16	0.57	
NO3	0.59	0.29	-0.14	0.70	-0.07	0.92	0.90	0.04	0.62	0.40	0.45	0.11	0.62	-0.17	0.48	0.34	0.43	0.66	0.29	0.43	0.40	0.70	0.35	0.27	0.04	0.45	
Cl (C)	-0.35	-0.29	-0.14	0.70	-0.07	0.88	-0.19	0.87	0.10	-0.28	-0.30	-0.04	-0.32	0.88	-0.14	-0.17	-0.23	-0.00	-0.34	-0.25	-0.22	-0.11	-0.31	-0.27	0.01	-0.18	
SO4	0.63	0.25	0.70	0.70	-0.27	0.88	-0.25	0.85	0.88	-0.16	0.42	0.46	0.19	0.96	-0.28	0.51	0.29	0.46	0.42	0.37	0.45	0.39	0.45	0.35	0.29	0.09	0.47
Na (C)	-0.35	-0.30	-0.07	0.88	-0.25	0.85	-0.16	0.85	0.23	0.16	0.16	-0.12	-0.30	0.86	-0.11	-0.10	-0.16	-0.16	-0.34	-0.24	-0.23	-0.07	-0.32	-0.31	-0.31	-0.02	-0.23
NH4	0.66	0.32	0.92	0.92	-0.19	0.85	0.96	0.96	-0.03	0.57	0.38	0.41	0.14	0.79	-0.21	0.49	0.28	0.42	0.59	0.33	0.44	0.39	0.65	0.37	0.30	0.08	0.50
K (C)	0.71	0.33	0.90	0.88	-0.21	0.88	0.96	0.96	-0.05	0.55	0.40	0.16	0.83	0.84	0.03	0.58	0.30	0.47	0.57	0.34	0.48	0.44	0.65	0.39	0.32	0.07	0.55
Mg (C)	-0.16	-0.15	0.04	0.87	-0.16	0.85	0.96	0.96	0.35	0.62	0.64	0.08	0.23	0.84	0.03	0.69	0.62	0.36	0.39	0.58	0.55	0.44	0.65	0.40	0.26	0.01	0.48
Ca (C)	0.59	0.38	0.62	0.10	0.47	0.23	0.57	0.55	0.35	0.62	0.62	0.08	0.39	0.06	0.69	0.62	0.63	0.36	0.39	0.42	0.61	0.59	0.55	0.41	0.24	0.01	0.48
Al	0.57	0.32	0.40	-0.28	0.42	-0.16	0.36	0.40	-0.12	0.62	0.62	0.08	0.39	-0.28	0.75	0.70	0.81	0.20	0.45	0.61	0.59	0.30	0.41	0.24	0.00	0.39	
Si	0.60	0.36	0.45	-0.30	0.46	-0.17	0.41	0.45	-0.13	0.64	0.98	0.08	0.43	-0.30	0.75	0.74	0.83	0.25	0.45	0.62	0.62	0.34	0.44	0.24	0.01	0.40	
P	0.10	0.04	0.11	-0.04	0.19	-0.12	0.14	0.16	-0.07	-0.00	-0.01	0.08	0.18	-0.04	0.18	0.08	0.11	0.16	0.00	0.10	0.10	0.02	0.02	-0.00	-0.01	0.10	
S	0.61	0.25	0.62	-0.32	0.96	-0.30	0.79	0.83	-0.23	0.37	0.39	0.43	0.37	-0.33	0.51	0.27	0.42	0.38	0.33	0.42	0.37	0.46	0.33	0.29	0.08	0.44	
Cl	-0.37	-0.31	-0.17	0.98	-0.28	0.86	-0.21	-0.22	0.84	0.06	-0.28	-0.30	-0.04	-0.33	0.51	0.27	0.42	0.38	0.33	0.42	0.37	0.46	0.33	0.29	0.08	0.44	
K	0.80	0.47	0.48	-0.14	0.51	-0.11	0.49	0.58	0.03	0.69	0.75	0.75	0.08	0.51	-0.14	0.62	0.62	0.19	0.50	0.69	0.68	0.35	0.51	0.40	0.03	0.68	
Ca	0.47	0.42	0.34	-0.17	0.29	-0.10	0.28	0.30	-0.05	0.62	0.70	0.74	0.36	0.27	-0.19	0.62	0.68	0.23	0.39	0.64	0.69	0.33	0.45	0.26	0.01	0.42	
Ti	0.64	0.41	0.43	-0.23	0.46	-0.16	0.42	0.47	-0.08	0.63	0.81	0.83	0.11	0.42	-0.24	0.77	0.68	0.26	0.45	0.68	0.70	0.38	0.48	0.26	0.02	0.55	
V	0.27	0.12	0.66	-0.00	0.42	0.07	0.59	0.57	0.09	0.36	0.20	0.25	0.16	0.38	-0.01	0.19	0.23	0.26	0.01	0.32	0.26	0.31	0.63	0.68	0.03	0.49	
Cr	0.62	0.56	0.29	-0.34	0.37	-0.34	0.33	0.34	-0.19	0.39	0.45	0.45	0.00	0.33	-0.34	0.50	0.39	0.45	0.01	0.62	0.56	0.31	0.63	0.68	0.03	0.49	
Mn	0.64	0.51	0.43	-0.25	0.43	-0.24	0.44	0.48	-0.10	0.58	0.61	0.62	0.10	0.42	-0.25	0.69	0.64	0.69	0.32	0.62	0.76	0.49	0.55	0.60	0.02	0.63	
Fe	0.65	0.70	0.40	-0.22	0.39	-0.23	0.39	0.44	-0.11	0.55	0.60	0.62	0.08	0.37	-0.24	0.68	0.69	0.70	0.26	0.56	0.76	0.45	0.74	0.47	0.11	0.71	
Ni	0.47	0.33	0.70	-0.11	0.50	-0.07	0.65	0.65	0.02	0.44	0.30	0.34	0.16	0.46	-0.12	0.35	0.33	0.38	0.31	0.49	0.45	0.39	0.39	0.22	0.10	0.41	
Cu	0.72	0.89	0.35	-0.31	0.35	-0.32	0.37	0.39	-0.18	0.40	0.41	0.44	0.02	0.33	-0.34	0.51	0.45	0.48	0.14	0.63	0.55	0.74	0.50	0.18	0.59	0.53	
Zn	0.50	0.47	0.27	-0.27	0.29	-0.31	0.30	0.32	-0.18	0.26	0.24	0.24	-0.00	0.29	-0.27	0.40	0.26	0.26	0.01	0.68	0.60	0.47	0.22	0.50	0.18	0.53	
As	0.12	0.16	0.04	0.01	0.09	-0.02	0.08	0.07	-0.01	0.01	0.00	0.01	-0.01	0.08	0.02	0.03	0.01	0.02	0.10	0.03	0.02	0.11	0.10	0.18	-0.00	0.28	
Pb	0.70	0.57	0.45	-0.18	0.47	-0.23	0.50	0.55	-0.07	0.48	0.39	0.40	0.10	0.44	-0.19	0.68	0.42	0.55	0.23	0.49	0.63	0.71	0.41	0.59	0.53	0.28	

³⁵ Omdat de software geen sub- en superscript ondersteunt worden de ionen die ook als element kunnen voorkomen gevolgd door de afkorting (IC).

3.1.2 Elementaire koolstof (EC) vs. totaal koolstof (TC)

Hoewel het misschien logischer lijkt om EC vs. OC te bespreken wordt hier de scatterplot gegeven voor EC vs. TC omdat dit meer gebruikelijk is in wetenschappelijke middens.



Figuur 95: Scatterplot voor EC vs. TC (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$), in functie van de locatie (grijze stippellijn = \pm bovengrens EC/TC)

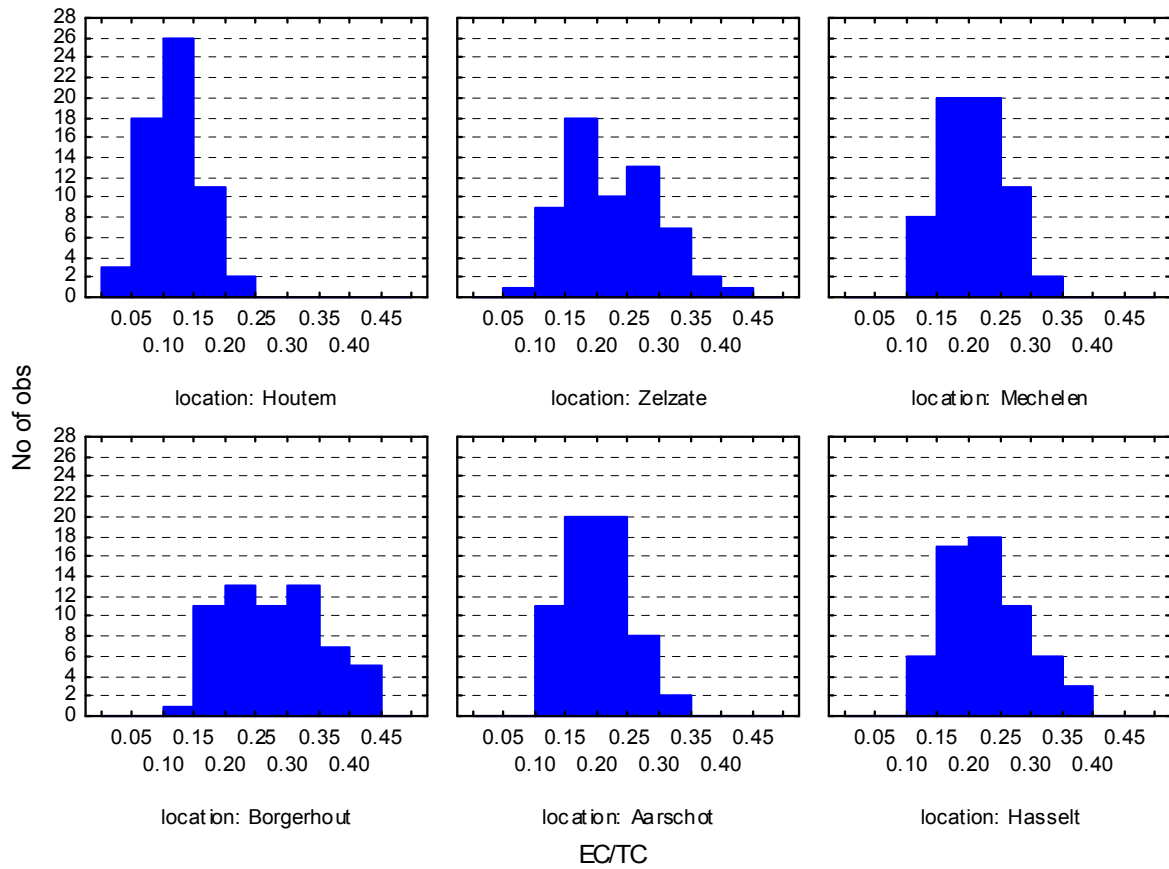
Houtem	$r^2 = 0,91$;	$\text{EC} = -0,06 + 0,15 \cdot \text{TC}$
Zelzate	$r^2 = 0,64$;	$\text{EC} = 0,01 + 0,22 \cdot \text{TC}$
Mechelen	$r^2 = 0,77$;	$\text{EC} = 0,17 + 0,18 \cdot \text{TC}$
Borgerhout	$r^2 = 0,62$;	$\text{EC} = 0,15 + 0,26 \cdot \text{TC}$
Aarschot	$r^2 = 0,79$;	$\text{EC} = 0,17 + 0,16 \cdot \text{TC}$
Hasselt	$r^2 = 0,76$;	$\text{EC} = 0,28 + 0,17 \cdot \text{TC}$

Figuur 95 en de bijhorende regressielijnen³⁶ laten een duidelijk verschil zien per locatie wat betreft de relatie tussen elementaire en totale koolstof. Voor Houtem wordt doorgaans de laagste EC/TC ratio en de sterkste correlatie gevonden, terwijl voor Borgerhout net het omgekeerde wordt vastgesteld. Dit is een bijkomende indicatie dat lokale EC bronnen (dieselroet) een veel belangrijker rol spelen in het stedelijke Borgerhout.

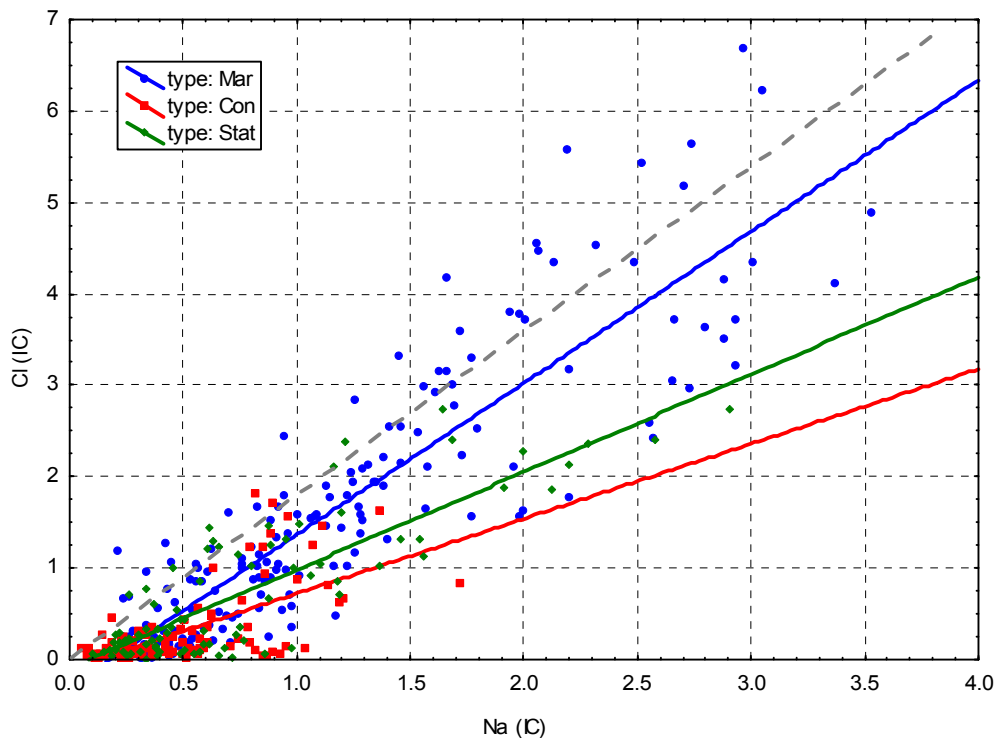
Qua absolute hoeveelheid EC bleek eerder in dit rapport al dat Borgerhout duidelijk hoger, en Houtem duidelijk lager scoort dan al de rest. De goede correlatie tussen EC en TC in Houtem, zou een indicatie kunnen zijn van eenzelfde bron van (primaire) elementaire en (primaire) organische koolstof, maar is vermoedelijk eerder te wijten aan de simultane fluctuaties van een regionale achtergrond van (primaire en secundaire) koolstof ten gevolge van meteo-omstandigheden (bv. menglaaghoogte). De minder goede correlaties in Borgerhout en Zelzate wijzen dan weer op één of meerdere lokale bronnen van EC (en OC) bovenop de regionale achtergrond, iets wat ook blijkt uit de histogrammen van de EC/TC ratio's in Figuur 96. De geobserveerde bovengrens voor de EC/TC ratio (zie ook grijze stippellijn in Figuur 95) ligt rond 0,4 en is typisch voor de emissies van EC (en OC) bij verbranding van fossiele brandstoffen (verkeer, gebouwenverwarming,...). Naarmate EC in belang afneemt (verder van de verbrandingsbronnen van fossiele brandstoffen) of OC in belang toeneemt (bv. door verhoogde

³⁶ De door Statistica gebruikte fit is berekend aan de hand van 'gewone' lineaire regressie (waarbij de fouten in de y-richting geminimaliseerd worden). In theorie zou orthogonale regressie (waarbij de fouten in zowel x- als y-richting geminimaliseerd worden) juist zijn, maar in de praktijk is er doorgaans weinig verschil en zal het de interpretatie nauwelijks beïnvloeden.

bijdrage van primair biogeen aërosol of door vorming van secundair organisch aërosol) zal men dus een daling van de EC/TC verhouding waarnemen.



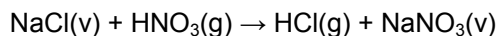
Figuur 96: Histogrammen voor de EC/TC ratio's in functie van de locatie

3.1.3 Cl⁻ vs. Na⁺

Figuur 97: Scatterplot voor Cl⁻ vs. Na⁺ (in µg/m³) voor de volledige dataset, in functie van het weertype (grijze stippellijn = Cl/Na ratio in zeewater = 1,8)

Maritiem	$r^2 = 0,78;$	$Cl^- = -0,29 + 1,66 * Na^+$
Continental	$r^2 = 0,42;$	$Cl^- = -0,09 + 0,82 * Na^+$
Stationair	$r^2 = 0,71;$	$Cl^- = -0,09 + 1,07 * Na^+$

Figuur 97 laat een duidelijk verschil in Cl⁻/Na⁺ ratio zien naar gelang het weertype. Onder maritieme condities worden wordt een Cl/Na ratio gevonden die in de buurt ligt van de theoretische waarde voor zeewater (1,8) wat dus wijst op 'vers' zeezout. De lagere Cl⁻/Na⁺ ratio bij stationaire condities en aanvoer van continentale lucht zijn een indicatie voor het verlies van chloride door reactie met gasvorming HNO₃ met vorming van NaNO₃ en vluchtig zoutzuur (HCl).



Bij deze reactie kan men dus spreken van 'verouderd' zeezout, dat niet langer volledig van 100% natuurlijke oorsprong is (zie Hoofdstuk 4).

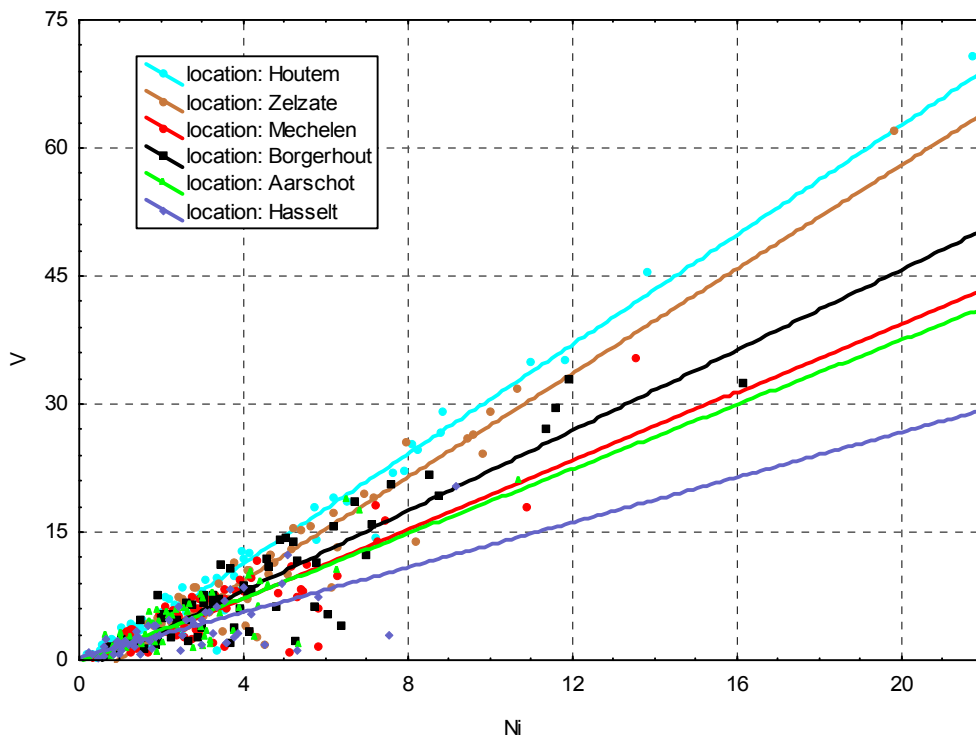
Wanneer de relatie tussen Cl⁻ en Na⁺ wordt berekend per locatie zien we dat Zelzate en Houtem het dichtst bij de theoretische waarde in zeewater zitten en dat de Cl/Na ratio daalt naarmate de locatie verder van de kust gelegen is. Dit is nogmaals een indicatie van de veroudering van zeezout naarmate het verder getransporteerd wordt.

Houtem	$r^2 = 0,80;$	$Cl^- = -0,28 + 1,60 * Na^+$
Zelzate	$r^2 = 0,80;$	$Cl^- = -0,36 + 1,81 * Na^+$
Mechelen	$r^2 = 0,78;$	$Cl^- = -0,30 + 1,46 * Na^+$
Borgerhout	$r^2 = 0,81;$	$Cl^- = -0,39 + 1,53 * Na^+$
Aarschot	$r^2 = 0,78;$	$Cl^- = -0,29 + 1,42 * Na^+$
Hasselt	$r^2 = 0,69;$	$Cl^- = -0,18 + 1,26 * Na^+$

3.1.4 V vs. Ni

Figuur 98 toont de relatie van V en Ni, twee tracers voor de verbranding van olie. Eerder werd al vastgesteld dat er voor V en in iets mindere mate voor Ni, opmerkelijk hoge waarden werden waargenomen in Houtem. De figuur toont nu ook dat de verhouding V/Ni in Houtem het hoogst is en dat de correlatie er ook het hoogst is. Dit laatste is een duidelijke aanwijzing dat Houtem zich het dichtst bij een gezamenlijk bron van V en Ni bevindt, vermoedelijk de haven van Duinkerke in Frankrijk.

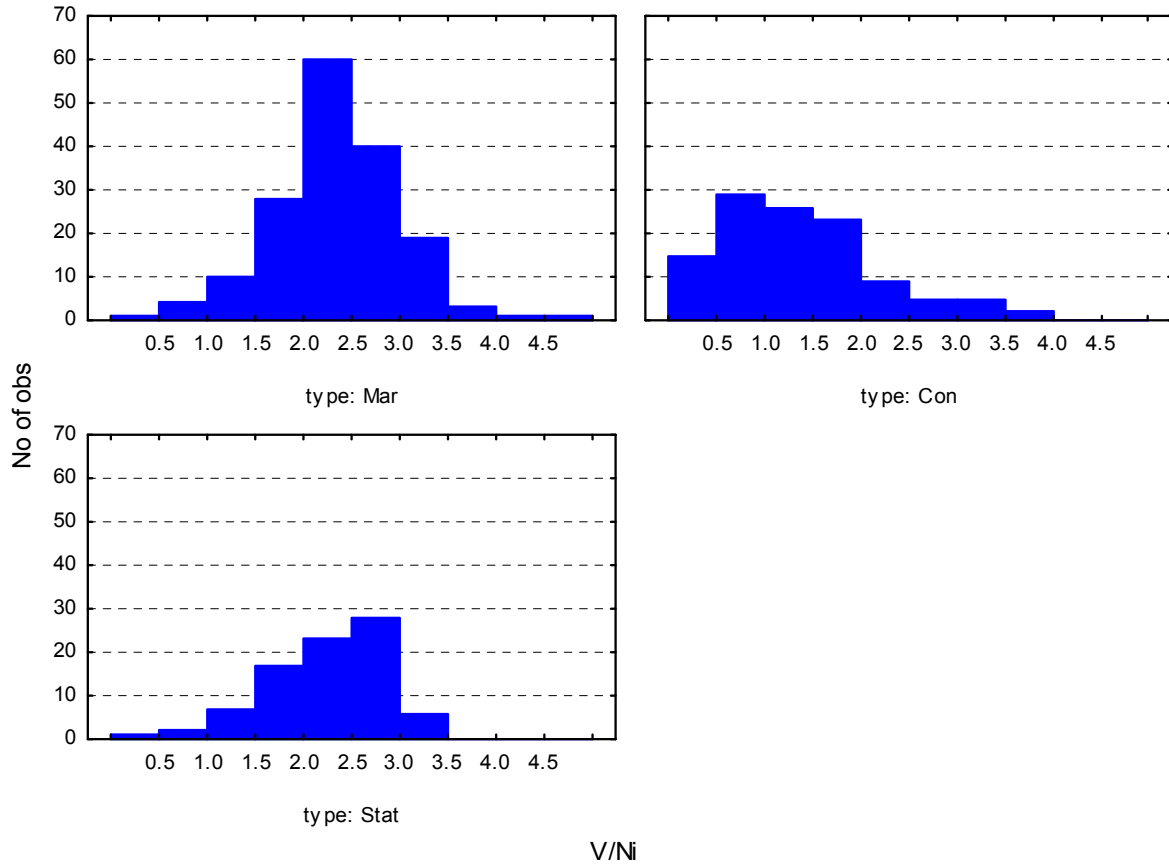
Houtem	$r^2 = 0,97;$	$V = -1,50 + 3,21 \cdot Ni$
Zelzate	$r^2 = 0,91;$	$V = -2,88 + 3,04 \cdot Ni$
Mechelen	$r^2 = 0,74;$	$V = -0,74 + 2,01 \cdot Ni$
Borgerhout	$r^2 = 0,82;$	$V = -1,32 + 2,35 \cdot Ni$
Aarschot	$r^2 = 0,68;$	$V = -0,27 + 1,89 \cdot Ni$
Hasselt	$r^2 = 0,50;$	$V = 0,33 + 1,32 \cdot Ni$



Figuur 98: Scatterplot voor V vs. Ni (in ng/m^3), in functie van de locatie

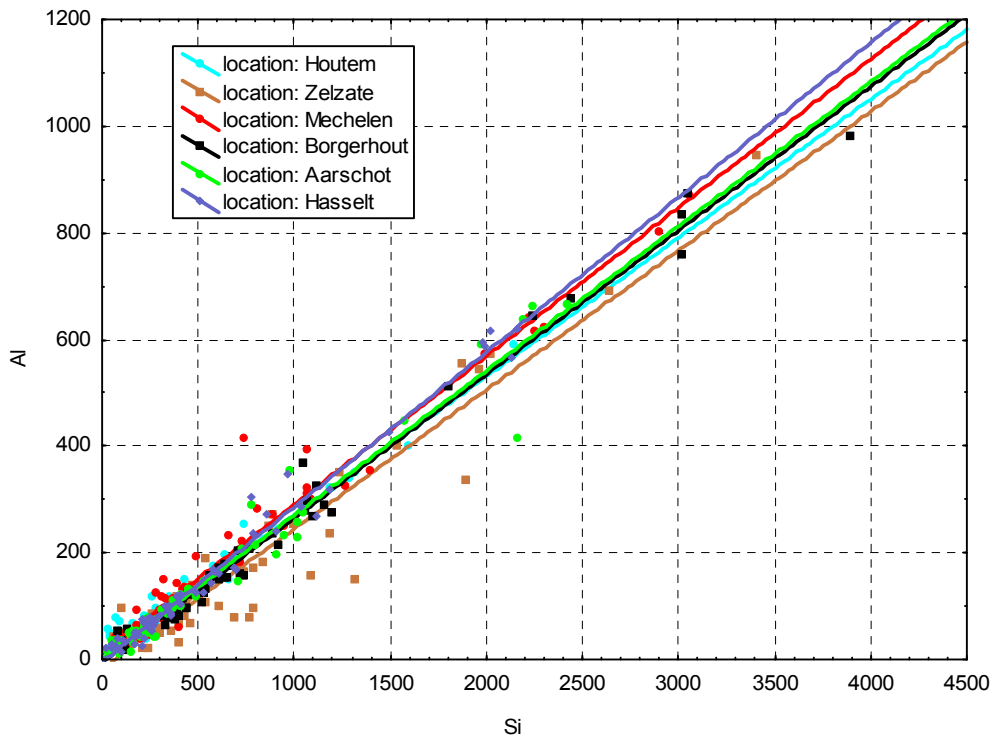
De histogrammen in Figuur 99 geven een bijkomend bewijs voor deze hypothese. Er is duidelijk te zien dat er bij wind uit westelijke richting (= maritiem) een zeer uniforme verdeling is van de V/Ni ratio (rond 2,5). Bij aanvoer van lucht uit oostelijke richting (= continentaal) verschuift de verdeling naar veel lagere waarden, door aanvoer van lucht met relatief minder V en meer Ni, mogelijk afkomstig van de (metaal)industrie in centraal Europa of het oosten van Vlaanderen.

Hoewel het er dus sterk op lijkt dat het effect van de petrochemische industrie in Duinkerke duidelijk te meten valt in Vlaanderen, is het wel belangrijk om er op te wijzen dit effect enkel in deze 2 parameters kan worden gezien.



Figuur 99: Histogrammen voor de V/Ni ratio's in functie van het meteo type (voor de volledige dataset)

3.1.5 Al vs. Si



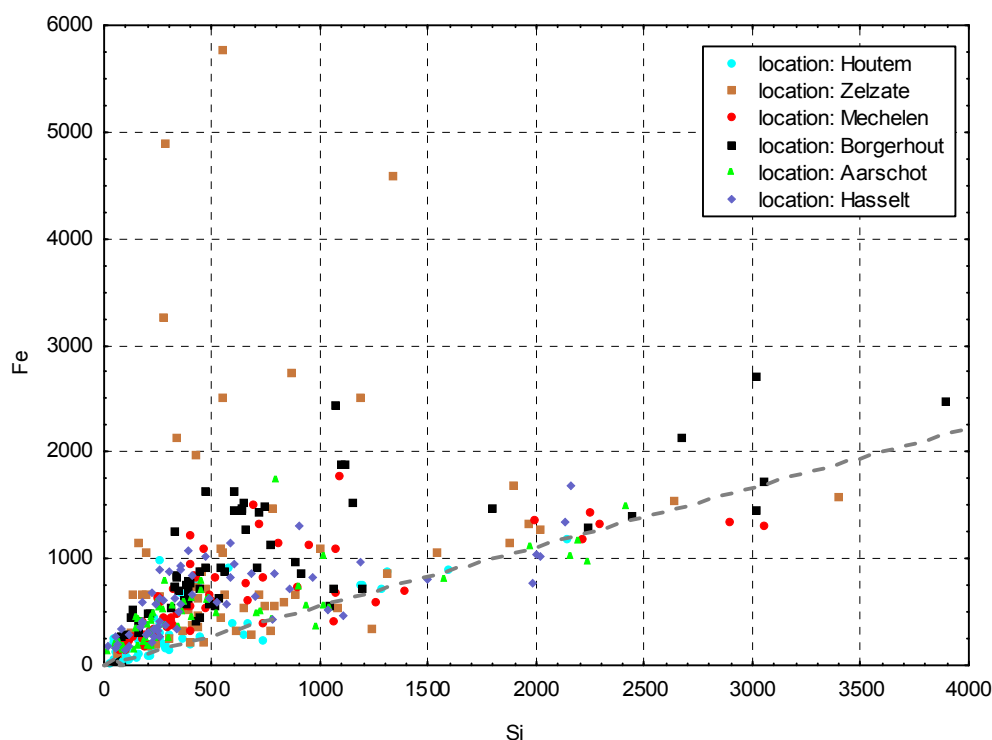
Figuur 100: Scatterplot voor Al vs. Si (in ng/m³), in functie van de locatie

De scatterplot in Figuur 100 toont een zeer sterk en op alle plaatsen vrijwel gelijk verband tussen de twee bodemelementen Al en Si. Dit is een sterke indicatie dat mineraal stof zeker de belangrijkste bron is voor beide elementen en dat ze vrijwel steeds in een zelfde verhouding voorkomen (waardoor het meten van één van de twee elementen voldoende is om de bijdrage van de betrokken mineralen in de totale bodemfractie te berekenen).

Houtem	$r^2 = 0.96;$	$Al = 11.4 + 0.26 \cdot Si$
Zelzate	$r^2 = 0.92;$	$Al = -16.0 + 0.26 \cdot Si$
Mechelen	$r^2 = 0.97;$	$Al = 12.3 + 0.28 \cdot Si$
Borgerhout	$r^2 = 0.99;$	$Al = -4.9 + 0.27 \cdot Si$
Aarschot	$r^2 = 0.96;$	$Al = 0.1 + 0.27 \cdot Si$
Hasselt	$r^2 = 0.98;$	$Al = -4.4 + 0.29 \cdot Si$

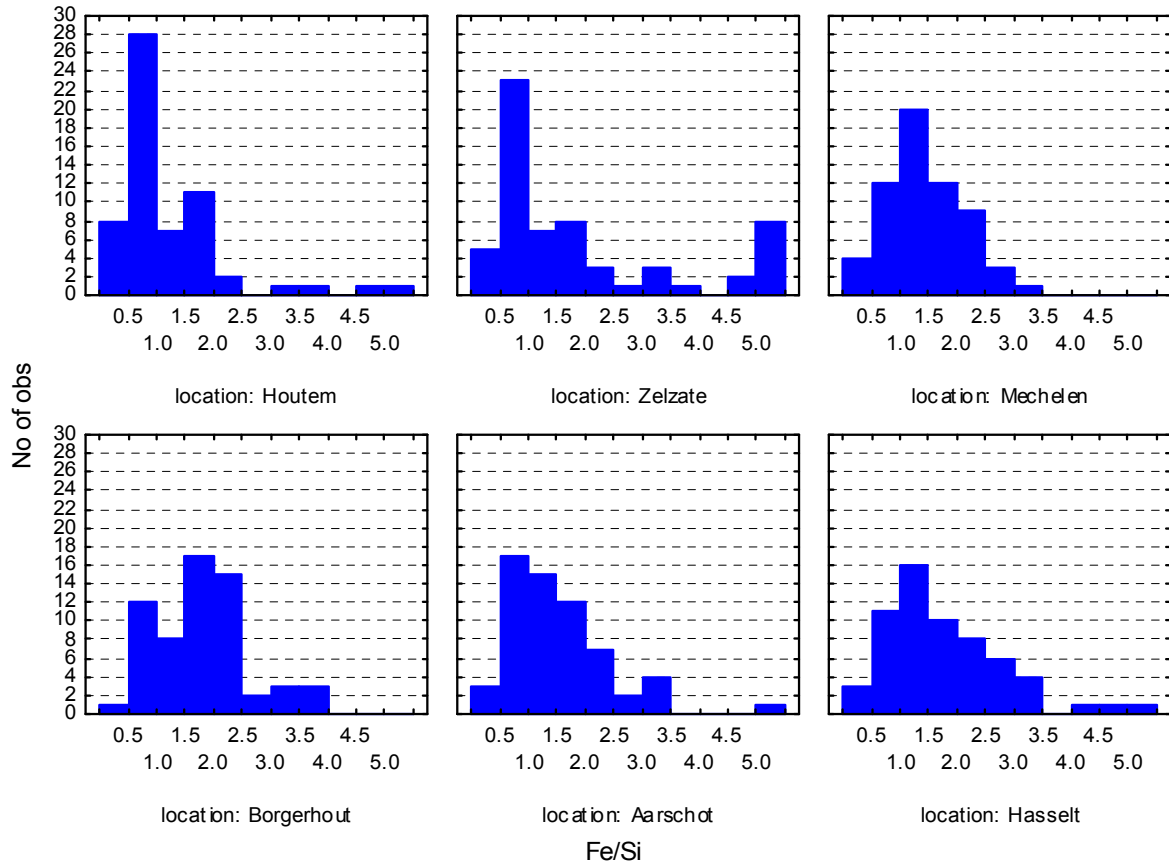
3.1.6 Fe vs. Si

In tegenstelling tot het verband tussen Al en Si, is het verband tussen Fe en Si veel minder duidelijk. Dit is een eerste indicatie dat deze elementen verschillende bronnen hebben en/of dat de relatieve samenstelling in de bodem varieert. In de scatterplot (Figuur 101) lijkt een soort ondergrens voor de Fe/Si ratio te bestaan (ca. 0,5 zie stippellijn in de figuur) die waarschijnlijk geassocieerd kan worden met een bepaald soort mineraal stof. Daarnaast zijn er echter heel wat punten die een hogere Fe/Si ratio vertonen. Deze kunnen dus wijzen op een specifieke bron voor ijzer.



Figuur 101: Scatterplot voor Fe vs. Si (in ng/m^3), in functie van de locatie (een meetpunt uit Zelzate met $\text{Fe}=10700 \text{ ng/m}^3$ en $\text{Si}=1060 \text{ ng/m}^3$ valt buiten de grenzen van de grafiek)

Een beter inzicht in deze relatie kan verkregen worden aan de hand van de histogrammen van de Fe/Si ratio op de verschillende meetplaatsen (Figuur 102). De verschillen in distributie zijn een indicatie van de verschillende bijdragen van andere bronnen dan bodemstof naar gelang de meetplaats. Daarnaast blijkt ook uit deze voorstelling dat er duidelijk een aparte Fe-bron is in Zelzate (de nabijgelegen industrie en/of de bouwwerken nabij het station?).



Figuur 102: Histogrammen voor de Fe/Si ratio's in functie van de meetplaats

3.2 Factor analyse

3.2.1 Toelichting

• Doel

Factoranalyse is een statistische techniek die voor een groot aantal oorspronkelijke (gemeten) variabelen een kleiner aantal achterliggende variabelen identificeert. Deze nieuwe, achterliggende variabelen worden factoren genoemd en zijn **een lineaire combinatie van de gemeten variabelen**. In het beste geval verklaren de factoren bijna evenveel van de variatie (variantie) als de oorspronkelijke variabelen. De factoren zijn ook onafhankelijk van elkaar (in 2 of 3 dimensies betekent dit dat ze assen vormen die loodrecht op elkaar staan, vanaf meerdere dimensies is dit soort visuele voorstelling echter niet meer mogelijk).

Factoranalyse wordt gebruikt voor **datareductie** en om inzicht te krijgen in de structuur van de dataset. In het ideale geval zou één factor hier één pollutieaspect (bv. een bepaalde bron) voorstellen. In de praktijk kan één factor echter uit meerdere aspecten bestaan wanneer de data niet toelaat om ze te onderscheiden. Verder is het ook mogelijk dat één variabele min of meer evenveel aanwezig is bij twee of meerdere verschillende factoren wat er op kan wijzen dat er meerdere bronnen zijn voor die gemeten variabele. Hoewel factoranalyse een krachtige techniek is, is het aspect 'interpretatie door de onderzoeker' dus niet te onderschatten.

In de praktijk wordt de dataset vrijwel steeds gestandaardiseerd om verschillen in eenheden en concentratierange op te vangen.

• Dataset

Het uitvoeren van de factoranalyse gebeurt aan de hand van een dataset van verschillende cases. In dit werk stelt één case telkens alle meetgegevens voor van één dag op één locatie. De volledige dataset bestaat dus uit (6x61=) 366 cases. Wegens de éénmalige stroompanne in Houtem is er echter één case die geen data bevat.

Noot: ook bij deze analyses werden de 7 'extreme' cases (Tabel 27) niet betrokken omdat de sterk afwijkende waarden de algemene trends in de analyse verstoren.

• Eigenwaarde

De 'eigenwaarde' geeft aan hoeveel variantie door de extra factor wordt verklaard. Omdat het hier gestandaardiseerde variabelen betreft, voegt elke extra factor een variantie van 1 toe. Factoren met een eigenwaarde van minder dan 1 verklaren dus minder variantie dan ze zelf toevoegen en worden doorgaans niet weerhouden (=Kaiser criterium). In de tabellen in dit hoofdstuk wordt onderaan weergegeven wat het proportionele aandeel ('Prp.Totl.') van de factoren op de totale variantie is. Deze waarde heeft echter niks te maken met het aandeel in de totale massa van het fijn stof.

• Factorlading

'Factorloadingen' zijn een maat voor de correlatiecoëfficiënten tussen de gemeten variabelen en de verklarende factoren. Hoe hoger de absolute waarde van de lading, hoe meer de oorspronkelijke variabele met de factor gemeen heeft. De factorlading is een van de belangrijke gegevens voor de interpretatie van de resultaten. Ook hier dient er op gewezen dat deze waarde niks te maken heeft met het absolute aandeel, in massa, van de variabele binnen de factor (een element kan bijvoorbeeld een zeer hoge lading hebben binnen een factor maar er in massa slechts een zeer klein deel van uitmaken).

• Software en instellingen

Er werd gebruik gemaakt van het softwarepakket Statistica 7.1 voor de uitvoering van de factoranalyse. Hierbij werd gekozen voor de extractie van *principale componenten* en een *varimax normalized* factorrotatie. Een factorrotatie verandert niets aan de oplossing, maar wijst combinaties

van de oorspronkelijke factoren als nieuwe factoren aan en vereenvoudigt zo de interpretatie. Vooral wanneer de factoren niet grafisch, maar in tabelvorm geïnterpreteerd worden, werkt rotatie vaak verhelderend. Er bestaan verschillende manieren om rotatie uit te voeren, in dit werk werd (tenzij anders vermeld) gekozen voor de courant gebruikte "varimax rotatie" waarbij factoren zo gedraaid worden dat de varianties van de kwadraten van de ladingen binnen factoren gemaximaliseerd wordt. Het gevolg hiervan is dat elke factor een beperkt aantal variabelen heeft met een hoge lading en het onderscheid tussen factoren duidelijker wordt.

3.2.2 Analyse voor de volledige dataset

• Factorladingen

Tabel 29 geeft de resultaten weer van een analyse op de volledige dataset. Strikt genomen is het niet helemaal correct om de analyse op de volledige dataset uit te voeren omdat bepaalde bronnen locatieafhankelijk zijn en er dus twee effecten (het tijdsafhankelijk en het locatieafhankelijke) gemengd worden. De gelijkenissen met de analyses per locatie tonen echter aan dat deze analyse toch een vrij goed algemeen beeld geeft van de situatie in Vlaanderen.

Tabel 29: Factor ladingen voor een analyse op de volledige dataset

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta)						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
OC	0.411515	0.162067	0.511783	0.600289	0.062905	-0.011234	0.111359
EC	0.208233	0.150312	0.035186	0.799245	0.158284	0.002627	0.213771
NO3	0.233916	-0.027415	0.730425	0.175422	0.483614	-0.043363	-0.039976
Cl (IC)	-0.127055	-0.950501	-0.108744	-0.143163	-0.027169	0.033771	0.026395
SO4	0.230981	0.144451	0.896203	0.146705	0.080252	0.085007	0.039067
Na (IC)	0.007375	-0.907582	-0.112685	-0.233057	0.056360	-0.082515	-0.013891
NH4	0.166844	0.033951	0.866848	0.205352	0.336704	-0.000521	0.011716
K (IC)	0.207897	0.053644	0.880000	0.225495	0.293160	0.034167	0.020590
Mg (IC)	0.015337	-0.946517	-0.014239	-0.039849	0.052856	-0.055484	-0.026758
Ca (IC)	0.634875	-0.341942	0.374655	0.296604	0.198662	-0.093560	-0.059523
Al	0.915534	0.139789	0.192183	0.137034	0.033453	-0.107135	-0.020566
Si	0.914665	0.148902	0.225434	0.144004	0.078180	-0.025128	-0.011540
P	0.048871	0.044728	0.115001	-0.017736	0.067272	0.964754	-0.007626
S	0.202192	0.216735	0.867053	0.131040	0.038335	0.102391	0.045838
Cl	-0.133671	-0.933377	-0.116644	-0.156998	-0.044198	0.042886	0.033043
K	0.707011	-0.060060	0.391832	0.419990	-0.058497	0.016703	0.032349
Ca	0.774206	0.033315	0.008836	0.285972	0.169664	0.372625	-0.013770
Ti	0.825778	0.078469	0.224093	0.268456	0.096771	0.043620	0.038596
V	0.117404	-0.065040	0.351867	-0.027371	0.894311	0.069489	0.045917
Cr	0.263243	0.189942	0.179062	0.736550	-0.051487	-0.059984	-0.155147
Mn	0.536514	0.077741	0.210008	0.595549	0.194186	0.087653	-0.112465
Fe	0.553075	0.071910	0.103552	0.656114	0.206662	0.082871	0.121573
Ni	0.161555	0.007316	0.377298	0.248618	0.834102	0.055637	0.021414
Cu	0.265721	0.179429	0.104559	0.786609	0.153589	-0.037904	0.212504
Zn	0.020841	0.132227	0.205128	0.783880	-0.077416	-0.006160	-0.235062
As	-0.033604	-0.014635	0.058972	0.088301	0.028897	-0.011204	0.918892
Pb	0.288441	0.010357	0.359178	0.651753	0.053881	0.093748	0.286586
Expl.Var	5.186744	3.888813	4.899523	4.776742	2.183481	1.162865	1.154437
Prp.Totl	0.192102	0.144030	0.181464	0.176916	0.080870	0.043069	0.042757

Er worden 7 factoren weerhouden die samen 86% van de variantie verklaren. Aan de factoren kan volgende interpretatie gegeven worden:

1. **bodemstof** (19% van de variantie): De elementen Al, Si, K, Ca, Ti zijn het sterkst vertegenwoordigd in deze factor die vooral bodemstof voorstelt. De vrij hoge lading van het Ca^{2+} -ion geeft aan dat een aanzienlijk deel van het Ca in bodemstof wateroplosbaar is (in tegenstelling tot K). De relatief lagere lading van Fe geeft aan dat 'over de volledige dataset' een (groter) deel van de variatie in Fe aan een ander bron te wijten is.
2. **zeezout** (14% van de variantie): De hoge ladingen voor Na^+ , Cl^- en Mg^{2+} maken ook deze factor gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **secundaire aërosolen** (18% van de variantie): OC, de SAI en wateroplosbaar K zijn het sterkst vertegenwoordigd in deze factor. De lage lading voor EC (steeds primair) geeft aan dat het OC waarschijnlijk van secundaire aard is. Deze factor stelt dus vrijwel zeker secundaire aërosolvorming voor.
4. **koolstof en (zware) metalen** (18% van de variantie): hoewel de lading voor OC net als bij de vorige factor vrij hoog is, zien we nu wel een hoge lading voor EC. Deze factor stelt vermoedelijk primaire emissie van koolstof (elementaire en organische) voor. Daarnaast zijn ook verschillende (zware) metalen sterk geladen.
5. **olieverbranding** (8% van de variantie): de hoge lading voor V en Ni, de twee tracers voor olieverbinding, maken ook hier een eenvoudige interpretatie mogelijk.
6. **fosfor** (4% van de variantie): net als bij de vorige factor is er slecht één variabele sterk geladen wat dus ook hier wijst op een apart gegeven. De af en toe hoge fosforconcentraties in Zelzate zorgen er voor dat deze component een aparte factor vormt.
7. **arseen** (4% van de variantie): deze factor vertoont enkel voor arseen een hoge lading en geeft aan dat deze pollutie een alleenstaand gegeven vormt. De af en toe zeer hoge concentraties in Borgerhout zorgen er voor dat deze component een aparte factor vormt.

Deze eerste analyse schets een vrij ruw beeld van de situatie omdat enkele locatiespecifieke relaties de resultaten beïnvloeden. Om dit effect te vermijden wordt in het volgende deel de analyse per locatie uitgevoerd.

3.2.3 Analyse per locatie

In deze sectie wordt getracht voor elke locatie apart een zo goed mogelijke analyse uit te voeren (die niet beïnvloed wordt door variatie in parameters op andere locaties). Hierbij dient er wel op gewezen dat de factoren tussen de locaties onderling niet vergeleken mogen worden omdat de rotatie (dus de coëfficiënten waarmee de oorspronkelijke factoren worden vermenigvuldigd) per locatie anders is.

• Houtem

Tabel 30: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Houtem

Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = HOUTEM Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352					
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
OC	0.710533	0.295286	0.119478	0.428371	0.368820
EC	0.716662	0.317288	0.101975	0.265598	0.421659
NO3	0.465465	0.092635	0.607029	0.556987	0.052660
Cl (IC)	-0.135976	-0.955622	-0.097554	-0.077698	-0.086783
SO4	0.419497	0.128164	0.420094	0.715637	0.117314
Na (IC)	-0.085178	-0.936072	0.034523	-0.009848	-0.196257
NH4	0.458777	0.111752	0.560571	0.591070	0.199609
K (IC)	0.499509	0.118776	0.503429	0.635520	0.161159
Mg (IC)	0.067177	-0.951846	0.073250	-0.076813	0.075231
Ca (IC)	0.707312	-0.384056	0.347539	0.202117	0.161648
Al	0.942333	0.010289	0.146094	0.165810	-0.050399
Si	0.916363	0.081439	0.150304	0.244146	-0.088963
P	0.006892	-0.006364	-0.070238	0.749194	0.061722
S	0.363213	0.174152	0.369801	0.734676	0.188427
Cl	-0.145263	-0.950512	-0.074540	-0.083471	-0.076423
K	0.824064	-0.057065	0.025642	0.389918	0.258283
Ca	0.870248	-0.056245	0.282422	-0.021095	0.107965
Ti	0.914017	0.087828	0.207462	0.240830	-0.040130
V	0.141523	-0.043920	0.941736	0.182254	-0.053796
Cr	0.688947	0.215363	0.198158	0.000719	0.519221
Mn	0.381689	0.035936	0.615012	-0.202498	0.502492
Fe	0.791409	0.095337	0.497742	0.030869	0.258836
Ni	0.212364	-0.010884	0.930819	0.178254	-0.006234
Cu	0.723327	0.321636	0.140233	0.150051	0.295836
Zn	0.633242	0.158295	0.396801	-0.057730	0.521059
As	0.015713	0.046674	-0.063609	0.208908	0.665482
Pb	0.583117	0.142114	0.122023	0.260382	0.600730
Expl.Var	9.130512	4.246829	4.203410	3.532376	2.364380
Prp.Totl	0.338167	0.157290	0.155682	0.130829	0.087570

Tabel 30 geeft de resultaten weer van een analyse op de dataset van Houtem. De analyse resulteert in 5 factoren die 87% van de totale variantie verklaren en waarbij een aantal factoren een combinatie zijn van verschillende componenten. Dit laatste is waarschijnlijk het gevolg van het feit dat Houtem ver van enkele belangrijke bronnen verwijderd is en de pollutie een zekere tijd en ruimte heeft moeten overbruggen, waarbij de componenten van verschillende bronnen gemengd worden. Verder zorgen ook de lagere concentraties en grotere onzekerheid van spoorelementen voor een **moelijkere interpretatie in vergelijking met andere stations**.

1. **koolstof, bodemstof en metalen** (34% van de variantie): de hoge lading voor een hele reeks componenten geeft aan dat dit soort pollutie samen fluctueert. De factor kan mogelijk geïnterpreteerd worden als een mix van pollutie vanuit het binnenland.
2. **zeezout** (16% van de variantie): de hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺ maken deze factor gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **olieverbranding, secundaire anorganische ionen en mangaan** (16% van de variantie): Ook deze factor blijkt een combinatie van verschillende bronnen die regelmatig samen fluctueren.

- secundaire anorganische ionen en fosfor** (13% van de variantie): net als bij de vorige factor zijn de SAI vrij sterk geladen in deze factor. In vergelijking met factor 3 is OC wel beduidend hoger geladen in deze factor. Ook fosfor blijkt vrij hoog geladen.
- (zware) metalen** (9% van de variantie): net als bij de 1^e component zien we een vrij hoge lading voor enkele elementen die typisch zijn voor bepaalde metaalindustrie. Bodemelementen zijn echter niet aanwezig bij deze factor en ook EC en OC hebben een lagere lading.

• **Zelzate**

Tabel 31: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Zelzate

Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = ZELZATE Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352							
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
OC	0.511567	0.151368	0.379285	0.435057	0.417460	0.319191	0.035974
EC	0.179686	0.132150	0.218201	0.884510	0.134074	0.031698	0.028198
NO3	0.894223	0.006245	0.088495	0.228288	-0.025525	0.238445	0.024685
Cl (IC)	-0.143321	-0.945826	-0.021954	-0.134993	-0.032366	-0.153604	-0.029433
SO4	0.804160	0.193813	0.232013	-0.093908	0.387212	0.127790	-0.079715
Na (IC)	-0.061022	-0.916125	-0.141201	-0.150611	-0.119606	0.040175	-0.112002
NH4	0.931611	0.069452	0.107667	0.166872	0.179131	0.082293	-0.019917
K (IC)	0.901833	0.101980	0.252906	0.127243	0.181049	0.139968	-0.029775
Mg (IC)	-0.044862	-0.961768	-0.089094	0.015121	0.006717	0.032998	-0.040148
Ca (IC)	0.414221	-0.360512	0.410409	0.262437	0.149355	0.488984	0.002592
Al	0.231284	0.104987	0.245608	0.115589	0.077377	0.904673	-0.043659
Si	0.293956	0.144260	0.230633	0.126820	0.041926	0.876035	0.096575
P	-0.028114	0.133283	-0.087323	-0.069837	-0.007797	-0.089021	0.954086
S	0.762018	0.282112	0.217191	-0.156965	0.361329	0.062760	-0.130364
Cl	-0.173513	-0.927341	-0.035091	-0.182109	-0.032092	-0.165848	-0.030952
K	0.155491	-0.081469	0.748278	0.069873	0.239493	0.438559	-0.006332
Ca	-0.076562	0.064187	0.380183	0.130596	-0.099202	0.445747	0.674480
Ti	0.289223	0.124438	0.745359	0.011973	0.047276	0.397532	0.079384
V	0.849557	0.014224	-0.064971	0.171739	-0.375860	0.152087	0.040046
Cr	0.221834	0.282632	0.434738	0.518533	0.280701	0.365782	0.051026
Mn	0.164487	0.186631	0.814546	0.173229	0.025145	0.259869	0.075138
Fe	0.048523	0.029245	0.847461	0.222389	-0.183645	0.099760	-0.038357
Ni	0.846656	0.083993	0.056162	0.274921	-0.308326	0.109435	0.019362
Cu	0.277154	0.222335	0.273616	0.796422	0.097856	0.204270	-0.061452
Zn	0.176852	0.214076	0.595717	0.411653	0.384087	0.151893	0.015144
As	0.065701	0.077206	0.018788	0.435648	0.774550	0.115842	-0.064869
Pb	0.059254	0.028895	0.908907	0.101181	0.074630	-0.085659	0.003263
Expl.Var	6.117626	4.122310	4.789296	2.758006	1.766313	2.974078	1.446021
Prp.Totl	0.226579	0.152678	0.177381	0.102148	0.065419	0.110151	0.053556

Tabel 31 geeft de resultaten weer van een analyse op de dataset van Zelzate. De analyse resulteert in 7 factoren die samen 89% van de variantie verklaren en waarbij een aantal factoren specifiek voor deze locatie blijken te zijn.

- secundaire aërosolen en olieverbranding** (23% van de variantie): zowel de tracers V en Ni (olieverbranding) en de SAI zijn duidelijk hoog geladen in deze factor. Daarnaast vertoont ook OC een redelijke lading, maar EC niet. Dit kan dus een indicatie zijn voor (secundair) organisch aërosol.

2. **zeezout** (15% van de variantie): de hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺ maken deze factor gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **specifiek mineraal stof** (18% van de variantie): deze factor blijkt hoge ladingen te vertonen voor K, Ti, Mn, Fe, Zn en Pb wat kan wijzen op een specifiek soort mineraal stof (een bepaald ijzererts?). De lagere ladingen voor bodemelementen Al en Si tonen duidelijk aan dat het hier niet gaat over 'klassiek' bodemstof.
4. **verkeer & chroom** (10% van de variantie): de hoge lading van EC en Cu wijzen in de richting van verkeer (noot: dit station bevindt zich op enkele meters van een rond punt, een plaats waar er vergeleken met een normale weg veel meer geremd wordt). Voor de hoge lading van Cr is niet onmiddellijk een verklaring, mogelijk is verkeer hiervoor ook een belangrijke bron.
5. **arseen** (6% van de variantie): deze factor vertoont enkel voor arseen een hoge lading en is het gevolg van slechts enkele dagen met een meetbare concentratie.
6. **'klassiek' bodemstof** (11% van de variantie): in tegenstelling tot de derde factor zijn Al en Si sterk geladen in deze factor die waarschijnlijk 'klassiek' bodemstof voorstelt. Andere bodemelementen zoals Ca, K en Ti vertonen ook wel een zekere lading maar hun voorkomen in 'specifiek mineraal stof (3)' en 'calciumfosfaat' blijkt belangrijker te zijn en zwakt hun bijdrage in deze component af.
7. **calciumfosfaat** (5% van de variantie): de combinatie van een hoge lading voor zowel Ca als P wordt enkel in Zelzate waargenomen en kan waarschijnlijk verklaard worden door een (onbekende) bron van calciumfosfaat in de omgeving.

Tabel 32: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Zelzate (incl. cases met extreme waarden)

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = ZELZATE						
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
OC	0.544407	0.086415	0.175087	0.420623	0.478784	0.374173	0.025032
EC	0.162391	0.235131	0.111735	0.095394	0.890874	0.078767	0.012916
NO3	0.885203	-0.106630	0.006369	0.253946	0.216901	-0.061382	0.023250
Cl (IC)	-0.155532	0.147817	-0.931519	-0.148952	-0.133940	-0.012580	-0.022561
SO4	0.838090	0.091555	0.208816	0.211923	-0.052898	0.310453	-0.067868
Na (IC)	-0.077607	-0.141479	-0.914359	-0.000180	-0.169497	-0.105673	-0.109483
NH4	0.937891	-0.077684	0.079065	0.125460	0.173138	0.123334	-0.007195
K (IC)	0.865845	0.362080	0.073486	0.148844	0.151719	0.125656	-0.042159
Mg (IC)	-0.061573	-0.030590	-0.958949	0.011672	0.016159	0.005149	-0.036590
Ca (IC)	0.378529	0.153030	-0.370491	0.619017	0.177079	0.203628	0.002570
Al	0.207622	0.131667	0.090453	0.896694	0.128070	0.016760	-0.108520
Si	0.272459	0.031747	0.133642	0.893801	0.127126	-0.006423	0.034571
P	-0.038210	-0.141410	0.138237	-0.052473	-0.081119	-0.018025	0.950366
S	0.797029	0.115281	0.295900	0.140229	-0.106051	0.279722	-0.115072
Cl	-0.186220	0.159881	-0.910733	-0.164095	-0.176373	-0.019593	-0.022364
K	0.040327	0.891600	-0.117555	0.198132	0.053493	0.125752	-0.052136
Ca	-0.112818	0.374749	0.035880	0.565962	0.176813	-0.136092	0.563441
Ti	0.296863	0.404613	0.151430	0.647382	0.116490	0.035342	0.068626
V	0.804892	-0.135957	0.001194	0.134635	0.183829	-0.441794	0.034631
Cr	0.217080	0.255130	0.271660	0.522721	0.550170	0.259288	0.026947
Mn	0.087664	0.720632	0.115550	0.470995	0.266488	-0.048188	0.060685
Fe	-0.006424	0.851605	-0.017365	0.112913	0.294623	-0.190464	-0.047947
Ni	0.780770	0.020685	0.081209	0.138814	0.350486	-0.405259	0.011289
Cu	0.261540	0.222442	0.188390	0.266057	0.788600	0.112279	-0.077216
Zn	0.199269	0.436134	0.223029	0.330571	0.495029	0.336380	0.002155
As	0.112048	-0.031564	0.061285	0.077111	0.400877	0.780060	-0.063599
Pb	-0.017770	0.926020	-0.090167	-0.009731	0.052571	0.081976	-0.024585
Expl.Var	5.939845	3.888903	4.050412	3.901106	2.980758	1.651251	1.295063
Prp.Totl	0.219994	0.144033	0.150015	0.144485	0.110398	0.061157	0.047965

Wanneer de analyse wordt uitgevoerd met de dagen met extreme waarden (Tabel 32) blijkt er enkel een verschuiving te zijn bij de twee factoren die geassocieerd worden met mineraal stof. De tweede factor behoudt zeer hoge ladingen voor K, Mn, Fe en Pb terwijl de factor die geassocieerd wordt met 'klassiek' bodemstof (hier factor 4) nu hogere ladingen heeft voor o.a. Ca en Ti, iets wat een bijkomende indicatie is dat deze factor effectief echt bodemstof voorstelt.

• Mechelen

Tabel 33: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Mechelen

Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = MECHELEN Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352					
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
OC	0.252902	0.051855	0.358626	0.728834	0.223002
EC	0.103677	0.162047	0.050821	0.871375	0.213690
NO3	0.217872	-0.060998	0.458345	0.250354	0.740875
Cl (IC)	-0.180735	-0.917645	-0.122179	-0.184291	-0.087648
SO4	0.277070	0.117861	0.876276	0.164741	0.257860
Na (IC)	0.036231	-0.889915	-0.156548	-0.292543	0.023060
NH4	0.191265	-0.007817	0.646737	0.266777	0.618804
K (IC)	0.161513	0.006180	0.738055	0.329873	0.514496
Mg (IC)	0.000268	-0.939653	-0.072692	-0.032183	0.012645
Ca (IC)	0.664458	-0.350839	0.124639	0.292206	0.395549
Al	0.942402	0.134339	0.105742	0.097062	0.116713
Si	0.942431	0.127486	0.165453	0.113199	0.160947
P	-0.117685	0.372961	0.579219	0.073575	0.014081
S	0.263547	0.203733	0.880492	0.107890	0.204023
Cl	-0.168070	-0.881737	-0.125283	-0.212775	-0.130902
K	0.697901	-0.077748	0.342140	0.490284	0.065442
Ca	0.878747	0.129727	-0.012019	0.237759	0.165517
Ti	0.778027	0.022470	0.113153	0.214839	0.172122
V	0.169336	0.010938	0.139252	0.029138	0.929828
Cr	0.255648	0.251494	-0.048752	0.784571	-0.007515
Mn	0.705061	0.099844	0.187639	0.569405	0.194810
Fe	0.572376	0.136359	0.148969	0.667847	0.325182
Ni	0.193430	0.100113	0.094219	0.377630	0.830855
Cu	0.287492	0.232479	0.166336	0.754615	0.308473
Zn	0.128845	0.189760	0.154458	0.796334	0.013161
As	0.261803	0.185850	0.254456	0.127594	0.496200
Pb	0.253841	0.007981	0.305938	0.706093	0.383352
Expl.Var	5.677934	3.929076	3.725320	5.441574	3.870180
Prp.Totl	0.210294	0.145521	0.137975	0.201540	0.143340

De resultaten van de analyse voor de dataset van Mechelen zijn weergegeven in Tabel 33. Er worden 5 factoren gevonden die samen 84% van de variantie verklaren:

1. **bodemstof** (21% van de variantie): deze factor vertoont duidelijk hoge ladingen voor elementen die met bodemstof geassocieerd worden.
2. **zeezout** (15% van de variantie): de hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺ maken deze factor gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **secundaire anorganische sulfaat-zouten** (14% van de variantie): in tegenstelling tot de andere locaties lijken er hier twee factoren te zijn die de SAI voorstellen. Deze factor blijkt

beduidend hoger geladen voor sulfaat dan voor nitraat en is dus een indicatie van bepaald verschil in vormingsomstandigheden voor de twee soorten zouten.

4. **koolstof en metalen** (20% van de variantie): deze factor bevat hoge ladingen voor EC en OC enerzijds en verschillende (zware) metalen anderzijds. Dit wijst mogelijk op verkeer en metaalindustrie als bron.
5. **secundair anorganische nitratzouten en olieverbranding** (14% van de variantie): naast de typische tracers voor olieverbranding V en Ni is deze factor ook hoog geladen voor nitraat en typische tegenionen ammonium en K⁺.

• Borgerhout

Tabel 34 geeft de resultaten weer voor de dataset van Borgerhout. Er worden zes factoren weerhouden die samen 87% van de variantie verklaren.

Tabel 34: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Borgerhout

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = BORGERHOUT Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352					
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
OC	0.508219	0.146000	0.507789	0.550782	0.140427	0.045644
EC	-0.074487	0.185078	0.111761	0.871720	0.064772	0.026098
NO3	0.665056	-0.061680	0.417820	0.192502	-0.036405	0.419817
Cl (IC)	-0.141567	-0.909106	-0.161945	-0.239270	0.023640	-0.002170
SO4	0.926367	0.152322	0.240738	0.059971	0.067950	0.041507
Na (IC)	-0.162573	-0.900210	-0.039943	-0.282962	-0.065415	-0.008231
NH4	0.841337	-0.012715	0.299429	0.188928	0.045127	0.245595
K (IC)	0.861443	0.036649	0.326330	0.154363	0.028831	0.254326
Mg (IC)	-0.037592	-0.943330	-0.022294	-0.068418	-0.010084	0.056116
Ca (IC)	0.281175	-0.363434	0.707371	0.324998	-0.064083	0.122178
Al	0.141932	0.176803	0.943135	0.098752	0.003988	-0.005637
Si	0.157719	0.177281	0.944754	0.111348	-0.003273	0.020257
P	0.576797	0.127138	-0.141484	0.020443	0.116743	0.223531
S	0.914265	0.223828	0.181921	0.020708	0.021399	0.026759
Cl	-0.116854	-0.888890	-0.171816	-0.263944	0.056120	-0.037581
K	0.338148	-0.052246	0.817844	0.332323	0.039088	0.015020
Ca	0.054535	0.093144	0.852244	0.216314	-0.060137	0.246793
Ti	0.186131	0.138919	0.882937	0.163185	0.035489	0.140917
V	0.411409	-0.068304	0.191689	-0.059780	0.120410	0.858426
Cr	0.090598	0.255406	0.255313	0.840070	-0.073751	0.121864
Mn	0.255714	0.155409	0.621420	0.629044	-0.006019	0.031092
Fe	0.062656	0.214370	0.566423	0.702751	0.061930	0.220846
Ni	0.390129	0.022827	0.154952	0.251789	0.052760	0.850816
Cu	0.086140	0.185527	0.243603	0.871302	0.111214	0.072726
Zn	0.218471	0.133166	0.083461	0.844446	-0.037018	-0.040385
As	0.053989	-0.017230	-0.109012	-0.039299	0.947924	0.072181
Pb	0.387556	0.024509	0.265972	0.414982	0.594591	0.100373
Expl.Var	5.127624	3.886246	6.249040	4.995831	1.357868	2.004986
Prp.Totl	0.189912	0.143935	0.231446	0.185031	0.050291	0.074259

1. **secundaire aërosolen** (19% van de variantie): de hoge lading van de SAl en OC wijzen op secundaire aërosolen.
2. **zeezout** (14% van de variantie): de hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺ maken deze factor gemakkelijk te interpreteren als zeezout.

- bodemstof en OC** (23% van de variantie): naast OC zijn het de typische bodemelementen die een hoge lading hebben in deze factor.
- koolstof en metalen** (19% van de variantie): naast verschillende (zware) metalen zijn ook EC en (alweer) OC hoog geladen voor deze factor. Het feit dat OC vrij hoog geladen is bij verschillende factoren is een indicatie dat er verschillende bronnen betrokken zijn bij deze component. Deze factor wijst (net als in Mechelen) waarschijnlijk naar verkeer en metaalindustrie als bron.
- As en Pb** (5% van de variatie): de hoge lading voor beide elementen is een sterke indicatie dat ze van dezelfde bron (vermoedelijk metaalindustrie) afkomstig zijn.
- olieverbranding** (7% van de variatie): de hoge lading voor V en Ni, de twee tracers voor oliebranding, maken een eenvoudige interpretatie mogelijk

• **Aarschot**

Tabel 35 geeft de resultaten weer voor de dataset van Aarschot. Er worden vijf factoren weerhouden die samen 84% van de variantie verklaren.

Tabel 35: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Aarschot

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = AARSCHOT Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
OC	0.430677	0.133022	0.487888	0.632714	0.274709
EC	0.171984	0.090277	0.270395	0.843631	0.199207
NO3	0.787302	-0.171698	0.193051	0.217561	0.163557
Cl (IC)	-0.079107	-0.947933	-0.154002	-0.023597	-0.087506
SO4	0.887464	0.153167	0.268430	0.135668	0.133649
Na (IC)	-0.099507	-0.922395	0.009825	-0.154210	-0.178192
NH4	0.898331	-0.038926	0.151651	0.229478	0.174829
K (IC)	0.891279	0.003187	0.176948	0.297812	0.194001
Mg (IC)	-0.032640	-0.950591	0.060993	0.042240	0.008873
Ca (IC)	0.350536	-0.242912	0.755902	0.124111	0.156316
Al	0.148185	0.154196	0.944389	0.061126	0.011974
Si	0.205993	0.157684	0.935092	0.101155	-0.010123
P	0.602336	0.125375	0.120782	0.170825	-0.011491
S	0.802974	0.229595	0.236487	0.259891	0.125818
Cl	-0.080349	-0.916969	-0.154148	-0.057596	-0.045694
K	0.269978	-0.054001	0.672932	0.503025	0.260730
Ca	0.108998	0.077123	0.888972	0.231764	0.120627
Ti	0.184008	0.035885	0.892432	0.242351	-0.001282
V	0.446687	-0.076452	0.005752	0.755396	-0.245587
Cr	0.066071	0.180742	0.329504	0.224416	0.785275
Mn	0.255074	0.112207	0.648336	0.307961	0.530468
Fe	0.274814	0.106186	0.662098	0.623050	0.220697
Ni	0.301400	0.046785	0.136443	0.859094	0.100537
Cu	0.231579	0.103289	0.314617	0.843212	0.140192
Zn	0.176676	0.103356	-0.012136	0.125512	0.906161
As	0.383290	0.134638	0.115482	0.159673	-0.169797
Pb	0.387139	0.018764	0.241268	0.721182	0.427593
Expl.Var	5.377979	3.864787	6.130402	4.954567	2.462346
Prp.Totl	0.199184	0.143140	0.227052	0.183502	0.091198

1. **secundaire aërosolen** (20% van de variantie): de eerste factor staat duidelijk voor de bulk van de secundaire anorganische aërosolen. Er is ook wel een redelijke lading voor OC wat mogelijk wijst op secundaire organische aërosol.
2. **zeezout** (14% van de variantie): de hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺ maken deze factor zoals steeds gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **bodemstof** (23% van de variantie): de typische bodemelementen vertonen een hoge lading voor deze factor die bijgevolg zonder veel twijfel als bodemstof bestempeld kan worden.
4. **koolstof, olieverbranding en metalen** (18% van de variantie): net als op enkele andere plaatsen zijn EC en OC hoog geladen in dezelfde factor als meerdere (zware) metalen. Daarnaast bevinden ook V en Ni zich in deze factor.
5. **Cr-Mn-Zn** (9% van de variantie): de hoge lading van deze drie elementen wijzen op een specifieke industriële bron in de (relatieve) nabijheid van de meetplaats. Op basis van de meteorologische informatie lijkt de bron zich ten Z, ZW van het station te vinden.

• Hasselt

Tabel 36 geeft de resultaten weer voor de dataset van Aarschot. Er worden vijf factoren weerhouden die samen 84% van de variantie verklaren.

Tabel 36: Factor ladingen voor een analyse op de cases van Hasselt

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) (main file.sta) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: locatie = HASSELT Exclude cases: 68;72;77;102;193;243;352				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
OC	0.446621	0.127369	0.447567	0.632354	0.199516
EC	0.130247	0.073529	0.265894	0.774169	0.305820
NO3	0.830632	-0.155111	0.155700	0.271198	0.057067
Cl (IC)	-0.043714	-0.930961	-0.239892	-0.088056	0.078627
SO4	0.845348	0.162229	0.263647	0.139107	0.252969
Na (IC)	-0.062608	-0.900928	0.015012	-0.252635	-0.093742
NH4	0.904523	0.000401	0.173203	0.219424	0.226263
K (IC)	0.890302	0.014733	0.184995	0.301101	0.183416
Mg (IC)	0.026722	-0.958461	0.044949	0.019186	-0.020258
Ca (IC)	0.401388	-0.361273	0.664221	0.296810	-0.058239
Al	0.103970	0.135983	0.963676	0.077483	0.010842
Si	0.149973	0.131114	0.964130	0.084960	0.018341
P	0.377548	0.298502	-0.184210	0.185365	0.351464
S	0.827089	0.268298	0.269350	0.063825	0.260107
Cl	-0.107620	-0.902535	-0.218210	-0.083960	0.070286
K	0.298256	0.002806	0.704083	0.474776	0.016425
Ca	0.087366	0.087307	0.809030	0.324035	-0.043702
Ti	0.150463	0.087714	0.927360	0.224589	0.110624
V	0.444726	-0.051392	-0.042818	0.067104	0.763919
Cr	0.336008	0.096331	0.495093	0.513017	0.058262
Mn	0.223528	0.115618	0.588388	0.686549	-0.037255
Fe	0.225739	0.152959	0.586355	0.669585	0.231814
Ni	0.520826	0.024179	0.271749	0.388193	0.618606
Cu	0.151314	0.105002	0.203485	0.768202	0.339988
Zn	0.102867	0.092047	0.054789	0.844122	-0.171403
As	0.184741	-0.048761	0.018979	0.098796	0.860936
Pb	0.401229	0.070020	0.218105	0.794620	0.125594
Expl.Var	5.301641	3.902460	6.055700	5.112451	2.441905
Prp.Totl	0.196357	0.144536	0.224285	0.189350	0.090441

1. **secundaire (anorganische) aërosolen en olieverbranding** (19% van de variantie): de eerste factor verwijst naar de SAI en heeft ook een zekere lading voor OC. Daarnaast zijn er ook lagere ladingen voor Ni en V die aantonen dat deze pollutievorm deels fluctueert met de SAI.
2. **zeezout** (14% van de variantie): de hoge ladingen voor Na^+ , Cl^- en Mg^{2+} maken deze factor zoals steeds gemakkelijk te interpreteren als zeezout.
3. **bodemstof** (22% van de variantie): net als in Aarschot vertonen de typische bodemelementen een hoge lading voor deze factor die bijgevolg zonder veel twijfel als bodemstof bestempeld kan worden.
4. **koolstof en metalen** (19% van de variantie): zoals op verschillende locaties vinden we EC, OC en diverse (zware) metalen in dezelfde factor.
5. **olieverbranding en arseen** (9% van de variantie): Nog meer dan de eerste factor verwijst deze factor naar olieverbranding. De hogere lading voor As is waarschijnlijk louter te wijten aan de hogere waarde op 1 februari 2007 die samenvalt met een hoge waarde voor Ni en V.

3.3 Samenvatting

Uit de uitgevoerde statistische analyses komen verschillende algemene trends naar boven. Zo kunnen vrijwel overal (delen van) volgende factoren worden waargenomen:

- **secundaire anorganische ionen (SAI)**: met hoge ladingen voor NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ en ook K⁺
- **zeezout**: met hoge ladingen voor Na⁺, Cl⁻ en Mg²⁺
- **bodemstof**: met hoge ladingen voor Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn en K
- **olieverbranding**: met hoge ladingen voor V en Ni

Binnen deze algemene trends kunnen er wel nog lokale nuances optreden. Zo blijkt er ondermeer:

- dat er **veroudering van zeezout** optreedt (door reactie met HNO₃) naarmate de meetplaats zich verder van de zee bevindt of naarmate de luchtmassa een meer continentaal karakter heeft
- dat de correlatie tussen V en Ni, de factor **olieverbranding, afzwakt van west naar oost**, wat doet vermoeden dat de bron ten westen van Houtem ligt (petrochemie in Duinkerke?)
- dat er **lokale verschillen in samenstelling van bodemstof** (de correlatie van de bodemelementen) zijn.

Naast de algemene factoren (met lokale nuances) zijn er ook enkele duidelijk locatiespecifieke pollutievormen die dus slechts op één of enkele plaatsen werden waargenomen:

- **arseen** in Borgerhout
- **specifiek mineraal stof** in Zelzate
- **calcium en fosfor (als calciumfosfaat ?)** in Zelzate
- **chrom, mangaan en zink** in Aarschot

Noot: er dient hier nogmaals op gewezen dat het voorkomen als aparte factor niet impliceert dat factoren 'in absolute massa' ook relevant zijn.

Organische koolstof vertoont doorgaans een hoge lading bij meerdere factoren wat een indicatie is voor het feit dat **organische aërosolen een complexe component vormen** en dat deze verbindingen op verschillende manieren in de lucht terecht komen. De lading voor OC in de factor met de secundaire anorganische ionen is vermoedelijk geassocieerd met **secundair organisch aërosol (SOA)**. De lading in de factor met EC zou dan eerder **primair organisch aërosol** kunnen voorstellen. Anderzijds kan dit laatste mogelijk ook veroorzaakt worden door vergelijkbare fluctuaties onder invloed van atmosferische omstandigheden (optreden van temperatuurinversies die de normale verdunning van de verschillende pollutanten blokkeert).

Het is duidelijk dat de analyses in dit hoofdstuk een meerwaarde bieden bovenop de basisresultaten. Er blijven echter nog verschillende onzekerheden en vragen. Naast de complexiteit van de organische aerosolen zorgt het ontbreken van gegevens i.v.m. de menglaaghoogte ook voor extra moeilijkheid. De **verschillen in menglaaghoogte zorgen vermoedelijk namelijk voor heel wat variatie** (en dus variantie) in de concentraties door het feit dat er verschillen in verdunning optreden. Hierdoor kunnen componenten die weinig met elkaar te maken hebben toch op een analoge manier fluctueren. Informatie over de verschillen in menglaaghoogte zou het mogelijk kunnen maken om dit effect te isoleren en misschien toelaten om meerdere factoren te onderscheiden.

4 Aanvullende resultaten en berekeningen

In dit hoofdstuk worden enkele specifieke onderwerpen en bijkomende resultaten behandeld.

4.1 Zeezout

4.1.1 Toelichting

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

Artikel 2

Definities

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

Artikel 20

Bijdragen van natuurlijke bronnen

1. De lidstaten verstrekken de Commissie, voor een bepaald jaar, een lijst van zones en agglomeraties waar overschrijdingen van grenswaarden voor een bepaalde verontreinigende stof toe te schrijven zijn aan natuurlijke bronnen. De lidstaten verstrekken gegevens over de concentraties en bronnen en het bewijsmateriaal dat aantoont dat de overschrijdingen aan natuurlijke bronnen zijn toe te schrijven.
2. Wanneer de Commissie overeenkomstig lid 1 in kennis is gesteld van een aan natuurlijke bronnen toe te schrijven overschrijding, wordt die overschrijding niet als een overschrijding in de zin van deze richtlijn aangemerkt.
3. De Commissie publiceert uiterlijk 11 juni 2010 richtsnoeren voor het aantonen en in mindering brengen van overschrijdingen die toe te schrijven zijn aan natuurlijke bronnen.

Hoewel er momenteel nog geen 'richtsnoeren' bekend zijn, is het wel duidelijk dat een aftrek goed onderbouwd dient te zijn en enkel mag in geval van een overschrijding.

Los van de wettelijke mogelijkheid dienen er toch enkele belangrijke opmerkingen betreffende de aftrek van zeezout vermeld te worden:

1. het idee van aftrek van zeezout, komt doorgaans niet uit wetenschappelijke kring en wordt vooral gezien als een manier om het aantal overschrijdingen van de EU grenswaarde te verminderen.
2. vanuit medische/wetenschappelijke kringen is er ernstige kritiek op deze aftrek en op aftrek van andere natuurlijke bijdragen omdat de huidige grenswaarden gebaseerd zijn op 'totaal' PM (dus zonder enige aftrek). Een aftrek van zeezout zou dus eigenlijk enkel kunnen indien de grenswaarden ook herbekeken worden. Zie ondermeer de open brief van een hele reeks vooraanstaande wetenschappers aan de voorzitter van de Europese Commissie milieubeheer, volksgezondheid en voedselveiligheid³⁷
3. de veronderstelling dat zeezout volledig onschadelijk zou zijn is ook onvoldoende onderbouwd. Aërosolchemie is een zeer complex gegeven waarbij deeltjes (bv. zeezout) na hun ontstaan nog verder kunnen reageren (bv. reactie van NaCl met HNO₃ tot NaNO₃). Daarnaast kunnen deeltjes ook optreden als reactiedium voor het ontstaan van andere (schadelijke) verbindingen en kunnen deeltjes ook schadelijk zijn omwille van hun fysische eigenschappen.

³⁷ <http://www.iras.uu.nl/EPIletter/EUletterFINAL.pdf>

4.1.2 Berekeningsmethoden

In dit werk wordt de bijdrage van zeezout geschat op basis van de concentraties van Na^+ en Cl^- . Hier wordt een overzicht gegeven van deze en enkele andere formules.

a) Zeezout (Na) = 3,24 Na^+

Deze formule gaat uit van de veronderstelling dat alle Na^+ van zeezout afkomstig is. De factor 3,24 stelt de verhouding van Na^+ tot totaal zeezout voor.

Deze formule resulteert doorgaans in een overschatting omwille van 2 redenen:

- Bodemstof kan ook een (klein) deel Na bevatten.

Op basis van de gemiddelde samenstelling van bodemstof kan een Na/Al ratio van 0,29 berekend worden³⁸. Uit de gemeten Al-concentraties volgen dan de gemiddelde Na-bijdragen van bodemstof op de verschillende locaties in de veronderstelling dat al het Na wateroplosbaar zou zijn (Tabel 37).

Hierbij blijkt dat de overschatting (zelfs als al het Na in bodemstof wateroplosbaar zou zijn) sowieso klein zal zijn: gemiddeld 5% van de berekende hoeveelheid zeezout. Wegens de laagste concentratie aan bodemstof en de hoogste concentratie aan zeezout is de relatieve overschatting in Houtem beduidend lager dan op de andere locaties.

Tabel 37: Na-bijdrage te wijten aan bodemstof, berekend op basis van Al

locatie	Na-bijdrage te wijten aan bodemstof	
	Absoluut ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Relatief (%)
Houtem	0.029	2.7%
Zelzate	0.052	5.4%
Mechelen	0.056	6.8%
Borgerhout	0.062	6.4%
Aarschot	0.041	5.6%
Hasselt	0.045	6.1%
Alle stations	0.048	5.4%

- Chloride reageert weg uit zeezout

Bij het gebruik van deze formule wordt de reactie van NaCl met bepaalde zure gassen (bv. met HNO_3 tot NaNO_3) niet in rekening gebracht. Hoewel een aanzienlijk deel van chloride kan wegreageren, wordt het bij de berekening op basis van enkel Na^+ toch nog meegerekend waardoor zeezout overschat wordt.

b) Zeezout (Mg) = 27 Mg^{2+}

Aangezien de concentratie van Mg^{2+} doorgaans ook zeer constant is in zeewater kan de concentratie van dit ion ook gebruikt worden om de bijdrage van zeezout te berekenen. De concentraties van Mg^{2+} zijn echter een grootteorde lager dan van Na^+ , waardoor de onzekerheid op de berekening groter is. Voor Mg kan men ook een correctie voor de bijdrage van bodemstof berekenen. Omdat de absolute bijdrage van dezelfde orde is als Na (Mg/Al ratio in bodemstof = 0,26) zal de relatieve bijdrage van Mg te wijten aan bodemstof beduidend hoger zijn. Om deze verschillende redenen is Mg^{2+} minder

³⁸ Taylor S.R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28, 1273-1285.

geschikt om de zeezout bijdrage te berekenen en zal deze formule niet toegepast worden bij de berekeningen.

c) Zeezout (Cl) = 1,8 Cl⁻

Hoewel de concentratie van chloride in zeezout ook zeer constant is, levert deze berekening vrijwel steeds een lagere waarde dan de andere methoden omdat chloride verloren gaat bij reactie met ondermeer HNO₃ (een component waarvoor antropogene bronnen een belangrijke rol spelen). NaCl dat omgezet wordt tot NaNO₃ wordt dus niet meer meegerekend. Wanneer men de aftrek van 100% natuurlijk aërosol zou overwegen, dan is dit dus **waarschijnlijk de meest geschikte formule**.

d) Zeezout (Na,Cl) = 1,45 Na⁺ + Cl⁻

Deze formule werd gebruikt bij de eerdere berekening van de samenstelling van PM₁₀. Hier wordt dus Na⁺ gebruikt om de bijdrage te berekenen van alle elementen behalve chloride, dat apart wordt meegerekend. Deze formule houdt dus rekening met het wegereageren van chloride, maar rekent het Na⁺ in NaNO₃ wel nog steeds mee. Een eventuele bijdrage van bodemstof speelt bij deze formule ook mee maar zal echter nog kleiner zijn dan bij formule a).

Op basis van formules a, c en d werd berekend wat het effect op het algemeen gemiddelde (cfr. jaargemiddelde) en het aantal overschrijdingen van de daggrenswaarde zou zijn voor de verschillende meetplaatsen.

4.1.3 Effect op jaargemiddelde

Hoewel er geen echt jaargemiddelde (op basis van 365 dagen) berekend kan worden, kan men het algemeen gemiddelde van de 61 meetdagen als een goede benadering hiervan beschouwen.

Tabel 38 toont dat het effect van zeezoutaftrek, op Houtem na, steeds kleiner is dan 9%. Afhankelijk van de gebruikte formule kan er nog tot ca. 1 µg/m³ verschil worden waargenomen. Wanneer men er van uitgaat dat de formule op basis van chloride het meest geschikt is, kan men stellen dat de aftrek van zeezout het jaargemiddelde **op de meeste plaatsen met ca. 2 µg/m³ zou doen dalen**.

Tabel 38: Effect van zeezoutaftrek op de algemene gemiddelden

	3,24 Na ⁺		1,45 Na ⁺ + Cl ⁻		1,8 Cl ⁻	
	µg/m ³	% PM ₁₀	µg/m ³	% PM ₁₀	µg/m ³	% PM ₁₀
Houtem	-3,46	-12,6%	-2,98	-10,9%	-2,57	-9,4%
Zelzate	-3,08	-8,8%	-2,84	-8,1%	-2,62	-7,5%
Mechelen	-2,70	-8,5%	-2,12	-6,7%	-1,65	-5,2%
Borgerhout	-3,14	-8,8%	-2,54	-7,1%	-2,05	-5,7%
Aarschot	-2,40	-8,5%	-1,83	-6,5%	-1,36	-4,8%
Hasselt	-2,37	-8,5%	-1,80	-6,5%	-1,33	-4,8%
Alle stations	-2,86	-9,2%	-2,35	-7,6%	-1,93	-6,2%

4.1.4 Effect op aantal overschrijdingen van de PM₁₀ daggrenswaarde

Tabel 39 laat het effect van de verschillende formules zien op het aantal overschrijdingen van de daggrenswaarde bij het toepassen van zeezout aftrek 'op dagbasis'. Deze waarden zijn indicatief (telkens 61 dagen per station) en zijn moeilijk te extrapoleren naar een volledig jaar. Omdat de bijdrage van zeezout op dagen met hogere PM-concentraties afneemt (zie eerder Figuur 91) zal de aftrek van zeezout enkel relevant zijn bij concentraties net boven de 50 µg/m³. De verschillen tussen de stations zijn dus louter te wijten aan de toevallige verdeling van de concentraties. Zo waren er in Mechelen toevallig 3 dagen met concentraties net boven 50 µg/m³. In Houtem (waar de bijdrage van

zeezout het hoogst is) en Aarschot bleek dat een aftrek van zeezout zelfs helemaal geen invloed had op het aantal overschrijdingen. Aangezien de volledige dataset (soms van alle stations) 365 dagen bevatte, kunnen de totalen gezien worden als een indicatie voor de gemiddelde afname per station, per jaar. Op basis van de formule op basis van Cl^- worden er dan 4 dagen met overschrijdingen aan zeezout toegewezen.

Tabel 39: Effect van zeezoutaftrek op de overschrijdingen van de PM_{10} daggrens (enkel projectdata)

	# dagen > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,24 Na^+	1,45 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	1,8 Cl^-
Houtem	7	0	0	0
Zelzate	11	-2	-2	-1
Mechelen	9	-3	-2	-2
Borgerhout	9	-1	-1	-1
Aarschot	6	0	0	0
Hasselt	5	-2	-2	0
Alle stations (som)	47	-8	-7	-4

4.1.5 Extrapolatie a.d.h.v. PM_{10} dataset [2003-2007]

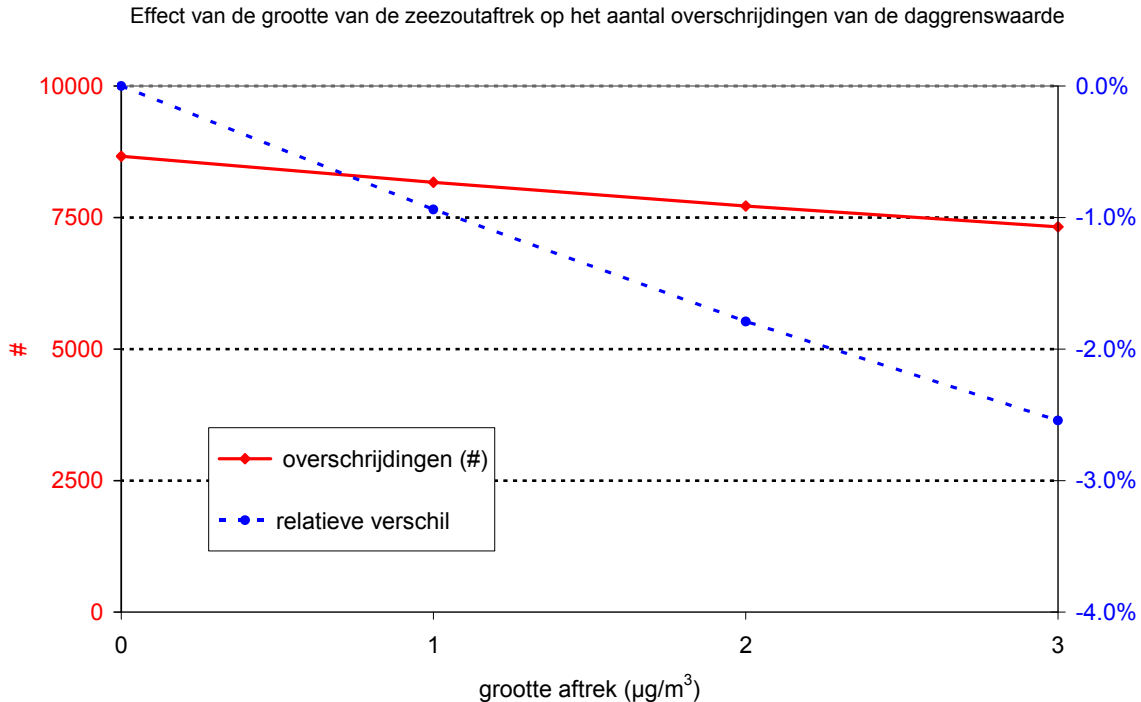
Om het effect op het aantal dagoverschrijdingen met een kleinere onzekerheid te berekenen werd gebruik gemaakt van een dataset met alle PM_{10} dagwaarden van de afgelopen 5 jaar (2003-2007). Deze dataset bestaat uit meer dan 54.000 valide dagwaarden waarvan er ca. 8600 groter zijn dan $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en is dus veel beter geschikt dan de dataset van dit project met slechts 47 dagwaarden groter dan $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In eerste instantie werd de relatie tussen de grootte van de aftrek en het aantal overschrijdingen bepaald (Figuur 103). In de figuur valt op dat de trend binnen het beperkte bereik als lineair kan benaderd worden, waardoor voor de volledige dataset volgende formule opgesteld kan worden:

$$\text{Daling overschrijdingen (\%meetdagen)} = 0,89 \cdot \text{aftrek } (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (z)$$

Dit wil dus zeggen dat een aftrek van $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de afgelopen 5 jaar in Vlaanderen zou leiden tot een gemiddelde afname van het aantal overschrijdingen met 0,89% van het totaal aantal meetdagen (= ca. 3 meetdagen per station per jaar).

Uit de dataset van dit project kan berekend worden dat de **gemiddelde zeezoutbijdrage in Vlaanderen $1,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is op dagen met concentraties boven de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$** (op basis van de formule met Cl^-). Dit is zoals verwacht beduidend lager dan de gemiddelde bijdrage voor 'alle' concentraties en toont alweer aan dat zeezout minder belangrijk is op dagen met hoge concentraties.

Met deze bijdrage werd het effect op het aantal overschrijdingen berekend volgens de formule (z). Een berekening per locatie is op zich interessanter, maar gezien het beperkt aantal meetdagen met concentraties groter dan $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zou de onzekerheid op een gemiddelde zeezoutbijdrage per station veel te hoog zijn. In Tabel 40 wordt deze formule (z) toegepast voor de drie verschillende correctiemethodes. Hieruit blijkt dat (op basis van de formule met enkel Cl^-) **1,05% van het totaal aantal meetdagen** een overschrijding geeft die **toe te wijzen is aan zeezout**. Dit komt dus op **gemiddeld minder dan 4 dagen** (meer bepaald 3,8 dagen) **per station, per jaar**, wat in goede overeenkomst is met de berekening op basis van de veel kleinere dataset van dit project. Deze waarde is wel lager dan de momenteel in Nederland gehanteerde zeezoutaftrek van 6 dagen, die ook gebaseerd is op de formule met Cl^- maar waarbij meer veronderstellingen dienden gemaakt te worden (ondermeer omdat de chemische samenstelling niet op PM_{10} bepaald was).



Figuur 103: Effect van de grootte van de zeezoutaf trek op het aantal overschrijdingen van de daggrenswaarde

Tabel 40: Effect van zeezoutaf trek op de overschrijdingen van de PM₁₀ daggrenswaarde (uitgebreide dataset)

	3,24 Na ⁺	1,45 Na ⁺ + Cl ⁻	1,8 Cl ⁻
Gemiddelde zeezoutbijdrage (µg/m ³) bij PM ₁₀ > 50 µg/m ³	2,32	1,69	1,18
Relatieve daling van het aantal overschrijdingen (% van alle meetdagen)	2,07%	1,51%	1,05%

Los van het feit of een aftrek aangewezen is, kan men wel stellen dat een 'forfaitaire aftrek' van een vast aantal overschrijdingen per jaar voor elk station sowieso niet de meest geschikte methode is omdat het aantal dagen tussen 50 en 51 µg/m³ per station en per jaar zeer sterk kan verschillen (zie ook Tabel 39). Het hanteren van een daggrenswaarde van 51 µg/m³ zou daarom een meer geschikte methodiek zijn indien men de bijdrage van 100% natuurlijk zeezout zou willen in rekening brengen³⁹.

4.1.6 Samenvatting

- De aftrek van zeezout als 'natuurlijk PM' is sowieso controversieel omdat
 - het niet zeker is dat zeezout volledig onschadelijk is
 - de grenswaarden gebaseerd zijn op totaal PM₁₀ (zonder aftrek)
- Indien er toch een aftrek overwogen wordt dan:
 - zou dit best gebeuren op basis van de formule **zeezout= 1,8 Cl**
 - zouden de jaargemiddelden gemiddeld met 2 µg/m³ dalen
 - zou het aantal overschrijdingen per jaar en per plaats gemiddeld met ca. 4 dagen afnemen
 - is het veel beter om een grenswaarde van 51 µg/m³ te hanteren dan overal een forfaitaire aftrek van een aantal overschrijdingsdagen toe te passen
 - zou men op Europees niveau eigenlijk ook de grenswaarden moeten herbekijken

³⁹ In theorie zou de daggrens 51,18 µg/m³ moeten zijn, maar aangezien het in Vlaanderen gebruikte datasysteem enkel met gehele getallen werk, wordt dit afgerond.

Noot: Tot slot kan er ook nog op gewezen worden dat de aftrek van zeezout vooral een issue is voor PM₁₀. Omdat zeezout zich doorgaans in de grove fractie tussen PM_{2,5} en PM₁₀ bevindt, is het van veel minder belang voor PM_{2,5}.

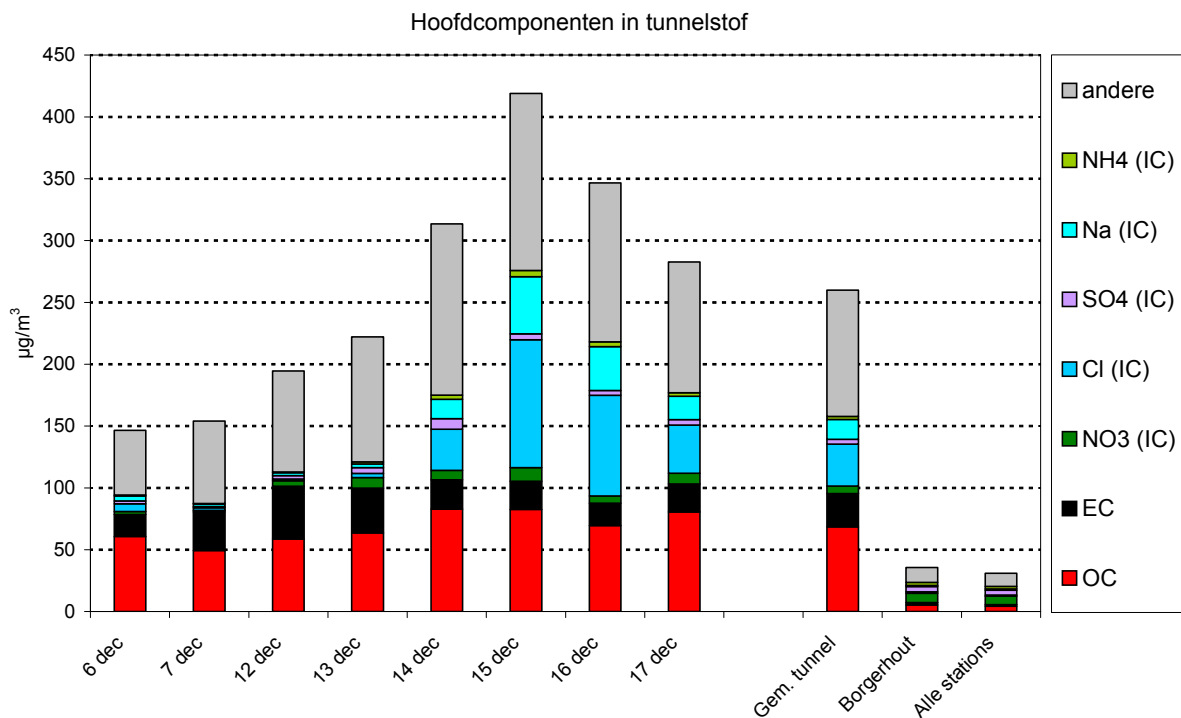
4.2 Extra metingen: tunnel- en smogmetingen

4.2.1 Toelichting

Na afloop van het eerste “Chemkar PM₁₀” project werden er nog bij drie ‘uitzonderlijke’ gelegenheden chemische analyses uitgevoerd van bemonsterde kwartsfilters. Twee maal betrof het filters die bemonsterd waren tijdens een winterse smogepisode en één maal ging het om filters die bemonsterd waren in de Waaslandtunnel in Antwerpen. Op deze filters werden enkel EC/OC en wateroplosbare ionen bepaald.

4.2.2 Samenstelling van tunnelstof uit de Waaslandtunnel

Terwijl VMM metingen deed i.v.m. de luchtkwaliteit in de Waaslandtunnel te Antwerpen (= 2 rijstroken, 2 km lang, diameter 9 m) werd er van de gelegenheid gebruik gemaakt om ook 8 kwartsfilters te bemonsteren met het oog op chemische karakterisatie. Bij de bemonstering werd gebruik gemaakt van dezelfde toestellen en filters als bij het “Chemkar PM₁₀” project. De toestellen werden op enkele honderden meters van het uiteinde van de tunnel geplaatst aan een zijwand (met bemonsteringskop in de tunnelruimte). Dat de pollutieniveaus beduidend hoger waren dan in gewone omgevingslucht bleek al snel tijdens de bemonstering. Op alle dagen bleken de toestellen namelijk voortijdig uit te vallen wegens de te grote onderdruk die veroorzaakt werd door de zeer hoge belading van de filters. Gemiddeld kon er telkens ongeveer 25 m³ (± de helft van het normaal volume) bemonsterd worden. Hoewel de resultaten dus niet helemaal representatief zijn voor de volledige dag kan men toch verwachten dat ze een goede indicatie zijn van de samenstelling van de tunnellucht. Op de filters werden EC/OC⁴⁰ en wateroplosbare ionen bepaald.



Figuur 104: Concentraties van de hoofdcomponenten in tunnelstof vs. gemiddelden in de buitenlucht

⁴⁰ Wanneer de belading hoog is wordt de scheiding tussen EC en OC bij de TOT techniek bemoeilijkt, wat de onzekerheid op beide concentraties doet toenemen. De som van beide (TC) blijft echter betrouwbaar.

Tabel 41: Samenstelling tunnelstof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

datum	Vol. (m^3)	PM ₁₀	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
06/12/2007	24,8	147	60,7	17,7	2,4	6,4	2,2	4,2	0,7	0,16	0,13	0,37
07/12/2007	26,6	154	49,4	31,1	1,4	2,1	1,0	2,0	0,4	0,07	0,03	0,14
12/12/2007	24,0	194	58,6	42,8	4,4	1,4	2,7	2,2	0,8	0,23	0,06	0,58
13/12/2007	26,5	222	63,6	36,2	8,5	3,4	4,6	2,9	1,8	0,42	0,07	1,19
14/12/2007	25,0	314	82,9	23,8	7,6	33,2	8,5	15,7	3,5	0,90	0,06	1,54
15/12/2007	25,4	419	82,7	22,7	11,0	103,4	4,8	46,1	5,1	1,58	0,08	2,69
16/12/2007	28,0	347	69,6	18,1	5,7	81,4	3,9	35,7	3,8	1,81	0,06	1,27
17/12/2007	25,0	283	80,6	22,7	8,7	38,9	4,4	18,8	3,0	0,74	0,05	1,51
Gem. tunnel	25,6	260	68,5	26,9	6,2	33,8	4,0	15,9	2,4	0,74	0,07	1,16
Gem. Borgerhout	55,1	36	5,3	2,0	7,6	1,1	4,2	1,0	2,3	0,57	0,10	0,31
Gem. alle stations	55,1	31	4,4	1,2	6,8	1,1	3,8	0,9	2,1	0,54	0,10	0,27
<i>Ratio tunnel / alle stations</i>	<i>0,5</i>	<i>8,4</i>	<i>15,6</i>	<i>22,2</i>	<i>0,9</i>	<i>31,5</i>	<i>1,0</i>	<i>18,1</i>	<i>1,1</i>	<i>1,4</i>	<i>0,7</i>	<i>4,3</i>

In Tabel 41 en Figuur 104 is duidelijk te zien dat PM₁₀, EC en OC een grootteorde hoger zijn dan in de omgevingslucht. Voor PM₁₀ werden in de tunnel concentraties tot boven de 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten en is de gemiddelde concentratie maar liefst 8 keer hoger dan de gemiddelde concentratie tijdens het Chemkar project. Voor OC is de concentratie 16 keer hoger en voor EC zelfs 22 keer hoger dan gemiddeld in Vlaanderen. De secundaire ionen (NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺) vertonen min of meer dezelfde concentraties als in de buitenlucht. Voor Na⁺ en Cl⁻ worden er zeer hoge waarden gemeten tussen 14 en 17 december. Dit is vrijwel zeker toe te schrijven aan het gebruik van strooizout. Iets wat ook blijkt uit het feit dat Mg²⁺ niet toeneemt op deze dagen. Vreemd is wel dat de concentraties van Cl⁻ iets meer dan 2 keer hoger zijn dan Na⁺ op die dagen, terwijl men voor puur NaCl een factor van 1,5 zou verwachten. Mogelijk heeft de zeer zware belading van de filters voor een probleem bij de analyse gezorgd.

Hoewel deze metingen zeker geen volledig beeld geven van de samenstelling van tunnelstof, kan men toch met zeer grote zekerheid zeggen dat de vervuiling in de tunnel – door de beperkte verdunning – veel geconcentreerder is dan in de buitenlucht en dat dit vooral te wijten is aan de veel hogere concentraties voor EC en OC.

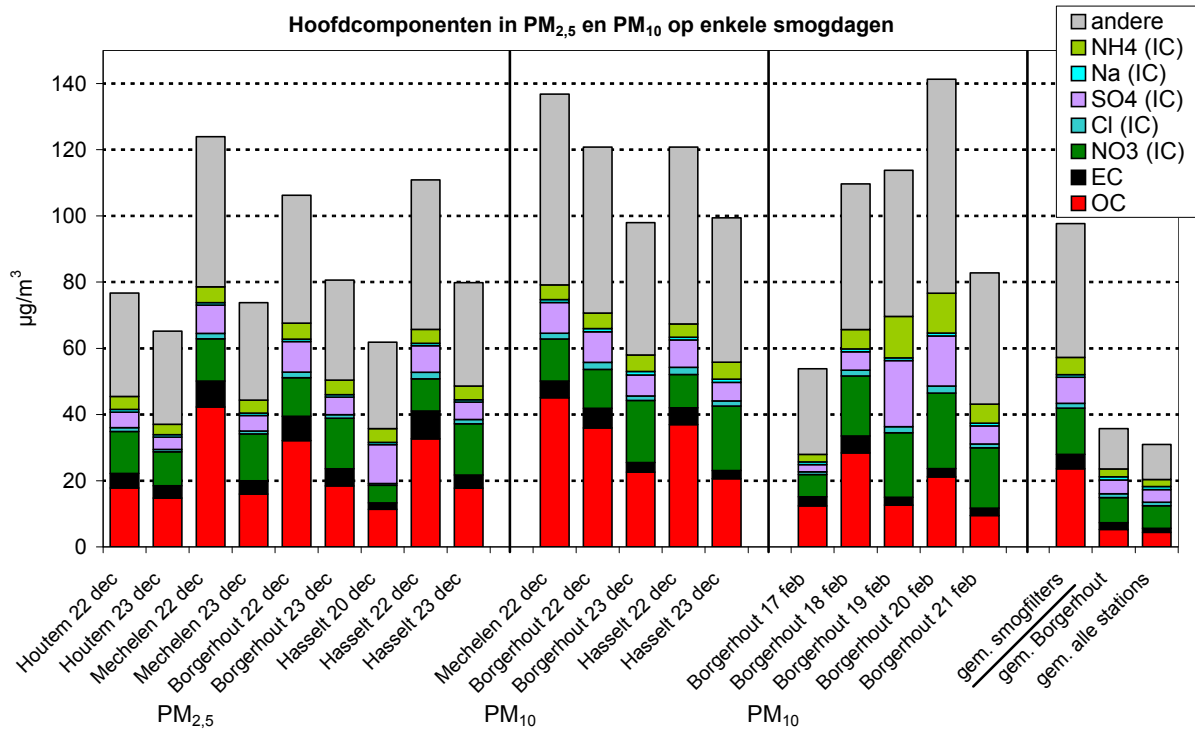
Noot: op de tunnelfilters werd ook de koolstof-isotopenverhouding bepaald. Dit komt verderop in dit hoofdstuk aan bod.

4.2.3 Samenstelling PM op dagen met wintersmog

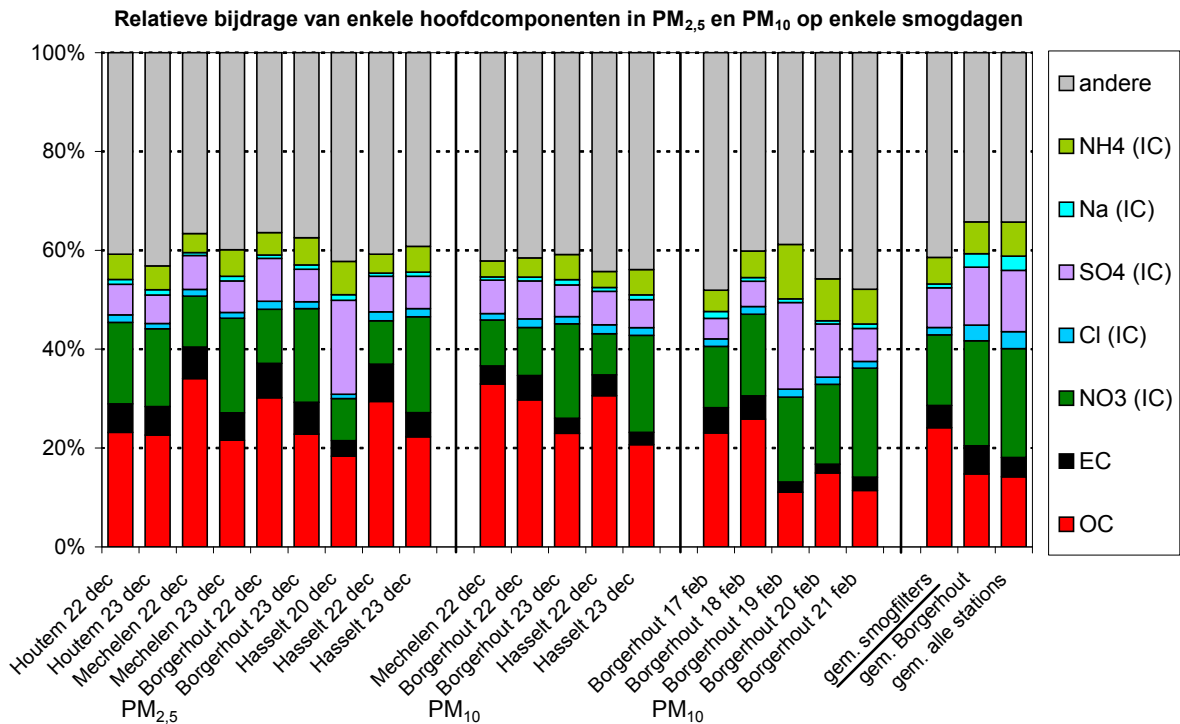
Na afloop van het Chemkar project werden bij 2 smogepisodes filters geanalyseerd op EC/OC en wateroplosbare ionen. Beide episodes vonden plaats tijdens vergelijkende PM-metingen in de winter 2007-2008. Tijdens de eerste episode waren zowel PM_{2,5} als PM₁₀ filters beschikbaar van verschillende locaties. Bij de tweede periode waren enkel PM₁₀ filters uit Borgerhout beschikbaar. De resultaten zijn samengevat in Tabel 42, Figuur 105 en Figuur 106.

Uit de dataset blijkt dat de samenstelling van de bepaalde componenten tijdens de eerste smogperiode vrij constant was over de verschillende locaties en dat de concentraties op 22 december doorgaans beduidend hoger waren dan op 23 december. Opvallend is dat het aandeel van OC beduidend hoger is en het aandeel van de secundaire ionen minder is dan gemiddeld bij het Chemkar project. Dit is tegenovergesteld aan de bevindingen van het Chemkar project (zie Figuur 91) waarbij

de relatieve bijdrage van secundaire ionen toeneemt op dagen met hoge concentraties (en OC min of meer constant blijft). In Hasselt was er ook een filter beschikbaar van 20 december en hierbij valt de veel hogere concentratie aan sulfaat op. Ook bij de smogepisode in februari in Borgerhout is te zien dat de sulfaatconcentratie vrij sterk varieert op enkele dagen. Op 18 februari is organisch materiaal duidelijk de belangrijkste fractie, terwijl een dag later de secundaire anorganische ionen die rol op zich nemen. Dit alles toont nogmaals aan hoe complex aërosolchemie wel is en dat er ook op smogdagen tal van verschillende processen aan het werk zijn.



Figuur 105: Concentraties van enkele hoofdc componenten tijdens de onderzochte smogdagen

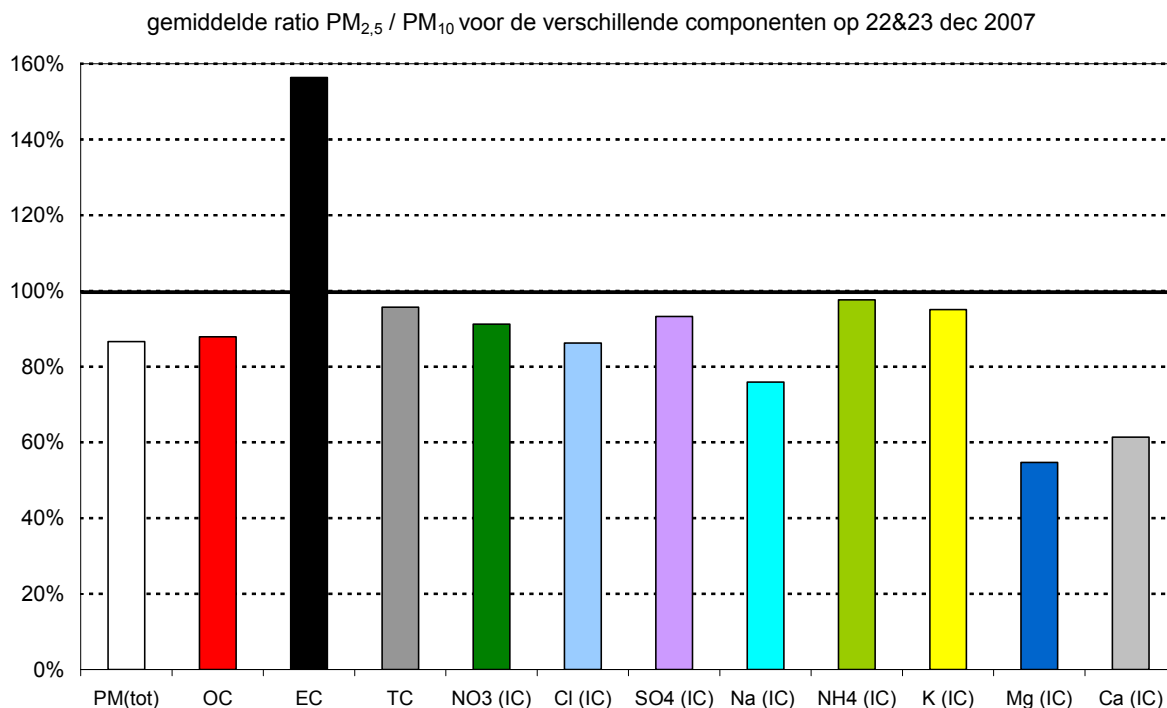


Figuur 106: Relatieve bijdrage van enkele hoofdc componenten in fijn stof tijdens de onderzochte smogdagen

Tabel 42: Samenstelling van fijn stof bemonsterd tijdens de onderzochte dagen met wintersmog ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Type	Locatie + datum	PM (tot)	OC	EC	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
PM _{2.5}	Houtem 22 dec	77	17,8	4,4	12,7	1,1	4,7	0,8	3,9	1,05	0,01	0,19
PM _{2.5}	Houtem 23 dec	65	14,7	3,7	10,2	0,7	3,7	0,7	3,1	0,87	0,01	0,19
PM _{2.5}	Mechelen 22 dec	124	42,2	7,9	12,8	1,7	8,5	0,7	4,8	1,63	0,02	0,23
PM _{2.5}	Mechelen 23 dec	74	15,9	4,1	14,2	0,8	4,7	0,7	4,0	0,96	0,01	0,22
PM _{2.5}	Borgerhout 22 dec	106	32,1	7,4	11,6	1,7	9,3	0,7	4,8	1,35	0,01	0,21
PM _{2.5}	Borgerhout 23 dec	81	18,4	5,2	15,3	1,1	5,3	0,7	4,4	1,10	0,01	0,18
PM _{2.5}	Hasselt 20 dec	62	11,3	2,0	5,3	0,5	11,8	0,7	4,2	0,92	0,01	0,15
PM _{2.5}	Hasselt 22 dec	111	32,7	8,4	9,7	2,0	8,0	0,7	4,3	1,44	0,01	0,26
PM _{2.5}	Hasselt 23 dec	80	17,8	3,9	15,5	1,3	5,2	0,7	4,2	1,18	0,02	0,27
PM ₁₀	Mechelen 22 dec	137	45,1	5,0	12,7	1,8	9,3	0,9	4,5	1,61	0,03	0,40
PM ₁₀	Borgerhout 22 dec	121	35,9	6,0	11,8	2,1	9,3	0,9	4,7	1,39	0,02	0,38
PM ₁₀	Borgerhout 23 dec	98	22,5	2,9	18,8	1,4	6,3	1,0	5,0	1,22	0,03	0,31
PM ₁₀	Hasselt 22 dec	121	36,9	5,1	10,1	2,2	8,2	0,9	3,9	1,54	0,03	0,56
PM ₁₀	Hasselt 23 dec	99	20,6	2,5	19,5	1,6	5,6	1,0	5,1	1,27	0,03	0,30
PM ₁₀	Borgerhout 17 feb	54	12,4	2,8	6,7	0,8	2,2	0,8	2,3	0,70	0,05	0,20
PM ₁₀	Borgerhout 18 feb	110	28,4	5,1	18,1	1,7	5,6	0,9	5,9	2,03	0,07	0,51
PM ₁₀	Borgerhout 19 feb	114	12,6	2,3	19,5	1,9	20,0	0,8	12,6	3,23	0,21	0,25
PM ₁₀	Borgerhout 20 feb	141	21,1	2,6	22,8	2,1	15,2	0,9	12,0	2,69	0,21	0,94
PM ₁₀	Borgerhout 21 feb	83	9,5	2,2	18,3	1,2	5,5	0,8	5,8	1,56	0,06	0,47
PM_x	gem. smogdagen	98	23,6	4,4	14,0	1,5	7,8	0,8	5,2	1,46	0,05	0,33
PM₁₀	gem. Borgerhout	36	5,3	2,0	7,6	1,1	4,2	1,0	2,3	0,57	0,10	0,31
PM₁₀	gem. alle stations	31	4,4	1,2	6,8	1,1	3,8	0,9	2,1	0,54	0,10	0,27

Op de dagen waarop zowel PM_{2.5} als PM₁₀ filters beschikbaar waren, kon de verdeling van de verschillende componenten over de fracties berekend worden. Qua totale massa blijkt de ratio PM_{2.5}/PM₁₀ 87% te bedragen. Voor nitraat, sulfaat, ammonium en kalium blijkt dit percentage iets hoger te liggen, wat aangeeft dat deze componenten vooral in de fijne fractie voorkomen. Voor natrium, magnesium en calcium worden lagere waarden gevonden, wat aangeeft dat ze ook in de grove fractie belangrijk zijn. De vrij hoge ratio van chloride (86%) is enigszins verwonderlijk omdat zeezout toch een aanzienlijk aandeel in de grove fractie heeft. Mogelijk is een antropogene bijdrage (bv. verbranding van materialen die chloor bevatten) hiervoor verantwoordelijk. Zeer opvallend is het feit dat de ratio voor EC beduidend hoger is dan 100%, iets wat in theorie niet kan. Dit feit heeft hoogstwaarschijnlijk een analyse-technische oorzaak. Bij zeer hoge beladingen van de filters (zoals hier het geval was) wordt de scheiding tussen OC en EC namelijk beduidend moeilijker. TC, de totale hoeveelheid koolstof (waarvan de waarde zeer betrouwbaar is) blijkt wel lager dan 100% te zijn. Waarschijnlijk is de scheiding bij de PM_{2.5} filters dus relatief meer in het voordeel van EC gebeurd. Waarom dit systematisch bij alle PM_{2.5} filters gebeurde is echter niet duidelijk.



Figuur 107: Gemiddelde ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ voor de verschillende componenten op 22&23 december 2007

4.3 Vergelijkingen met automatische monitoren

4.3.1 Inleiding

Omdat een gravimetrische bepaling van fijn stof zeer arbeidsintensief is en niet toelaat om fluctuaties op korte termijn te zien, wordt fijn stof in routine gemeten aan de hand van automatische monitoren. Verschillende types automatische monitoren onderschatten hierbij doorgaans de concentraties fijn stof ten opzichte van de gravimetrische (referentie) meting. De oorzaak van dit probleem ligt vermoedelijk voor een groot stuk bij de verfluchtiging van bepaalde componenten van het fijn stof in de (verwarmde) inlaat van deze toestellen. Om hieraan tegemoet te komen worden de resultaten van de automatische monitoren vermenigvuldigd met een factor om zo equivalentie te bekomen met de gravimetrische methode. Hoewel de factor (de verhouding van de gravimetrische waarde tot de automatische waarde) in de praktijk van dag tot dag blijkt te variëren wordt er om praktische redenen gewerkt met één factor⁴¹.

Het feit dat er op de plaatsen van het Chemkar project ook steeds automatische monitoren aanwezig waren, laat toe om de verschillen met de gravimetrische methode te bekijken in functie van bepaalde componenten. Uit het onderzoek van de correlaties tussen de bij de monitoren ontbrekende fractie en enkele componenten met potentieel tot verlies (Tabel 43) bleek NO_3^- de sterkste correlatie te vertonen voor twee van de drie onderzochte monitoren. De derde monitor, die uitgerust is met een systeem om voor verdamping te corrigeren, vertoonde veel minder correlatie. Dit is niet verwonderlijk aangezien er bij deze monitor veel minder systematische onderschatting plaatsvindt. De goede correlatie met NO_3^- is niet verwonderlijk en werd in de literatuur reeds eerder beschreven⁴². Men kan dus stellen dat de waargenomen verschillen vrijwel zeker te maken hebben met de verdamping van NH_4NO_3 . De reden waarom NO_3^- nog iets beter correleert dan NH_4^+ is dat deze laatste ook geassocieerd is met SO_4^{2-} (vooral als $(NH_4)_2SO_4$, maar mogelijk ook deels als NH_4HSO_3 , ammoniumbisulfaat). Onder deze vorm is NH_4^+ echter veel minder vluchtig.

⁴¹ Comparative PM10 and PM2.5 Measurements in Flanders, Period 2006-2007, VMM (2008).

⁴² Faveza O et al., Characterization and contribution to PM2.5 of semi-volatile aerosols in Paris (France). Atmospheric Environment 2007, Vol 41, p 7969-7976

Tabel 43: Correlatiecoëfficiënten voor de verschillen tussen de automatische monitoren en de gravimetrische referentie enerzijds en enkele componenten anderzijds

r	OC	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	???*
Ref - ESM	0,58	0,86	0,66	0,79	0,35
Ref - TEOM	0,59	0,95	0,61	0,91	0,07
Ref - FDMS	-0,02	0,26	-0,02	0,12	0,34

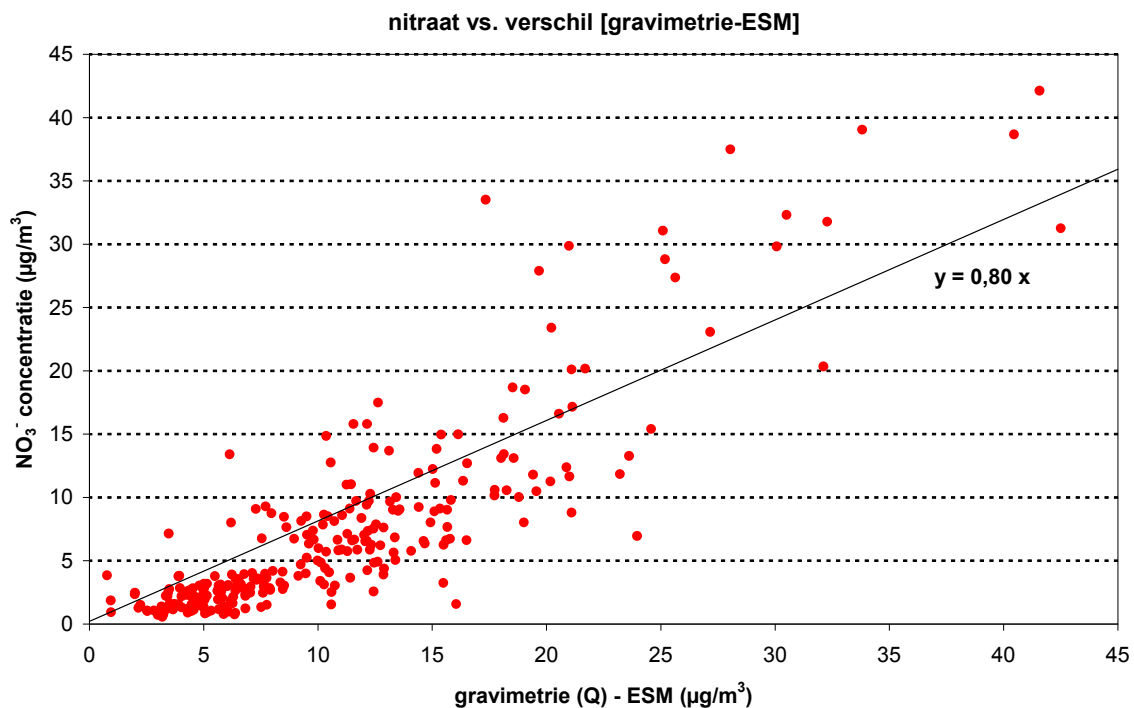
*??? = niet verklaarde fractie. Dit is het verschil tussen totaal PM₁₀ en de som van de verschillende fracties, deze fractie bestaat vermoedelijk voor een aanzienlijk deel uit water

In de volgende secties worden de correlaties met NO₃⁻ voor de drie monitoren verder bekeken.

4.3.2 De beta-attenuatie monitor (ESM)

De ESM-monitor wordt gebruikt voor de bepaling van PM in het telemetrische meetnet van de VMM. Bij deze monitor wordt gebruik gemaakt van een dynamische verwarming van de inlaat. In de praktijk wordt de temperatuur van de inlaat met een zekere marge boven de omgevingstemperatuur gehouden.

In Figuur 108 is de orthogonale regressielijn⁴³ weergegeven voor de onderschatting van de ESM monitor en de nitraat concentratie. De factor 0,80 is een bijkomende indicatie dat de verloren component NH₄NO₃ is. Het massa-aandeel van NO₃⁻ in NH₄NO₃ is namelijk 0,79. Bij hogere concentraties van NO₃⁻ lijkt de onderschatting van de ESM wel kleiner te worden, wat mogelijk betekent dat dan slechts een deel van het NH₄NO₃ verloren gaat.

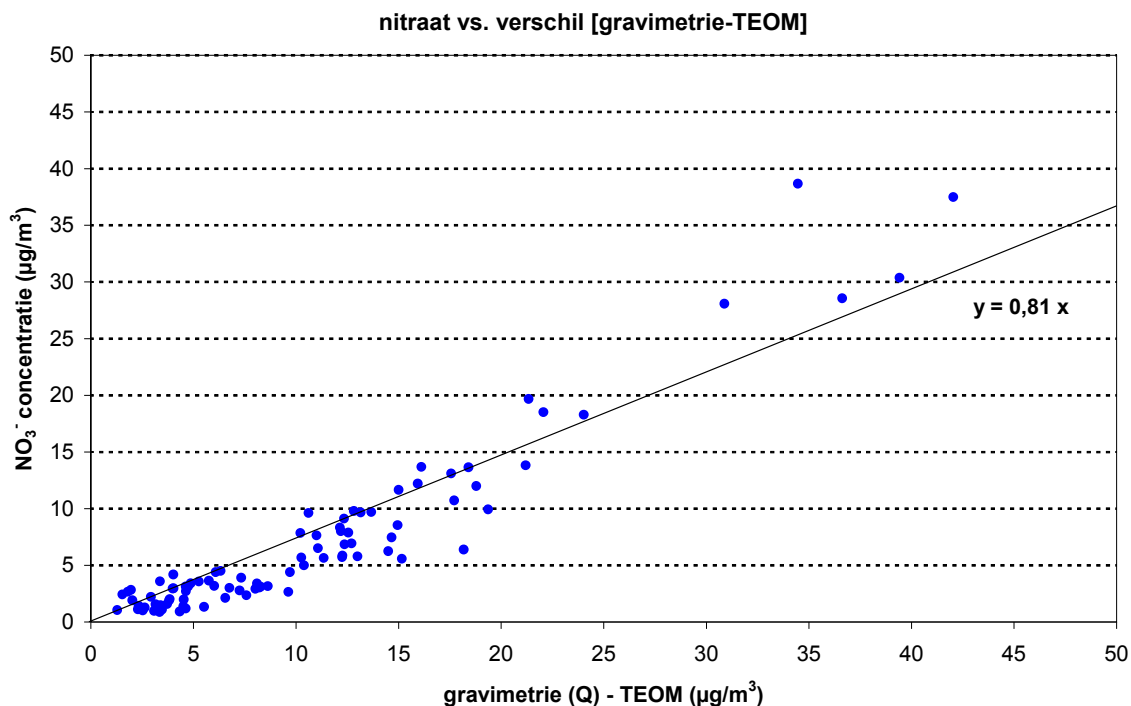


Figuur 108: De nitraatconcentratie vs. het verschil tussen de gravimetrische meting en de ESM

4.3.3 De TEOM monitor

De TEOM monitor was lange tijd de standaardmonitor voor het meten van fijn stof in het VMM netwerk 'specifieke studies'. De laatste jaren worden er in dit netwerk echter vooral FDMS toestellen gebruikt (zie volgende punt). Bij de TEOM monitor wordt de inlaat op een constante hoge temperatuur van 50°C gehouden.

⁴³ in tegenstelling tot gewone lineaire regressie wordt bij orthogonale regressie de afstand loodrecht op de rechte gebruikt. Hiermee wordt er rekening gehouden met een onzekerheid in x en y.

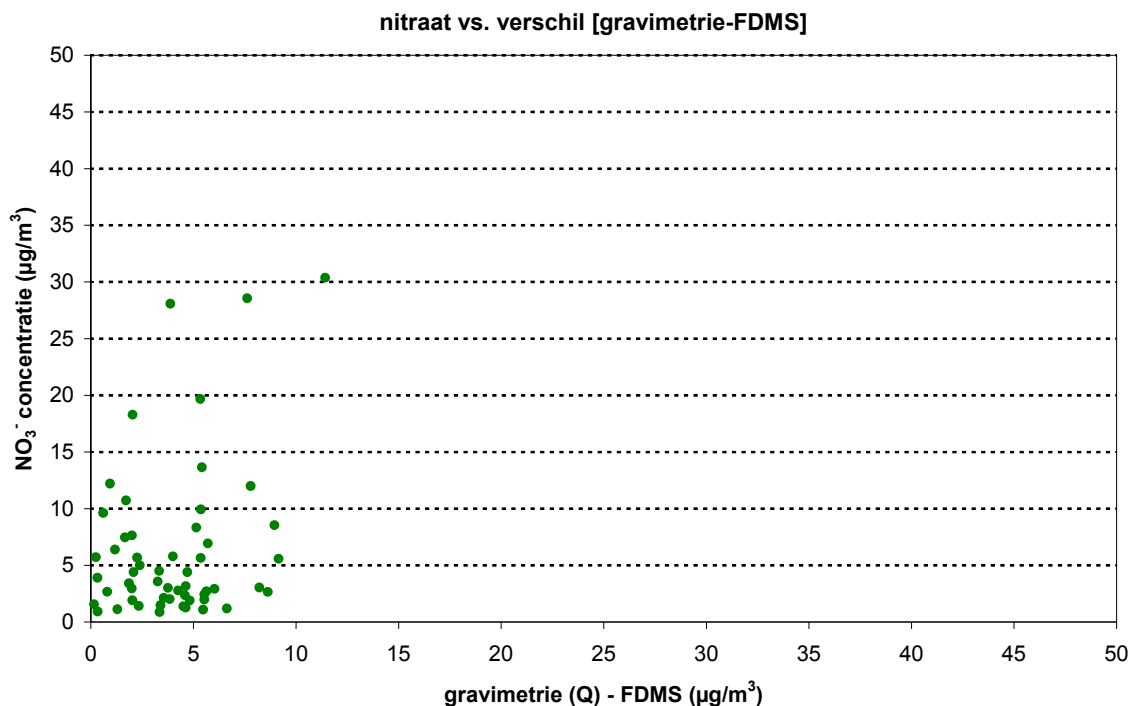


Figuur 109: De nitraatconcentratie vs. het verschil tussen de gravimetrische meting en de TEOM

In Figuur 109 is de orthogonale regressielijn weergegeven voor de onderschatting van de TEOM monitor en de NO_3^- concentratie. Hierbij wordt aan de hand van orthogonale regressie een factor van 0,81 gevonden, wat dus ook een goede indicatie is dat NH_4NO_3 de onderschatting veroorzaakt. Hoewel er beduidend minder dataparen beschikbaar zijn, lijkt de onderschatting bij hoge concentraties (in tegenstelling tot bij de ESM) nauwelijks te dalen. Dit is waarschijnlijk het gevolg van de constant hoge temperatuur van de inlaat.

4.3.4 De FDMS monitor

De FDMS monitor kan beschouwd worden als een TEOM monitor met een extra unit die toelaat de verdamping van het fijn stof te meten (en vervolgens op te tellen bij de gemeten waarde). Het toestel maakt ook wel gebruik van een verwarmde inlaat, maar deze bevindt zich slechts op 30°C . Hoewel het aantal beschikbare dataparen kleiner was dan bij ESM en TEOM is het toch al duidelijk dat er nauwelijks een correlatie is. Dit wijst er op dat het meetprincipe van de FDMS vrij goed in staat is om te compenseren voor verdamping van NH_4NO_3 .



4.3.5 Conclusie

De goede correlatie en de factor van ca. 0,8 zijn een sterke indicatie dat de onderschatting van de ESM en TEOM monitoren grotendeels veroorzaakt wordt door verdamping van NH₄NO₃ in deze toestellen. Omdat de relatieve bijdrage van NH₄NO₃ van dag tot dag varieert, zou men in het ideaal geval per dag een andere factor moeten toepassen om de resultaten van de automatische monitor te corrigeren. Omdat NO₃⁻ echter niet in routine wordt gemeten is dit niet mogelijk en wordt er één vaste factor gebruikt. Hierbij moet men er zich echter wel van bewust zijn dat dit op dagbasis tot een zekere fout kan leiden. Aangezien de concentratie van NO₃⁻ doorgaans (maar niet altijd) vrij constant is over Vlaanderen zou men eventueel de monitoren (achteraf) kunnen corrigeren door gebruik te maken van één of enkele meetplaatsen waar men op dagbasis NO₃⁻ zou bepalen.

4.4 Isotopenratio's

4.4.1 Inleiding

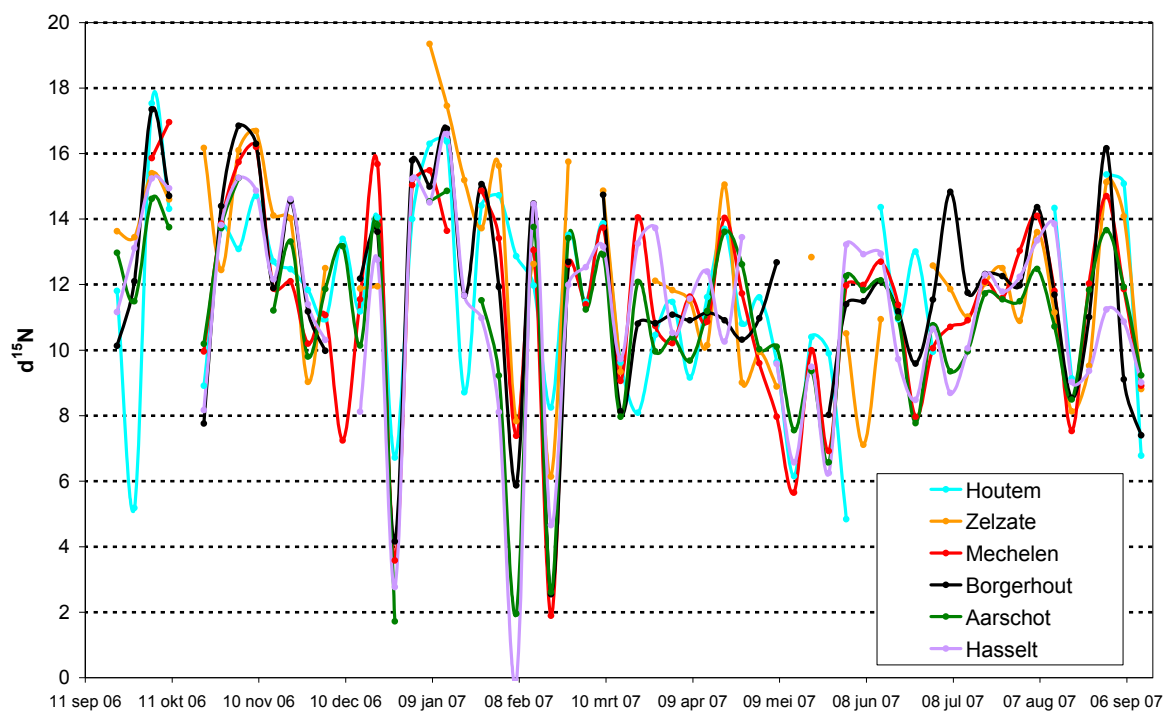
Het Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel, een instituut van het Joint Research Centre van de Europese Commissie, bood aan om als demonstratieproject koolstof- en stikstof isotopenanalyses uit te voeren op Chemkar filters. De isotopenverhoudingen (IR) ¹³C/¹²C en ¹⁵N/¹⁴N werden bepaald met een stable isotope ratio massaspectrometer (SIR-MS). Hiervoor werd telkens een tweede punch genomen uit het stuk kwartsfilter dat eerder voor EC/OC analyse werd gebruikt.

In het verleden is gebleken dat er bij tal van chemische en fysische processen (en dus mogelijk ook bij de vorming van fijn stof) isotopische fractionatie optreedt door het verschil in reactiesnelheid tussen de verschillende isotopen van eenzelfde atoom. Het bepalen van de IR kan op deze manier mogelijk een bijdrage leveren in het onderscheiden van verschillende vormingsprocessen (bronnen). Vaak is de gemeten isotopenverhouding echter het gevolg van een combinatie van verschillende bijdragen, waardoor interpretatie bemoeilijkt wordt. Een meting van de isotopische samenstelling direct bij de bron (indien gekend) en/of de relatie met een andere gerelateerde parameter kan dan soms uitsluitel geven. In het minst gunstige geval vertonen verschillende bronnen eenzelfde isotopische signatuur en kan IR-data geen directe meerwaarde bieden.

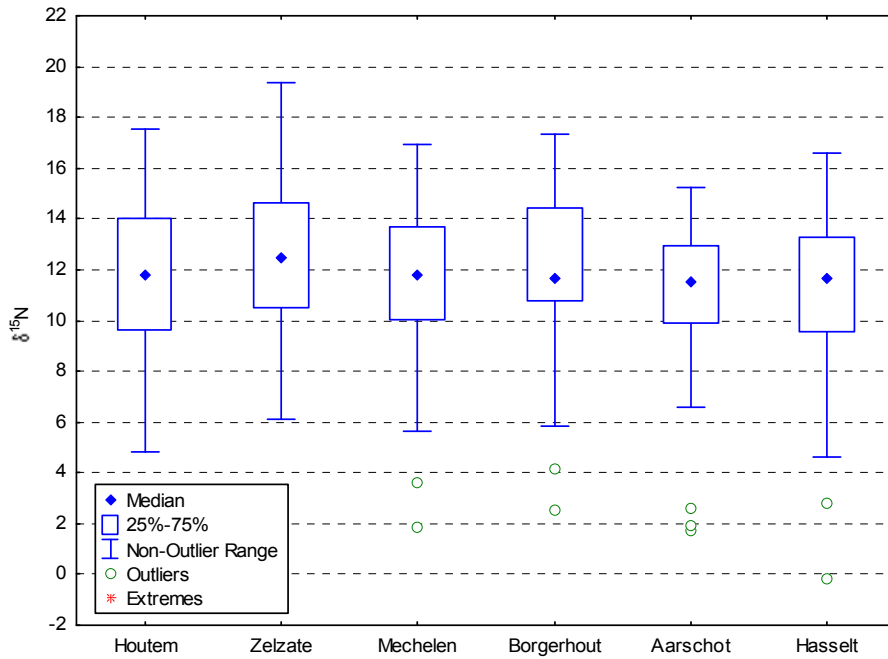
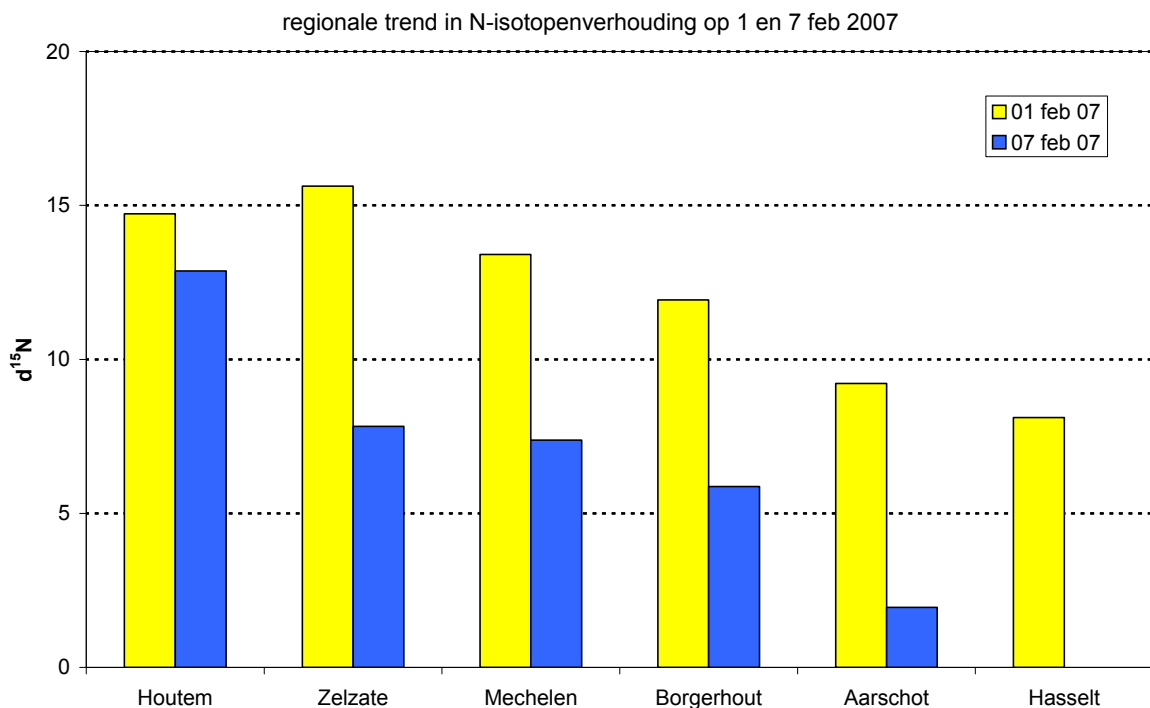
Omdat de verschillen in isotopische samenstelling doorgaans zeer klein zijn, wordt de isotopenverhouding standaard uitgedrukt als een duizendste van de relatieve afwijking ten opzichte van een internationale CO₂-standaard (voor C) en atmosferisch N₂ (voor N). Deze waarden worden aangeduid met $\delta^{13}\text{C}$ en $\delta^{15}\text{N}$.

4.4.2 Stikstof isotopenverhouding

Stikstof in fijn stof is vooral afkomstig van nitraat (NO₃⁻) en ammonium (NH₄⁺), daarnaast kan er ook nog een kleine bijdrage zijn van N-atomen in organische moleculen. Figuur 110 toont het verloop van $\delta^{15}\text{N}$ voor alle stations. Hierbij blijkt er een relatief grote spreiding in de tijd te zijn in de IR met een algemene trend die zich over alle stations voordoet. Hoewel er doorgaans weinig regionale verschillen zijn waar te nemen (Figuur 111) zijn er toch enkele dagen met duidelijk systematische, regionale verschillen. Met name op 1 en 7 februari 2007 kan er een duidelijke trend van west naar oost worden waargenomen (Figuur 112). Op beide dagen was er aanvoer van maritieme lucht. Wat deze regionale trend veroorzaakte is echter nog niet duidelijk. Verder kan ook nog opgemerkt worden dat de 3 dagen met de laagste ratio zich voordoen onder verschillende omstandigheden: 27 dec 2006 = oostelijk transport/stationair, 7 feb 2007 = maritieme lucht (uit NW), 19 feb 2007 = stationair. Hieruit kan dus niet direct extra informatie gewonnen worden.

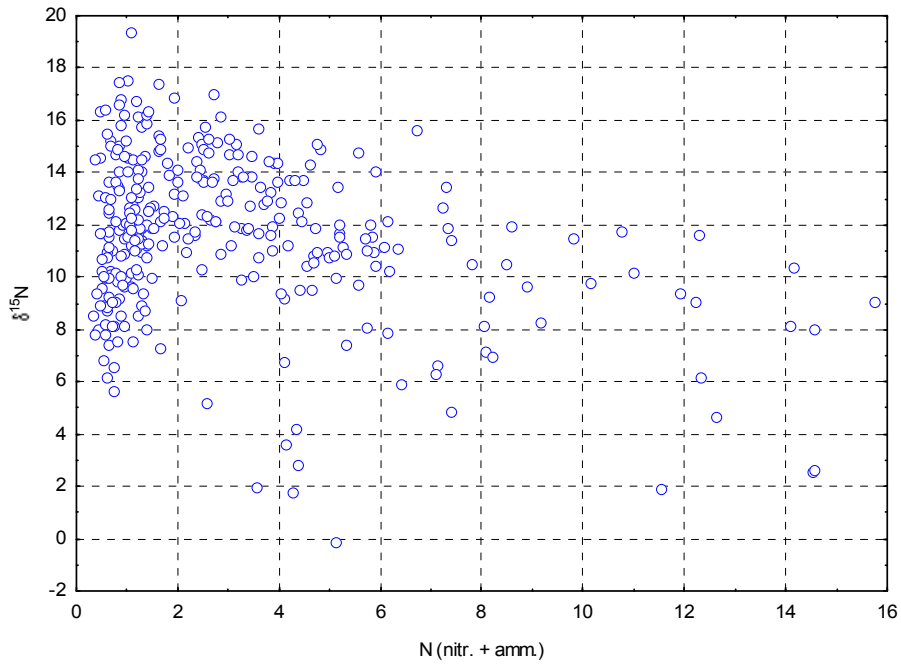


Figuur 110: Jaarverloop van $\delta^{15}\text{N}$ voor alle stations

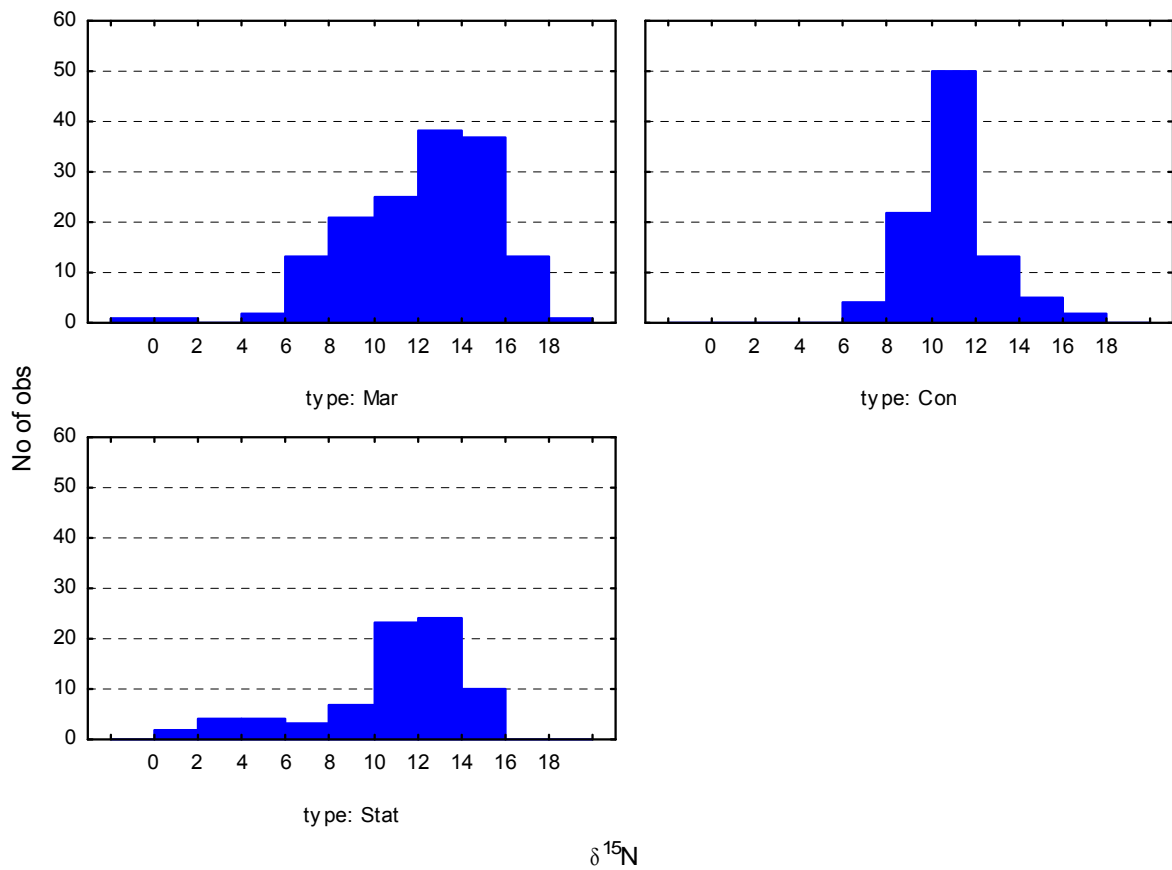
Figuur 111: Boxplot van $\delta^{15}\text{N}$ voor alle stations

Figuur 112: Regionale trend in N-isotopenverhouding op 1 en 7 feb 2007

De relatie tussen $\delta^{15}\text{N}$ en de som van nitraat-stikstof en ammonium-stikstof is weergegeven in Figuur 113. Hoewel de scatter groot is kan er toch een daling bij hogere concentraties worden waargenomen. Ook de histogrammen voor $\delta^{15}\text{N}$ in functie van de oorsprong van de luchtmassa (Figuur 114) laten een zekere trend zien: het histogram voor maritieme lucht heeft de hoogste dichtheid voor een $\delta^{15}\text{N}$ tussen 12 en 16. Voor continentale lucht wordt echter de maximale dichtheid tussen 10 en 12 waargenomen. Een mogelijke hypothese is dat dit te maken heeft met de atmosferische levensduur van ammonium en/of nitraat. Naast deze verbanden werden ook nog tal van andere parameters onderzocht, maar er werd nergens een duidelijke correlatie gevonden die meer informatie over de waargenomen trends in $\delta^{15}\text{N}$ kan verklaren.



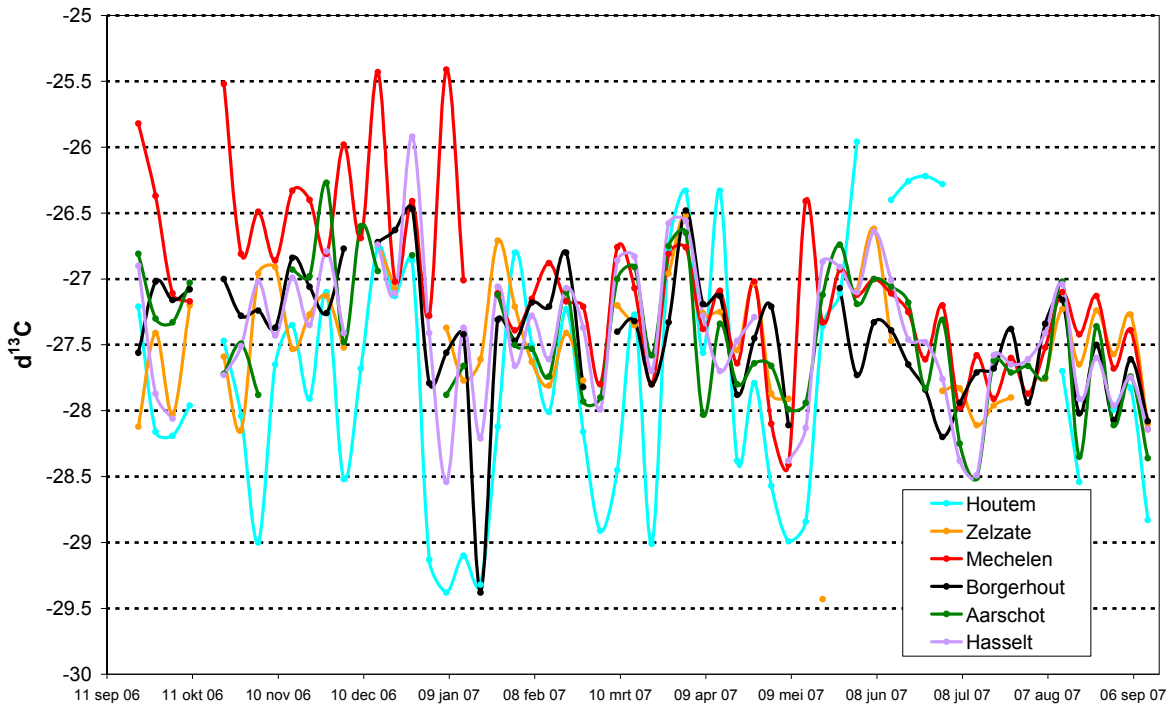
Figuur 113: Scatterplot van $\delta^{15}\text{N}$ vs. N-massa van nitraat en ammonium samen



Figuur 114: Histogrammen voor $\delta^{15}\text{N}$ in functie van de oorsprong van de luchtmassa

4.4.3 Koolstof isotopenverhouding

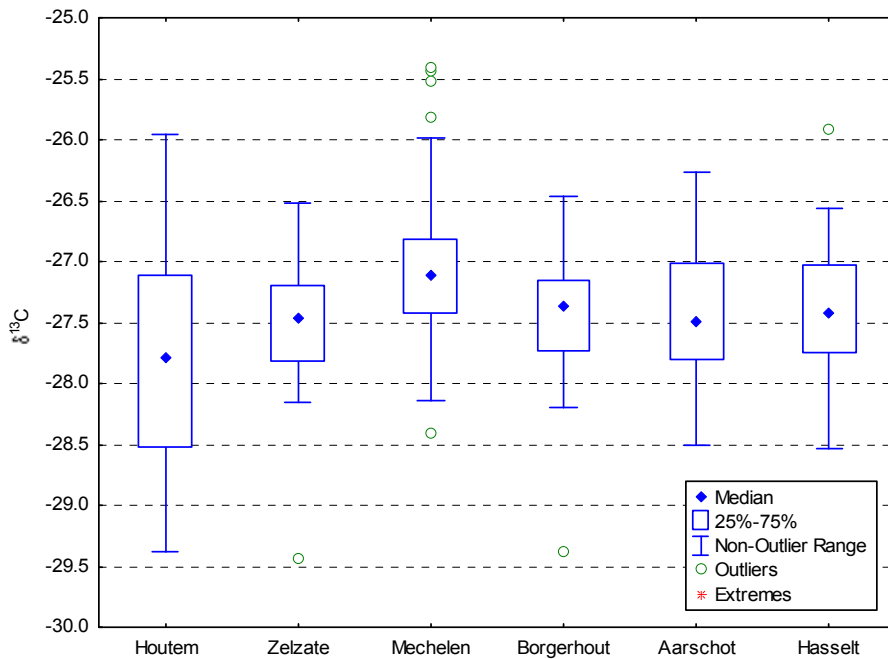
Koolstof in fijn stof kan heel wat verschillende bronnen hebben (verbranding van fossiele brandstoffen, verbranding van hout, vorming van secundaire organische aerosolen, pollen en stuifmeel, etc.). Figuur 115 toont het verloop van $\delta^{13}\text{C}$ voor alle stations. Hoewel de absolute verschillen veel kleiner zijn dan bij stikstof kunnen er zowel verschillen in tijd als in locatie (zie ook Figuur 116) worden waargenomen. Tijdens het begin van het project vallen de hogere waarden in Mechelen en de lagere waarden in Houtem op. De 4 dagen met de hoogste ratio's in Mechelen doen zich telkens voor bij wind uit zuidelijke richting, dit is de straatkant maar ook de kant van de industriezone. De laagste ratio's in Houtem worden vrijwel steeds gemeten bij aanvoer van maritieme lucht. De dagen met relatief hoge ratio's in Houtem tijdens het tweede deel van het project worden vooral gekenmerkt door aanvoer van lucht uit het oosten of zuiden.



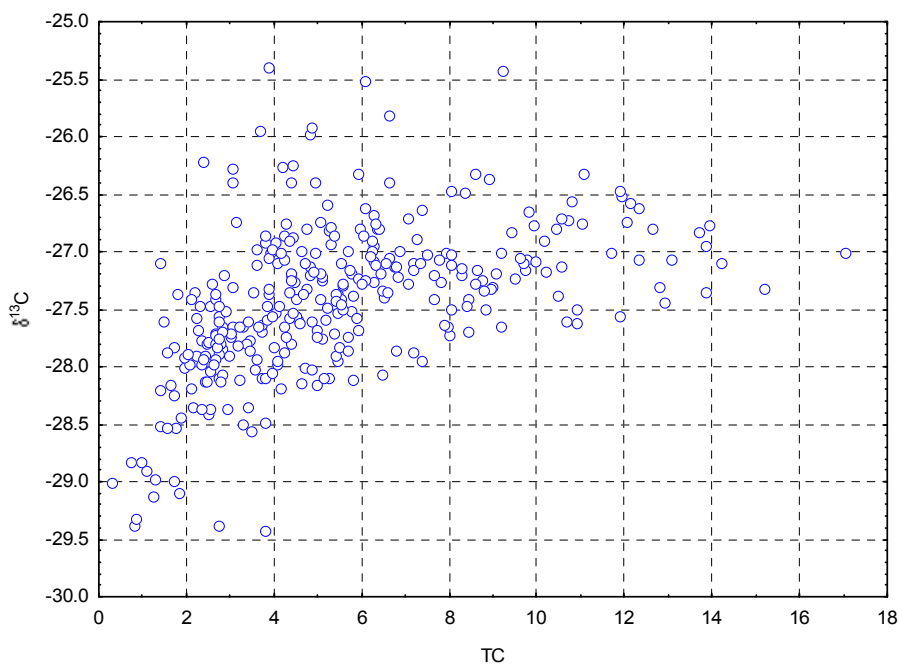
Figuur 115: Jaarverloop van $\delta^{13}\text{C}$ voor alle stations

Zoals eerder werd vermeld, werden op de tunnelfilters ook $\delta^{13}\text{C}$ metingen uitgevoerd. Daarbij werd een gemiddelde waarde van -26,7 gevonden en lagen alle filters tussen -25,7 en -27,3. Als men deze range zou beschouwen als typisch voor verkeersemisatie (of verbranding van fossiele brandstoffen in het algemeen?), dan zou men kunnen stellen dat de waarden buiten deze range aan een andere bron te wijten zijn (secundaire organische aerosolen?).

Figuur 117 toont het verband tussen $\delta^{13}\text{C}$ en de totale koolstof (TC) concentratie. Hierbij kan in het algemeen een licht stijgende trend worden waargenomen. Hierbij dient ook wel opgemerkt dat op één na alle punten beneden -28,5 aan Houtem zijn toe te schrijven.



Figuur 116: Boxplot van $\delta^{13}\text{C}$ voor alle stations



Figuur 117: Scatterplot van $\delta^{13}\text{C}$ vs. totale koolstof

4.4.4 Conclusie

Zowel de resultaten van $\delta^{15}\text{N}$ als van $\delta^{13}\text{C}$ tonen aan dat er duidelijk meer dan alleen random variabiliteit in deze parameters kan worden waargenomen. De grotere variatie qua locatie bij $\delta^{13}\text{C}$ in vergelijking met $\delta^{15}\text{N}$ kan gezien worden als een bevestiging van het deels lokale karakter van koolstof in fijn stof en het eerder regionale karakter van stikstof (ammonium en nitraat) in fijn stof.

Het gebrek aan duidelijke correlatie met andere parameters is een nadeel wat betreft de interpretatie van de huidige data, maar is wel een sterke indicatie dat de isotopenratio informatie bevat die niet in andere parameters kan worden waargenomen. Zonder een betere kennis van de isotopenratio's (en ranges) bij de bronnen, is het echter moeilijk om een uitspraak te doen over het potentieel van deze metingen bij de karakterisatie en/of brontoewijzing van fijn stof in Vlaanderen.

4.5 Polyaromatische koolwaterstoffen

4.5.1 Inleiding

Polyaromatische koolwaterstoffen (PAKs) worden, omwille van hun kankerverwekkende en mutagene eigenschappen, beschouwd als luchtverontreinigende stoffen met hoge prioriteit. Ze zijn in hoofdzaak afkomstig van verbrandingsprocessen. Naarmate de verbranding minder volledig is (vaker bij minder gecontroleerde verbranding) nemen de PAKs emissies doorgaans nog toe.

Hoewel er een hele reeks van PAKs bekend zijn, worden doorgaans enkel de "PAK 16" bepaald. Deze groep bestaat uit de 16 PAK verbindingen die gedefinieerd zijn door een methode van het Amerikaanse Environmental Protection Agency (EPA). Binnen deze groep onderscheidt men ook nog de "PAK 7", dit zijn zeven verbindingen die vermoedelijk carcinogeen zijn voor de mens. Een van deze zeven is benzo(a)pyreen, de enige PAK-verbinding waarvoor een toetsingswaarde bestaat: een streefwaarde van 1 ng/m³, voor het jaargemiddelde, die tegen 2012 dient gerespecteerd te worden⁴⁴. Omwille van dit feit wordt benzo(a)pyreen in enkele overzichten met een asterisk (*) aangeduid.

Zoals eerder al vermeld, werden er op drie van de zes meetplaatsen PAK-metingen uitgevoerd door middel van een nieuwe methode voor PAK-bepaling in lucht (met PDMS/Tenax als adsorbens). Deze methode (waarvoor de validatie momenteel nog loopt) heeft tal van voordelen, maar geeft doorgaans hogere resultaten dan de Europese referentiemethode (waarvan geweten is dat er verliezen optreden). Het is belangrijk dat men zich hier van bewust is bij het vergelijken van deze data met data die met de referentiemethode werden verkregen en bij de toetsing aan de B(a)P streefwaarde.

4.5.2 Resultaten

Op de drie locaties werden telkens de "PAK 16" en benzo(e)pyreen bepaald.

Om een beeld te geven van de trends in tijd en locatie werd het jaarverloop van enkele PAKs weergegeven. De verbindingen werden gekozen om een beeld te geven van het gedrag van PAKs in verschillende massaranges (van licht naar zwaar). Op benzo(a)pyreen na is de keuze dus vrij arbitrair.

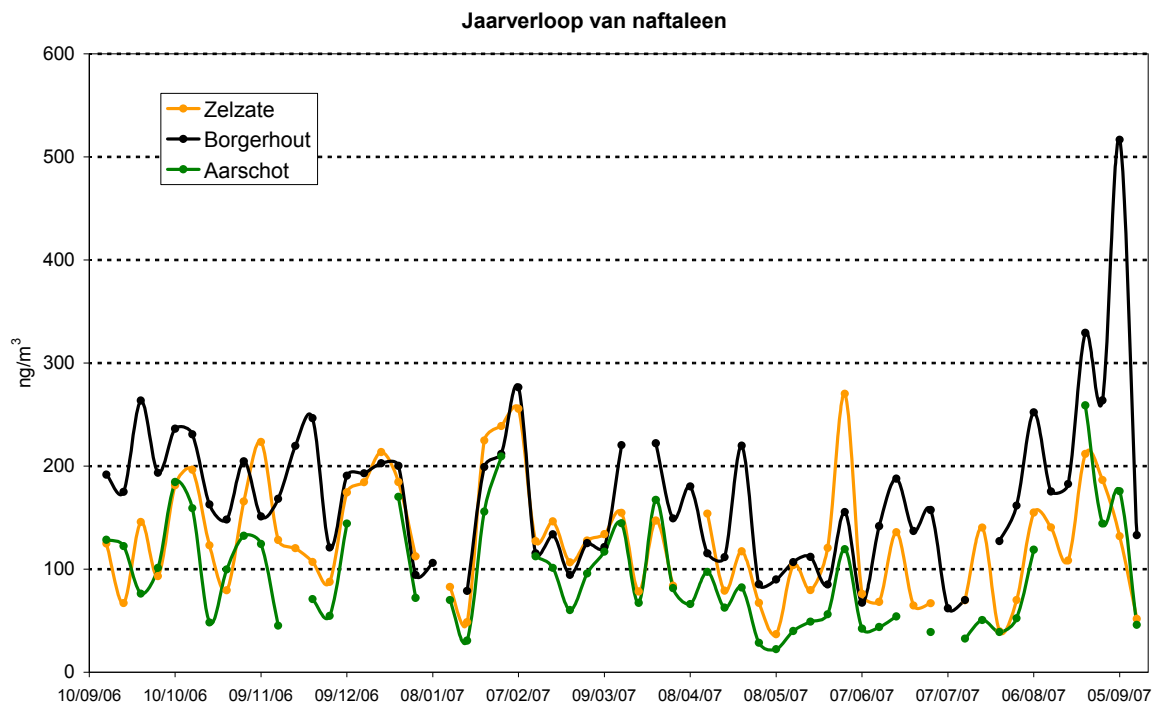
Het jaarverloop van *naftaleen* (Figuur 118) vertoont geen duidelijke seizoenstrend. Wel kan er een regionale trend in de tijd worden waargenomen, waarbij het lijkt alsof de concentraties in Aarschot een soort achtergrondwaarde zijn. De concentraties in Zelzate en vooral Borgerhout stijgen regelmatig boven deze achtergrond uit, wat duidelijk wijst op een of meerdere lokale bronnen.

Voor *fluoreen* (Figuur 119) is de regionale trend in de tijd ietwat minder duidelijk dan bij naftaleen. Ook voor deze verbinding zijn de concentraties doorgaans het hoogst in Borgerhout en het laagst in Aarschot. In Borgerhout kan er ook een opvallend (en enigszins onverwacht) seizoenseffect worden waargenomen waarbij de concentraties in de zomer hoger zijn dan in de winter.

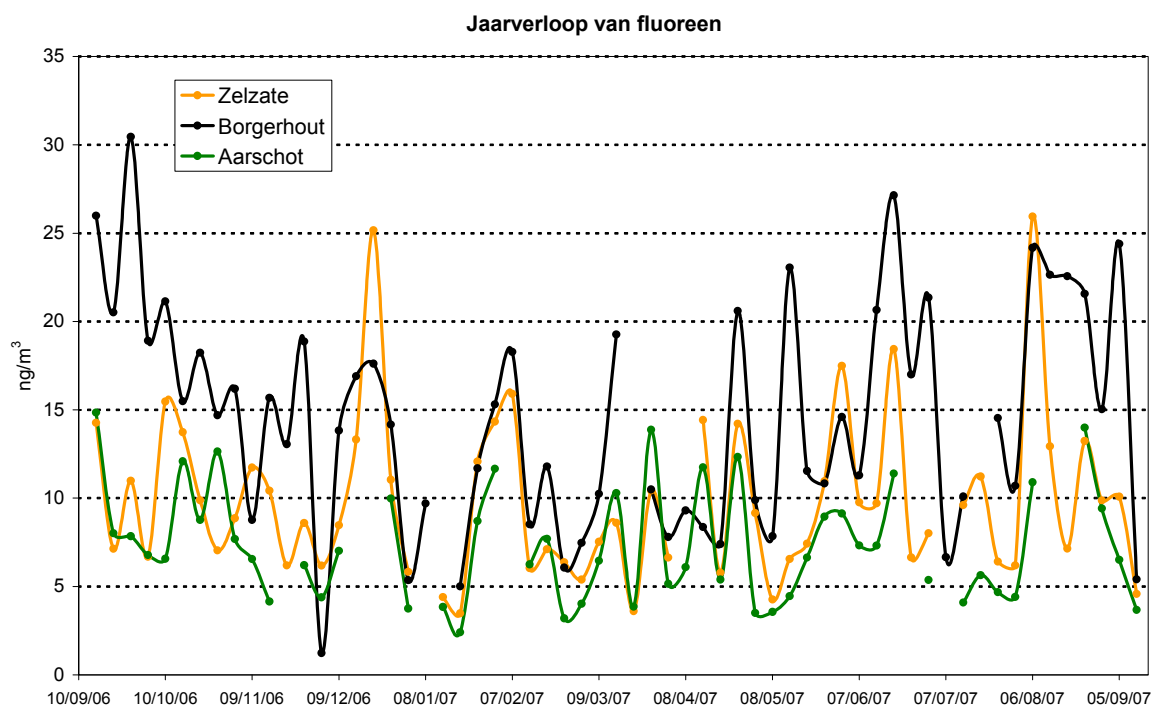
Voor *benzo(a)pyreen* (Figuur 120) kan er naast een regionale trend ook overal een duidelijke seizoenstrend worden waargenomen. Op één punt na worden alle concentraties boven 1 ng/m³ tussen oktober en maart gemeten. Ook voor deze verbinding zijn de concentraties het hoogst in Borgerhout, de vijf dagen met concentraties boven 2 ng/m³ werden stuk voor stuk daar gemeten.

Voor *indeno(1,2,3-cd)pyreen* (Figuur 121) is de regionale trend veel minder duidelijk dan bij de andere verbindingen. De hoogste concentraties worden gemeten tijdens winter en lente. Opvallend is wel dat er in Aarschot op meerdere dagen de hoogste concentratie van de drie meetplaatsen wordt gemeten.

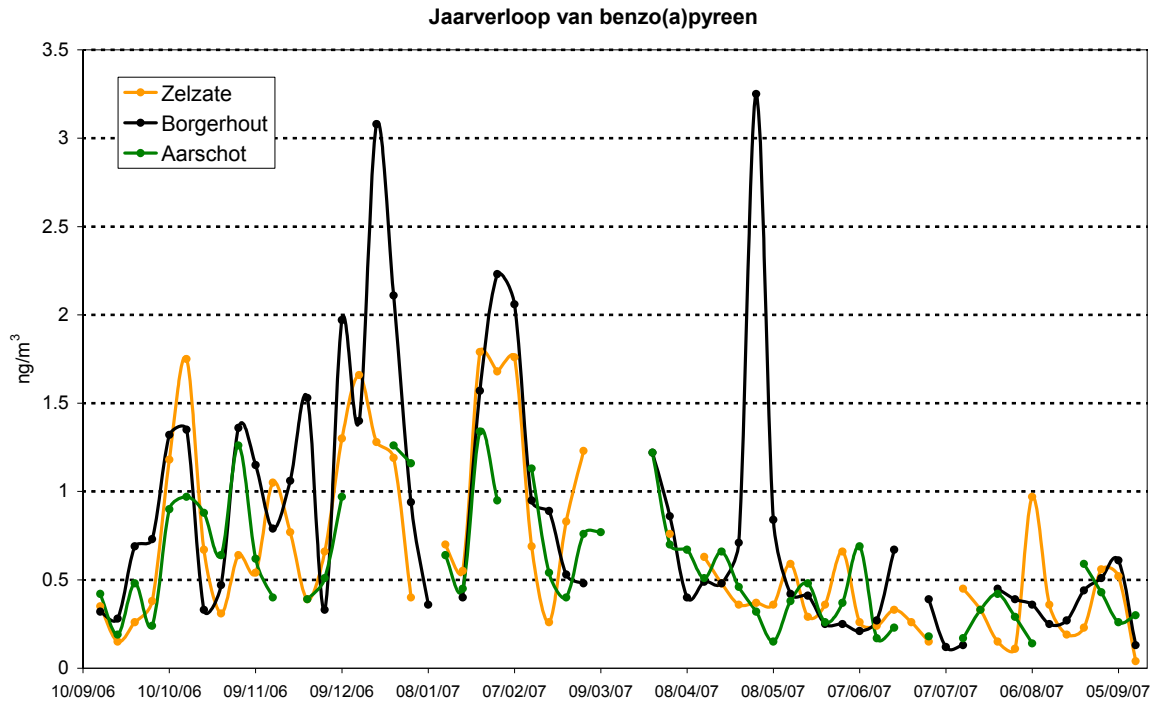
⁴⁴ Richtlijn 2004/107/EG van het Europees Parlement en de Raad van 15 december 2004 betreffende arseen, cadmium, kwik, nikkel en polycyclische aromatische koolwaterstoffen in de lucht
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32004L0107:NL:HTML>



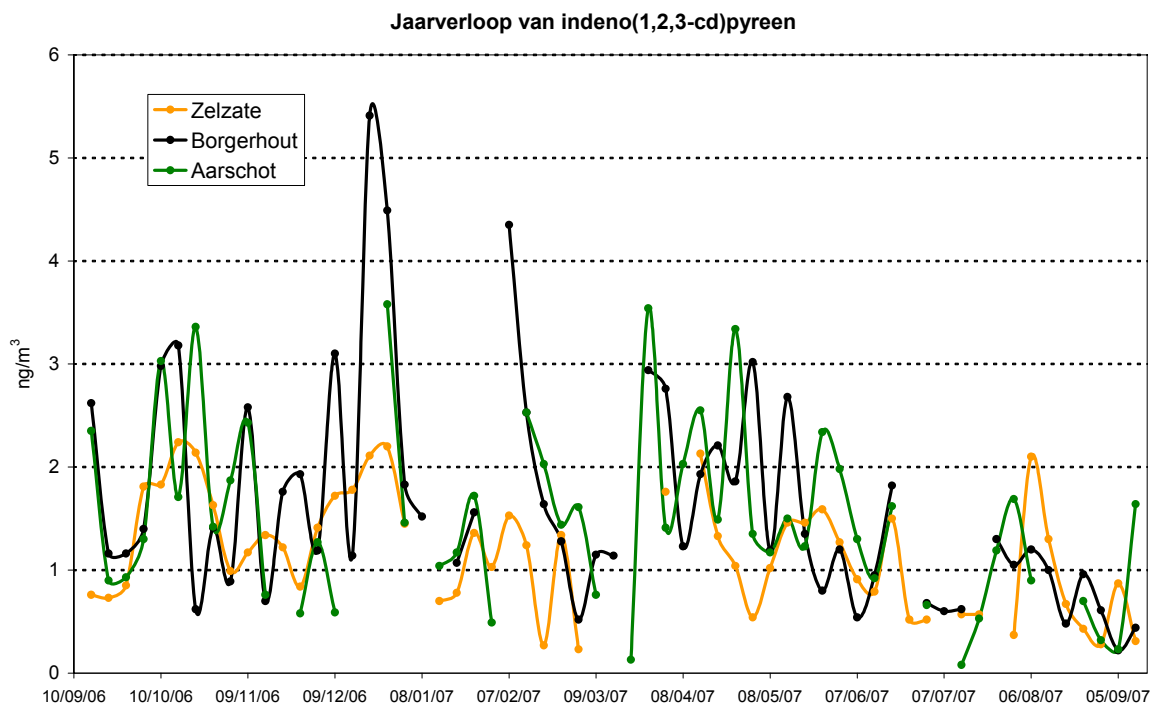
Figuur 118: Jaarverloop van naftaleen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot



Figuur 119: Jaarverloop van fluoreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot

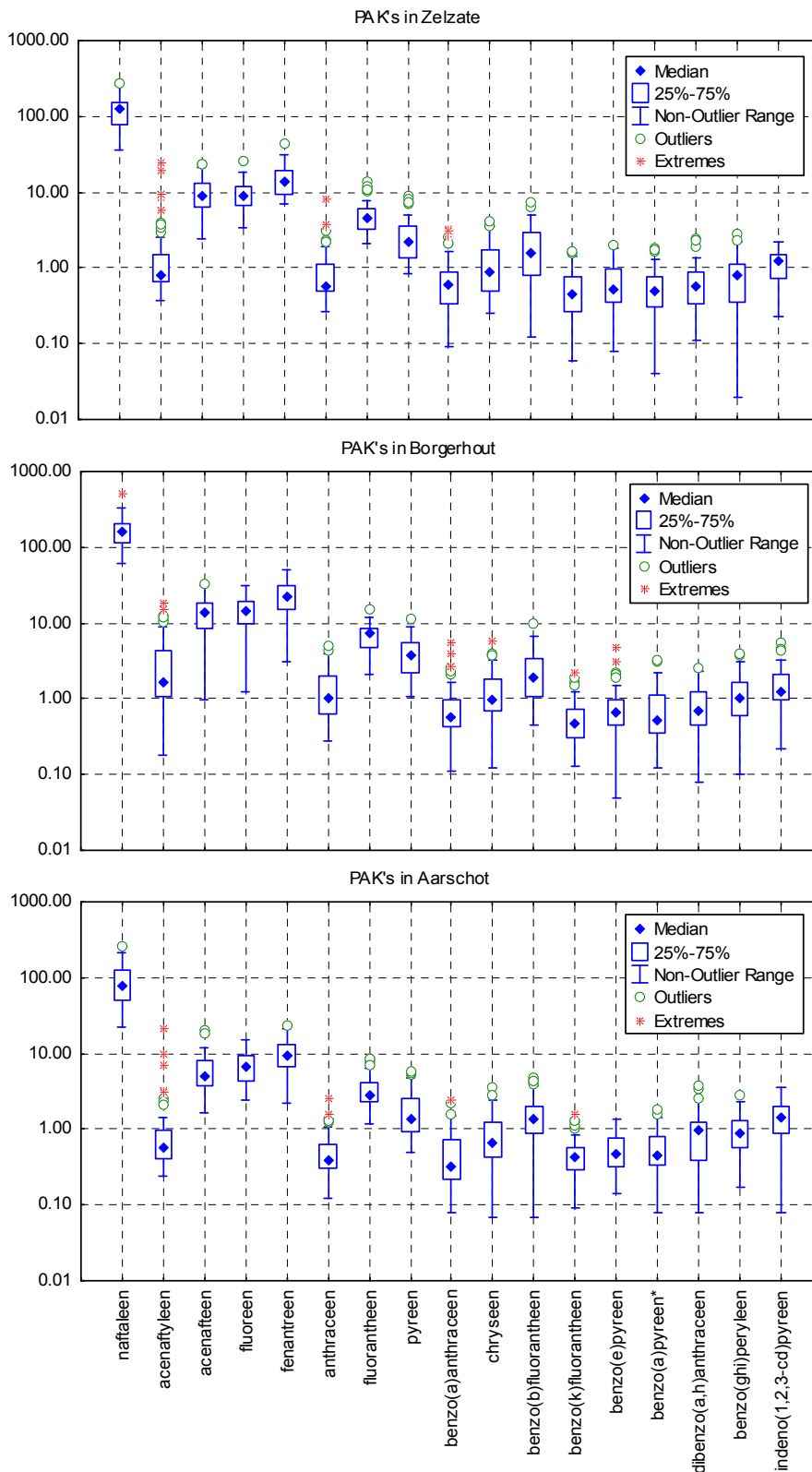


Figuur 120: Jaarverloop van benzo(a)pyreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot



Figuur 121: Jaarverloop van indeno(1,2,3-cd)pyreen in Zelzate, Borgerhout en Aarschot

De boxplots voor alle verbindingen zijn per locatie weergegeven in Figuur 122. Hieruit blijkt dat de profielen voor de drie locaties sterk vergelijkbaar zijn. Voor de meeste verbindingen worden de hoogste concentraties gemeten in Borgerhout en de laagste in Aarschot. Opmerkelijk is wel dat er voor de zwaarste PAKs relatief hogere concentraties worden gemeten in Aarschot. Dit blijkt ook uit de tabel met de gemiddelde waarden (Tabel 44). Een verklaring voor dit gegeven is er momenteel niet.



Figuur 122: Boxplot van de PAKs voor Zelzate, Borgerhout en Aarschot

Tabel 44: Gemiddelde concentraties van de PAH 16 en benzo(e)pyreen voor Zelzate, Borgerhout en Aarschot

	Zelzate	Borgerhout	Aarschot
naftaleen	128	170	94
acenaftyleen	2,31	3,71	1,50
acenafteen	10,1	13,9	6,2
fluoreen	9,88	14,61	7,33
fenantreen	15,3	23,6	9,9
anthraceen	1,08	1,48	0,54
fluorantheen	5,02	6,80	3,45
pyreen	2,78	4,15	1,90
benzo(a)anthraceen*	0,83	0,97	0,53
chryseen*	1,29	1,41	0,91
benzo(b)fluorantheen*	2,11	2,46	1,78
benzo(k)fluorantheen*	0,60	0,60	0,52
benzo(e)pyreen ⁺	0,71	0,89	0,57
benzo(a)pyreen*	0,64	0,83	0,59
dibenzo(a,h)anthraceen*	0,70	0,93	1,03
benzo(ghi)peryleen	0,86	1,18	0,99
indeno(1,2,3-cd)pyreen*	1,17	1,64	1,49
som PAK 16	183	248	132
som PAK 7	7,33	8,83	6,85

* behoren tot de PAK 7

⁺ behoort niet tot de PAK 16

4.5.3 Factoranalyse

Om verbanden tussen de 17 verbindingen te zoeken werd er een factoranalyse uitgevoerd op de volledige dataset⁴⁵ van alle PAK-data. Hierbij bleek dat slechts 3 factoren 82% van de totale variantie kunnen verklaren (Tabel 45). Wanneer in plaats van een varimax rotatie een quartimax rotatie⁴⁶ werd gebruikt (Tabel 46) bleek het onderscheid nog duidelijker. De bekomen factoren stellen min of meer de verschillende massagroepen (laag/midden/hoog) voor. Enkel acenaftyleen vormt hierop een uitzondering.

⁴⁵ De analyses per locatie waren vrij vergelijkbaar waardoor men de analyse van de volledige dataset als een goede indicatie van de algemene situatie kan beschouwen, hoewel daarbij strikt genomen het tijdsafhankelijke en locatieafhankelijke effect gemengd worden.

⁴⁶ Bij een quartimax rotatie wordt per variabele (bij varimax per factor) de variantie van de kwadraten van de ladingen gemaximaliseerd. Hoge ladingen worden vergroot en de lage verkleind zodat elke variabele in een kleiner aantal factoren hoog geladen is. Hoewel de resultaten sterk vergelijkbaar zijn met die van een varimax rotatie heeft de quartimax het voordeel dat de verschillende parameters vaak nog duidelijker aan een factor worden toegewezen.

Tabel 45: Factor ladingen voor een analyse op de volledige PAK dataset met varimax rotatie

Variable	Factor Loadings (Varimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
naftaleen	0.403916	0.767061	0.001531
acenaftyleen	0.606632	0.408027	0.100240
acenaftteen	0.017005	0.938945	0.048880
fluoreen	0.004185	0.955535	0.149074
fenantreen	0.300195	0.892728	0.057598
anthraceen	0.688674	0.545951	0.063867
fluorantheen	0.669393	0.693463	0.062456
pyreen	0.794764	0.529212	0.040395
benzo(a)anthraceen	0.907372	0.136863	0.110466
chryseen	0.924618	0.220516	0.138258
benzo(b)fluorantheen	0.882545	0.109571	0.247073
benzo(k)fluorantheen	0.845936	0.103416	0.269984
benzo(e)pyreen	0.818976	0.119276	0.224436
benzo(a)pyreen*	0.897480	0.084627	0.317565
dibenzo(a,h)anthraceen	0.040957	0.003069	0.856197
benzo(ghi)peryleen	0.281552	0.138151	0.759237
indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.408573	0.083995	0.847006
Expl.Var	7.072391	4.543113	2.390999
Prp.Totl	0.416023	0.267242	0.140647

Tabel 46: Factor ladingen voor een analyse op de volledige PAK dataset met quartimax rotatie

Variable	Factor Loadings (Quartimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
naftaleen	0.532859	0.680489	-0.067297
acenaftyleen	0.677848	0.291141	0.017138
acenaftteen	0.191822	0.920379	0.020063
fluoreen	0.194322	0.939676	0.120561
fenantreen	0.460996	0.823329	-0.003063
anthraceen	0.778455	0.411545	-0.032444
fluorantheen	0.786068	0.560086	-0.035752
pyreen	0.876189	0.375580	-0.067669
benzo(a)anthraceen	0.923765	-0.030267	-0.000197
chryseen	0.959025	0.049013	0.023019
benzo(b)fluorantheen	0.910999	-0.051690	0.139090
benzo(k)fluorantheen	0.876898	-0.050914	0.166284
benzo(e)pyreen	0.847974	-0.030696	0.123769
benzo(a)pyreen*	0.929540	-0.078483	0.208029
dibenzo(a,h)anthraceen	0.143287	0.001073	0.845120
benzo(ghi)peryleen	0.390896	0.089364	0.716946
indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.515665	0.013511	0.790767
Expl.Var	8.416379	3.603769	1.986353
Prp.Totl	0.495081	0.211986	0.116844

Omwillen van het seizoensgebonden karakter van bepaalde PAKs werd de dataset opgesplitst in een zomer- (april tot en met september) en winterperiode (oktober tot en met maart). Ook bij deze analyse werd de quartimax rotatie toegepast.

Bij de analyse van de zomerperiode (Tabel 47) is er een zeer duidelijke verdeling van de verschillende PAKs over 3 factoren. Hierbij verklaren de eerste factor (hoog geladen voor de lichtere PAKs) en de tweede factor (hoog geladen voor de middelzware PAKs) elk bijna evenveel variantie (38% resp. 33%). De derde factor is hoog geladen voor de 3 zwaarste PAKs en verklaart slechts 14% van de variantie.

Tabel 47: Factor ladingen voor een analyse op de PAK dataset van de zomerperiode

Variable	Factor Loadings (Quartimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: periode APR-SEP		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
naftaleen	0.854259	0.063965	-0.003459
acenaftyleen	0.816705	0.087022	0.081551
acenaftteen	0.949707	-0.025624	0.046526
fluoreen	0.930892	-0.029303	0.204115
fenantreen	0.916285	0.023662	-0.002941
anthraceen	0.755377	0.421628	-0.161990
fluorantheen	0.916566	0.284953	-0.070615
pyreen	0.851998	0.407731	-0.157271
benzo(a)anthraceen	0.084860	0.938220	-0.098279
chryseen	0.308082	0.901424	0.003313
benzo(b)fluorantheen	0.260744	0.874825	0.252689
benzo(k)fluorantheen	0.093456	0.864762	0.314352
benzo(e)pyreen	0.191105	0.876490	0.153356
benzo(a)pyreen*	0.026707	0.935259	0.230647
dibenzo(a,h)anthraceen	-0.119273	0.193052	0.810056
benzo(ghi)peryleen	0.156258	0.256354	0.763368
indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.018329	0.421981	0.862964
Expl.Var	6.396488	5.568904	2.339145
Prp.Totl	0.376264	0.327583	0.137597

Voor de winterperiode (Tabel 48) resulteert de analyse in een totaal ander beeld. Een eerste factor (die hoog geladen is voor bijna alle PAKs, op de 3 zwaarste na) verklaart maar liefst 60% van de totale variantie. De zwaarste PAKs vinden we terug in de tweede factor, die slechts 11% van de variantie verklaart. De derde factor verklaart 10% van de variantie en is hoog geladen voor acenaftteen en fluoreen.

Deze analyse geeft een indicatie dat de variatie van één algemene PAK-bron (gebouwenverwarming?) domineert tijdens de wintermaanden. Dit wil echter nog niet zeggen dat deze bron in absolute waarde het belangrijkste is. Tijdens de zomermaanden lijken er meerdere bronnen variatie te veroorzaken.

Tabel 48: Factor ladingen voor een analyse op de PAK dataset van de winterperiode

Variable	Factor Loadings (Quartimax normalized) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.500000) Include condition: periode OKT - MAA		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
naftaleen	0.84943	-0.061841	0.251604
acenaftyleen	0.72762	0.054359	0.174349
acenaftteen	0.56249	0.033478	0.720632
fluoreen	0.75017	0.030554	0.618653
fenantreen	0.88398	-0.000880	0.417495
anthraceen	0.84768	0.014849	0.355866
fluorantheen	0.94103	0.014735	0.204477
pyreen	0.93747	-0.005144	0.148648
benzo(a)anthraceen	0.90888	-0.003343	-0.204138
chryseen	0.92966	0.048702	-0.135527
benzo(b)fluorantheen	0.82066	0.170011	-0.318273
benzo(k)fluorantheen	0.80796	0.097266	-0.253848
benzo(e)pyreen	0.73960	0.172158	-0.240043
benzo(a)pyreen*	0.90327	0.176865	-0.279424
dibenzo(a,h)anthraceen	0.22471	0.802513	0.050492
benzo(ghi)peryleen	0.39674	0.755493	0.002520
indeno(1,2,3-cd)pyreen	0.50183	0.780509	-0.069320
Expl.Var	10.23373	1.934957	1.729432
Prp.Totl	0.60198	0.113821	0.101731

4.5.4 Relatie met andere parameters

Wanneer de correlaties ten opzichte van de andere bepaalde parameters worden berekend (Tabel 49) blijkt er slechts één duidelijk verband te zijn. Zowel EC als Cu vertonen een opvallende goede correlatie met de lichtere PAKs (van naftaleen tot pyreen). De aanwezigheid van Cu is een goede indicatie dat het wegverkeer een belangrijke bron is voor al de PAK-componenten die in hoofdzaak in de gasfase voorkomen. De relatie met de partikelgebonden PAKs (van benzo(a)anthraceen tot indeno(1,2,3-cd)pyreen) is minder duidelijk.

Tabel 49: Correlatiecoëfficiënten voor de relatie tussen PAKs en de andere bepaalde parameters

	naftaleen	acenaftyleen	acenafteen	fluoreen	fenantreen	anthraceen	fluoranthreen	pyreen	benzo(a)anthraceen	chryseen	benzo(b)fluoranthreen	benzo(k)fluoranthreen	benzo(e)pyreen	benzo(a)pyreen*	dibenzo(a,h)anthraceen	benzo(ghi)peryleen	indeno(1,2,3-cd)pyreen
PM10 (T)	0.30	0.19	0.26	0.33	0.26	0.16	0.20	0.13	0.10	0.20	0.13	0.17	0.14	0.15	0.26	0.33	0.29
PM10 (Q)	0.28	0.15	0.25	0.33	0.25	0.12	0.18	0.10	0.12	0.18	0.12	0.16	0.13	0.16	0.28	0.33	0.30
OC	0.50	0.39	0.37	0.45	0.41	0.33	0.40	0.34	0.30	0.41	0.32	0.34	0.34	0.36	0.24	0.42	0.41
EC	0.64	0.35	0.59	0.61	0.62	0.57	0.60	0.55	0.30	0.40	0.31	0.21	0.33	0.29	0.01	0.18	0.22
NO3	0.21	0.09	0.20	0.24	0.18	0.07	0.11	0.03	0.05	0.10	0.05	0.09	0.05	0.09	0.27	0.20	0.21
Cl (IC)	-0.12	-0.08	-0.28	-0.35	-0.21	-0.05	-0.04	0.06	0.09	0.12	0.12	0.10	0.10	0.10	-0.09	-0.07	-0.05
SO4	0.14	0.18	0.20	0.29	0.20	0.05	0.12	0.04	0.00	0.08	0.02	0.10	0.03	0.03	0.24	0.27	0.22
Na (IC)	-0.22	-0.20	-0.31	-0.35	-0.26	-0.15	-0.18	-0.09	0.00	-0.03	-0.02	-0.04	0.02	0.01	-0.04	-0.11	-0.08
NH4	0.22	0.20	0.17	0.24	0.19	0.12	0.17	0.10	0.10	0.20	0.11	0.20	0.11	0.16	0.34	0.24	0.26
K (IC)	0.24	0.20	0.20	0.27	0.22	0.13	0.19	0.12	0.11	0.20	0.14	0.22	0.12	0.16	0.29	0.29	0.28
Mg (IC)	-0.07	-0.11	-0.20	-0.28	-0.20	-0.05	-0.05	0.04	0.08	0.14	0.14	0.11	0.13	0.10	-0.01	-0.02	0.01
Ca (IC)	0.14	-0.03	0.12	0.13	0.07	-0.03	0.00	-0.03	0.08	0.07	0.03	0.07	0.04	0.10	0.15	0.16	0.17
Al	0.07	-0.05	0.12	0.21	0.13	-0.03	0.00	-0.06	0.05	-0.03	-0.04	-0.01	-0.03	0.04	0.16	0.28	0.17
Si	0.10	-0.02	0.15	0.24	0.17	-0.01	0.03	-0.05	0.07	-0.01	-0.02	0.01	-0.01	0.06	0.18	0.27	0.17
P	0.07	0.08	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.11	0.08	0.12	0.12	0.05	0.02	-0.12	-0.03	-0.04
S	0.12	0.16	0.18	0.28	0.20	0.04	0.11	0.03	-0.04	0.05	0.00	0.08	0.02	0.00	0.24	0.27	0.22
Cl	-0.15	-0.07	-0.31	-0.37	-0.23	-0.08	-0.06	0.05	0.10	0.12	0.12	0.11	0.12	0.10	-0.09	-0.06	-0.05
K	0.23	0.08	0.13	0.19	0.14	0.07	0.13	0.09	0.17	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.11	0.35	0.26
Ca	0.23	0.00	0.25	0.29	0.24	0.05	0.11	0.03	0.11	0.02	0.01	0.02	-0.01	0.03	-0.01	0.11	0.06
Ti	0.24	0.21	0.20	0.26	0.21	0.09	0.11	0.06	0.16	0.12	0.03	0.11	0.08	0.13	0.15	0.23	0.17
V	0.26	0.23	0.26	0.31	0.29	0.19	0.19	0.11	0.07	0.11	-0.01	0.05	0.08	0.06	0.07	0.05	0.04
Cr	0.39	0.29	0.41	0.44	0.44	0.30	0.37	0.30	0.18	0.22	0.20	0.17	0.16	0.19	0.10	0.26	0.23
Mn	0.37	0.34	0.35	0.40	0.36	0.22	0.30	0.24	0.23	0.23	0.18	0.23	0.17	0.21	0.08	0.30	0.23
Fe	0.50	0.26	0.48	0.53	0.53	0.36	0.43	0.36	0.24	0.24	0.19	0.17	0.19	0.20	0.09	0.25	0.21
Ni	0.38	0.30	0.36	0.41	0.39	0.26	0.30	0.21	0.14	0.18	0.07	0.11	0.12	0.11	0.04	0.10	0.06
Cu	0.62	0.31	0.57	0.62	0.63	0.52	0.57	0.52	0.29	0.34	0.29	0.19	0.29	0.27	0.07	0.27	0.25
Zn	0.33	0.20	0.30	0.32	0.33	0.20	0.33	0.27	0.13	0.20	0.26	0.24	0.16	0.21	0.14	0.24	0.27
As	0.29	0.38	0.19	0.17	0.25	0.28	0.29	0.36	0.29	0.31	0.28	0.16	0.43	0.30	0.10	0.09	0.28
Pb	0.46	0.36	0.37	0.37	0.40	0.35	0.45	0.43	0.48	0.45	0.41	0.39	0.39	0.44	0.09	0.26	0.30

*Bij de berekening werden dezelfde cases gewoerd als in Hoofdstuk 3.

5 Toekomstig onderzoek en relevantie voor beleid

Omdat dit eerste project heeft aangetoond dat chemische karakterisatie een duidelijke meerwaarde geeft, zijn er al twee nieuwe *Chemkar* projecten gestart.

5.1 Chemkar op hotspots

In dit project wordt sinds eind oktober 2008 op vijf PM₁₀ hotspots en twee achtergrondlocaties één dag op zes bemonsterd met het oog op chemische karakterisatie van PM₁₀. De betrokken hotspots zijn Oostrozebeke, Roeselare, Zwevegem, Evergem en Zwijndrecht. Als achtergrondlocaties werden Aarschot en Moerkerke-Damme gekozen. In tegenstelling tot het eerste Chemkar-project zal er niet meer op teflon bemonsterd worden. Door de element-analyse uit te voeren met een meer gevoelige methode (ICP-MS) is minder filtermateriaal nodig en is het mogelijk om alle analyses op de kwartsvezelfilters uit te voeren.

5.2 Chemkar op PM_{2,5} & PM₁₀

In dit project wordt vanaf begin 2009 PM_{2,5} en PM₁₀ bemonsterd op een landelijke (Retie) en een stedelijke (Borgerhout) achtergrondlocatie. Hoewel er zeven dagen op zeven filters worden bemonsterd (en vervolgens gewogen) is er enkel één dag op zes voorzien voor chemische analyse. Enkel voor PM_{2,5} in Retie zullen (in het kader van de nieuwe EU-richtlijn) alle filters geanalyseerd worden. De beschikbaarheid van de andere filters maakt het wel mogelijk om bij uitzonderlijke gebeurtenissen (bv. ernstige smogepisodes, vermoeden van Saharastof,...) bijkomende analyses te laten uitvoeren.

5.3 Relevantie voor beleid

Hoewel het eerste Chemkar project voornamelijk wetenschappelijk relevante informatie bevat die het onder meer mogelijk maakt om modellen te verbeteren of bepaalde natuurlijke bijdragen te berekenen, zijn de resultaten wel degelijk relevant voor het beleid.

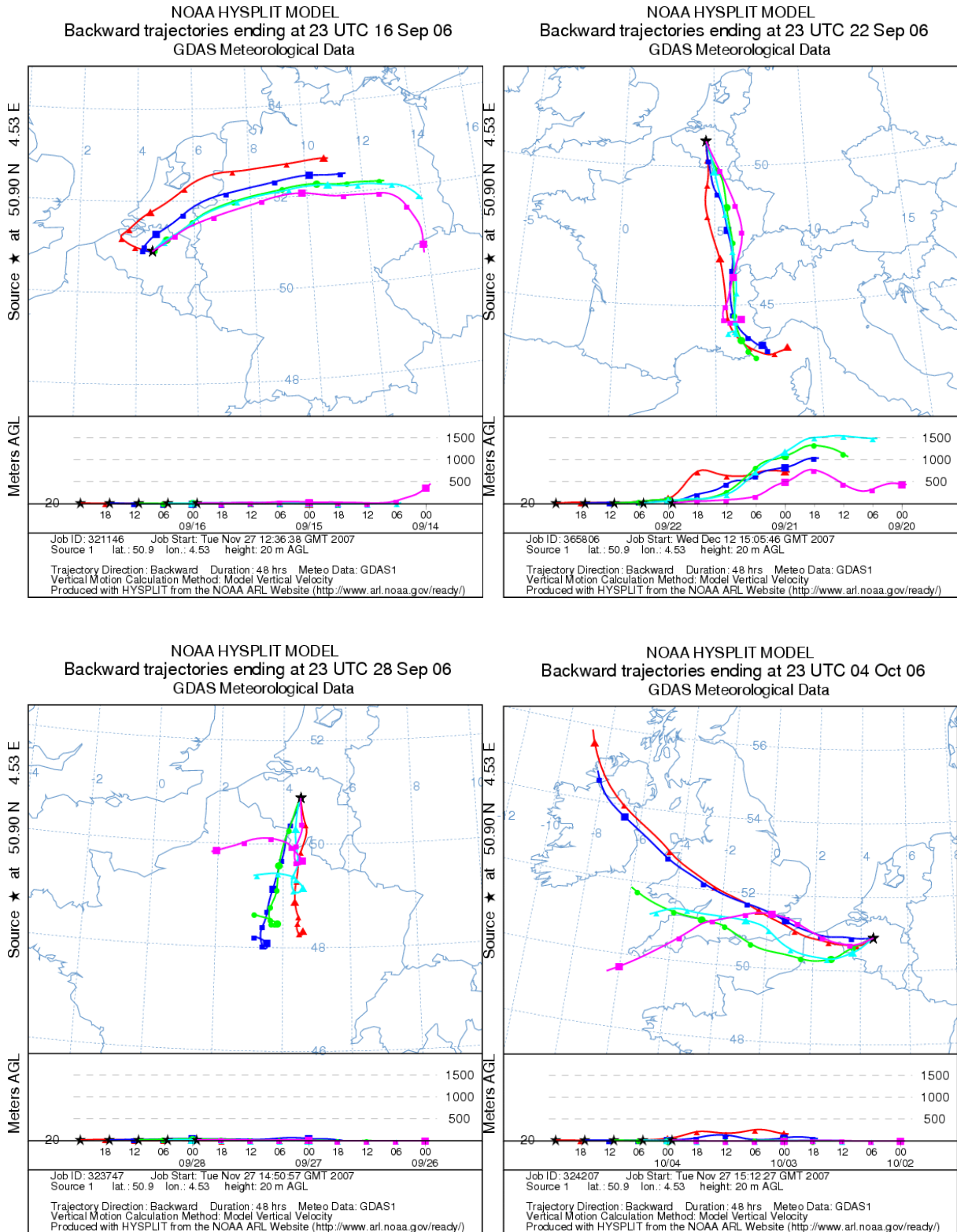
Uit de resultaten blijkt dat elementaire koolstof (roet) hoofdzakelijk gelinkt is aan verkeer. De grote verschillen in concentraties tussen het stedelijke achtergrondstation in Borgerhout en het landelijke station in Houtem geven aan dat een gerichte aanpak van deze (potentieel) meest schadelijke fractie zeer belangrijk is. Hierbij kan onder meer gedacht worden aan (algemene) technische maatregelen om de verkeersemisies te verlagen alsook lokale maatregelen zoals snelheidsbeperkingen, grote 'low emission' zones of zelfs verkeersvrije gebieden in steden. Het is ook zo goed als zeker dat de EC-concentraties in drukke streetcanyons nog een pak hoger zullen zijn dan op de stedelijke achtergrondlocaties. Naast het effect van dergelijke maatregelen op de roetemisies valt te verwachten dat er simultaan ook aanzienlijke reducties in opwaaiend straatstof (een component die in massa toch vrij belangrijk is), zullen optreden. Het belang van opwaaiend stof en andere niet-uitlaat emissies (bv. Cu door slijtage van remschijven, Zn door slijtage van banden,...) dat blijkt uit de studie, geeft ook aan dat de milieuwinst van schonere motoren voor een deel teniet zal gedaan worden bij een toenemende hoeveelheid verkeer.

Wat het aanpakken van de gemiddelde PM₁₀-massaconcentraties en het aantal overschrijdingen van de EU-daggrenswaarde betreft, lijkt een algemene reductie van de precursoren NO_x, SO₂ en NH₃ van groot belang om de grootste fractie, de secundaire anorganische ionen terug te dringen. Dit is des te meer het geval, daar de sectoren die verantwoordelijk zijn voor deze emissies (verkeer, industrie, veeteelt,...) waarschijnlijk ook voor een aanzienlijk deel bijdragen aan de emissies van precursoren die leiden tot de organische fractie in het fijn stof. De vastgestelde verschillen in ammoniumnitraat voor de onderscheiden meetplaatsen lijken ook in verband te staan met de verschillen in intensiteit van de veeteelt, wat mogelijk impliceert dat reducties in uitstoot van ammoniak (NH₃) een belangrijk effect zouden kunnen hebben op de totale fijnstofconcentraties, iets wat ook al in de literatuur gesuggereerd werd⁴⁷.

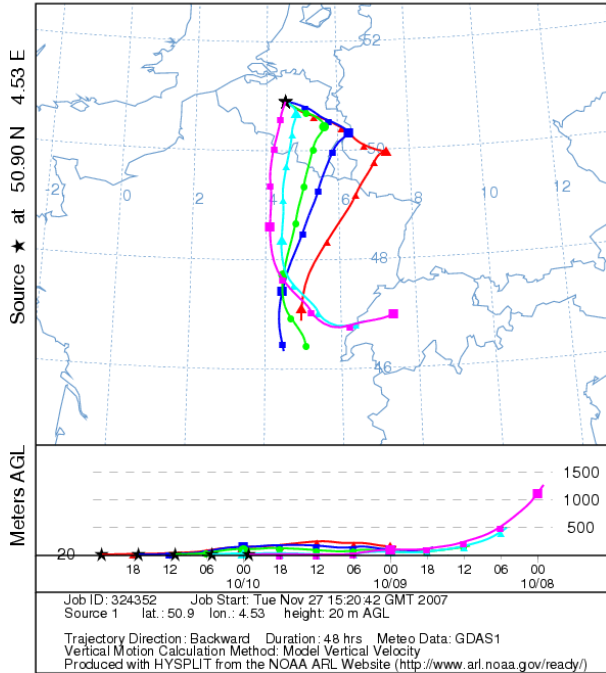
⁴⁷ J. W. Erisman, en M. Schaap, The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe, Environmental Pollution, Vol. 1291, 2004, p159-163

Bijlagen

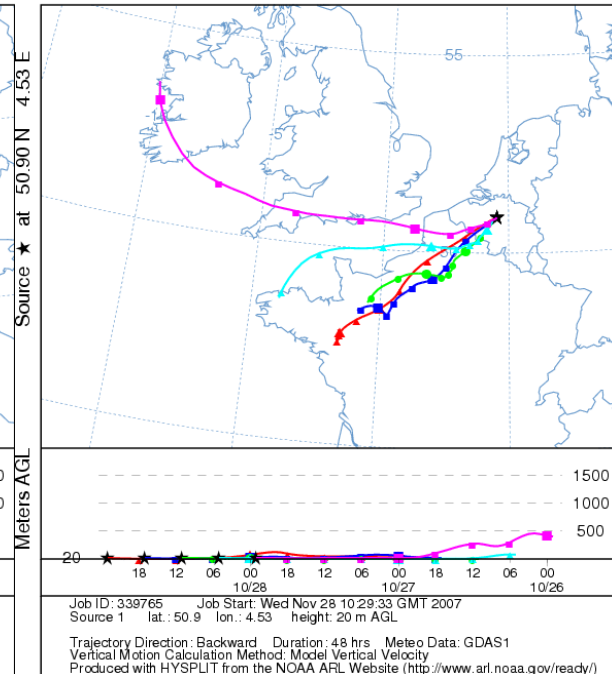
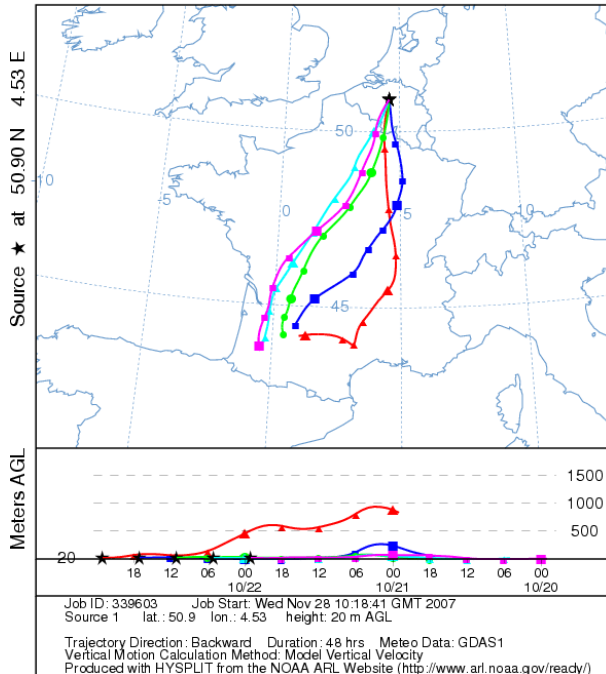
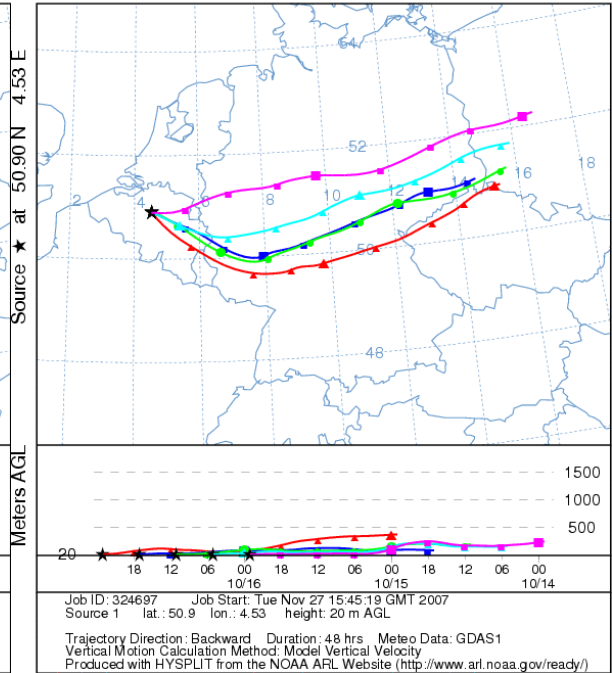
A. Backward trajectories van de bemonsteringsdagen



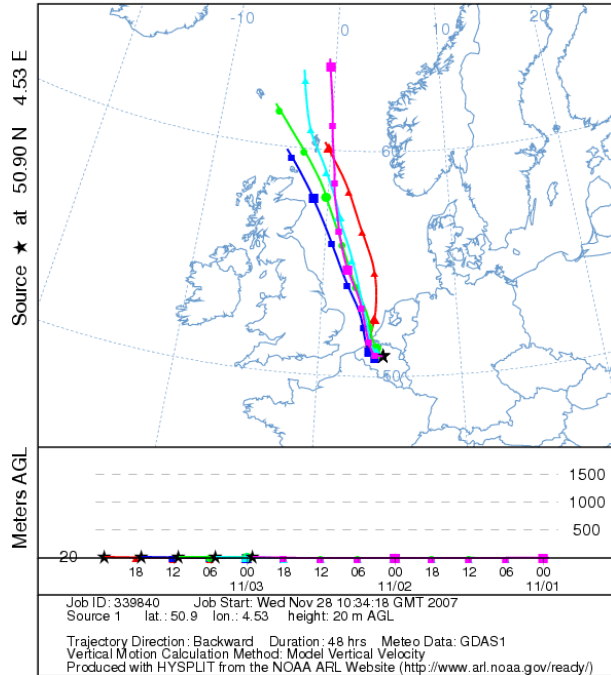
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 10 Oct 06
GDAS Meteorological Data



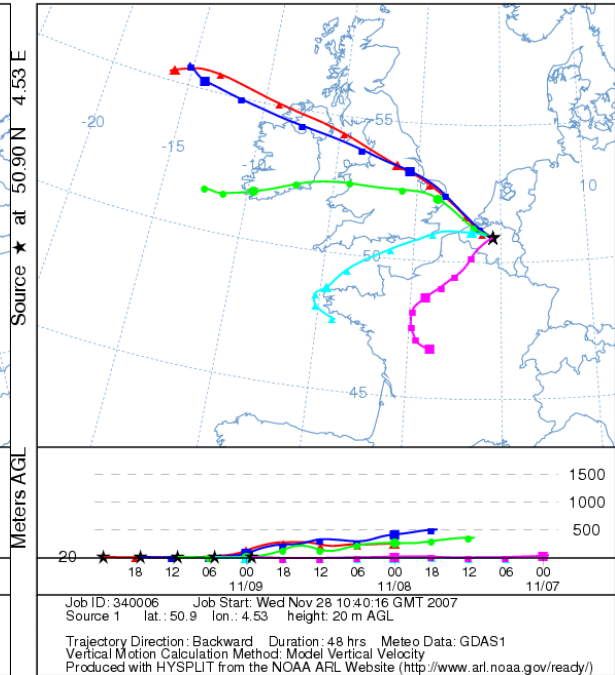
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 16 Oct 06
GDAS Meteorological Data



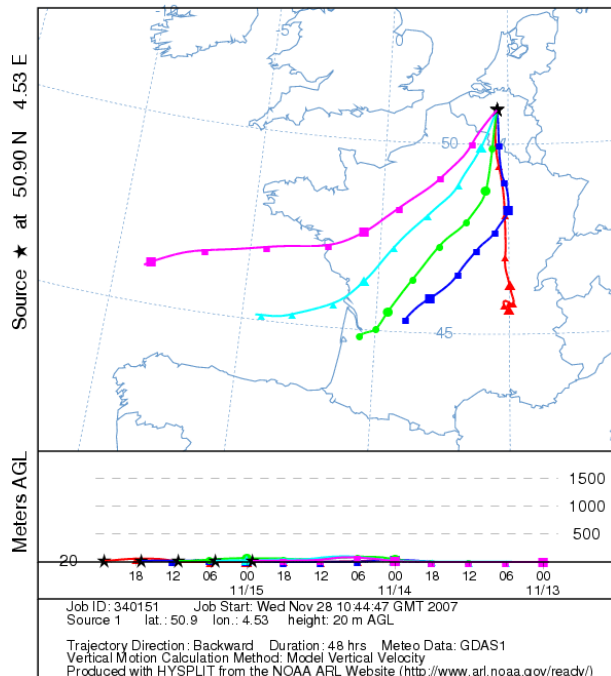
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 03 Nov 06
GDAS Meteorological Data



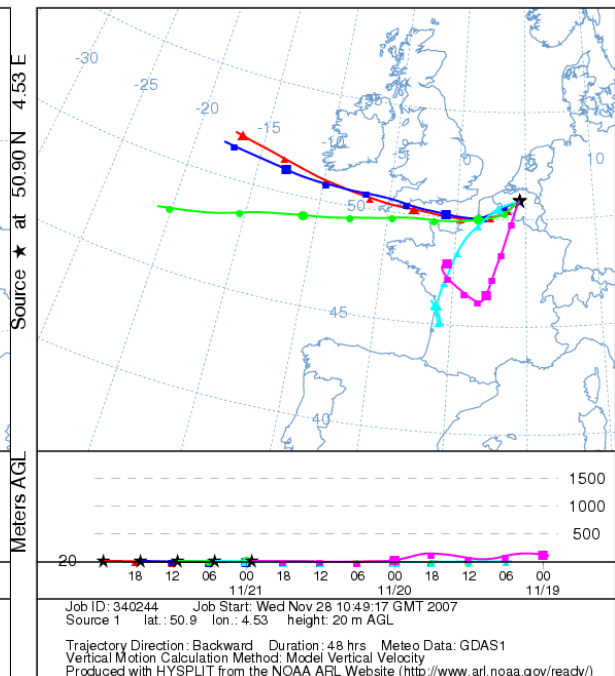
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 09 Nov 06
GDAS Meteorological Data



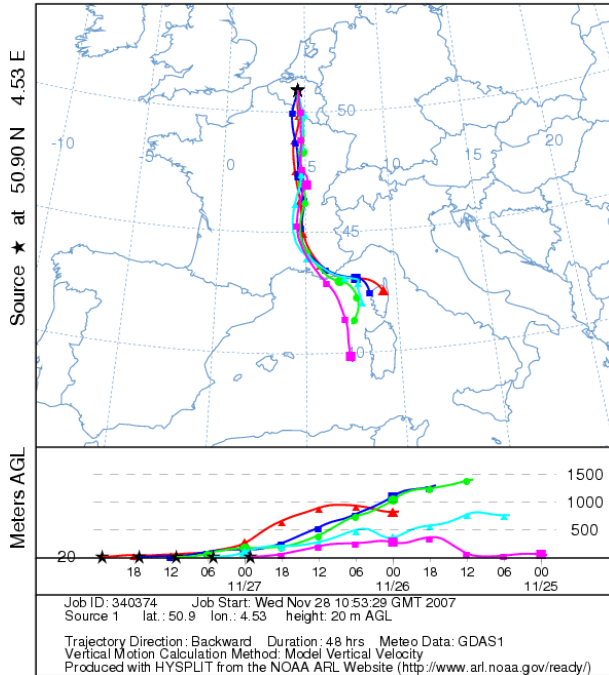
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 15 Nov 06
GDAS Meteorological Data



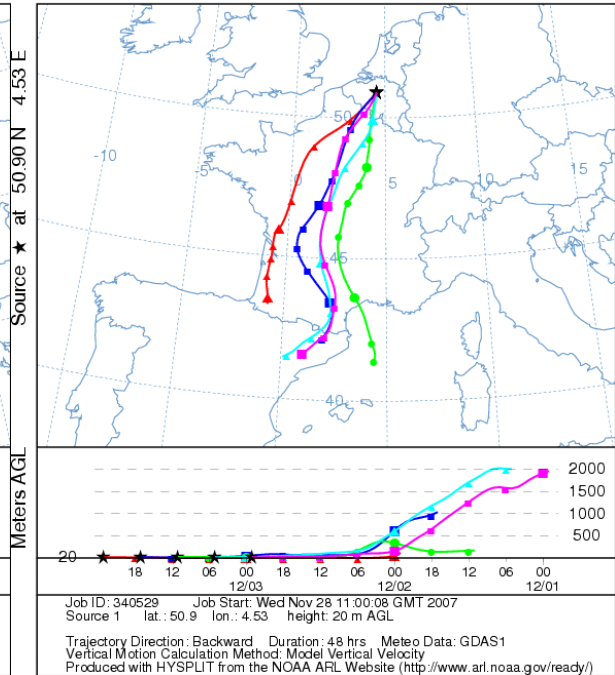
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 21 Nov 06
GDAS Meteorological Data



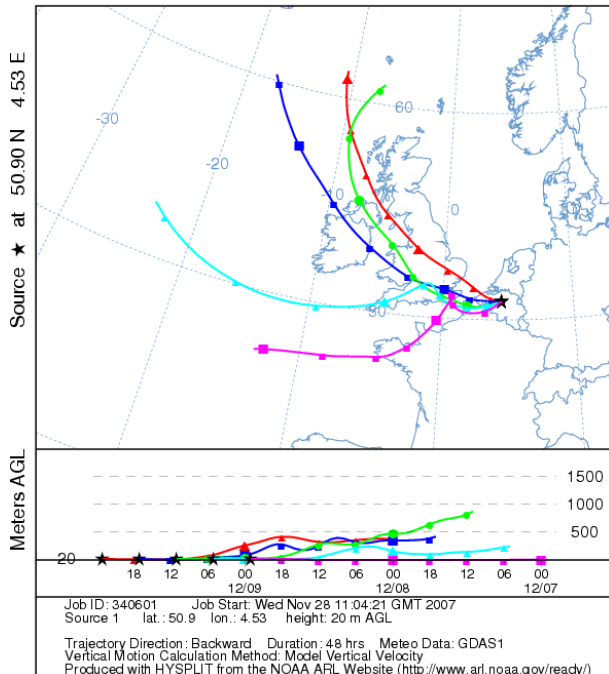
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 27 Nov 06
GDAS Meteorological Data



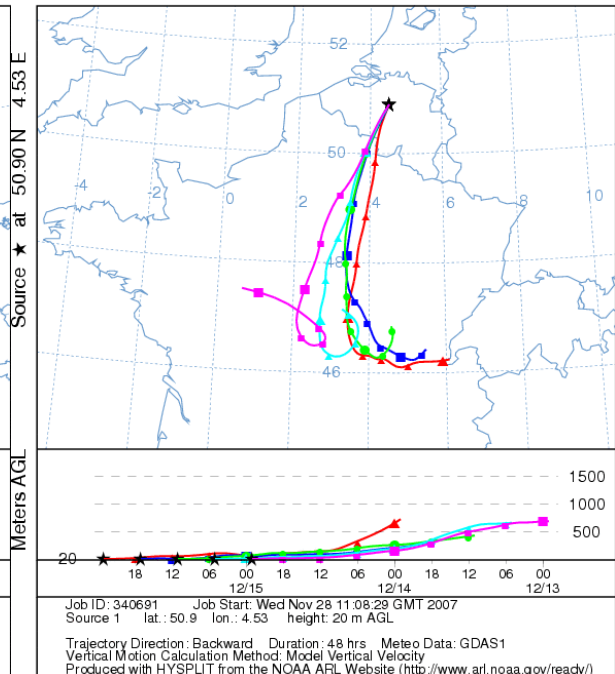
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 03 Dec 06
GDAS Meteorological Data



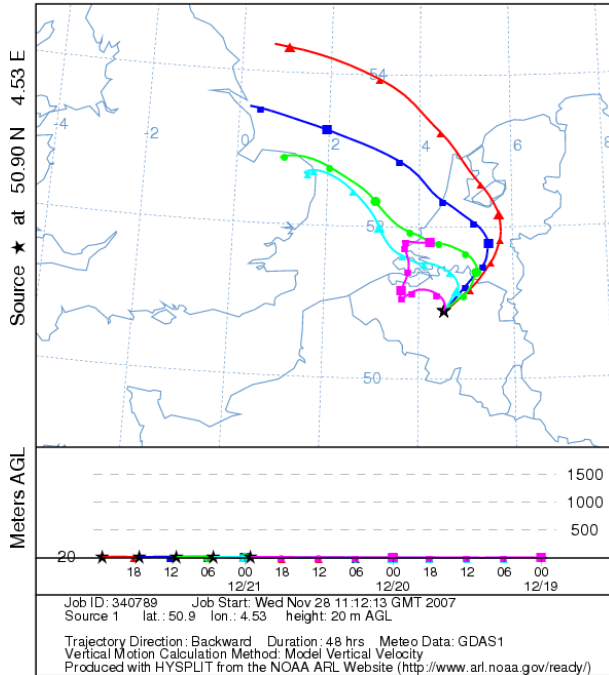
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 09 Dec 06
GDAS Meteorological Data



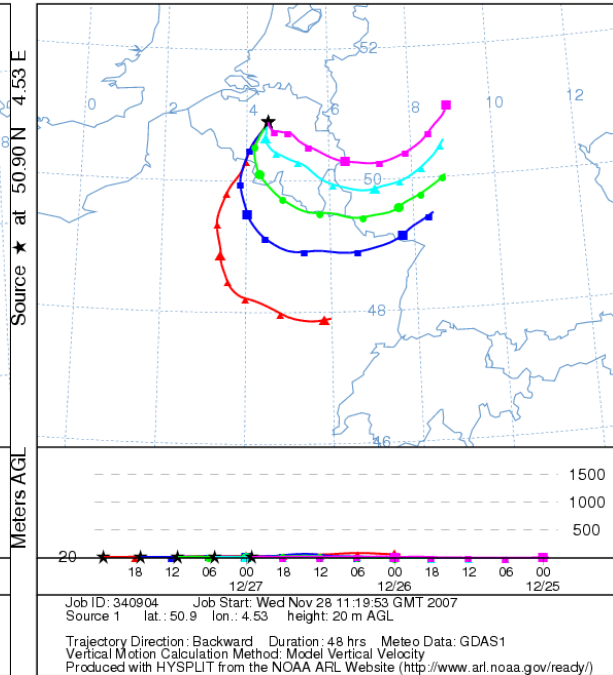
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 15 Dec 06
GDAS Meteorological Data



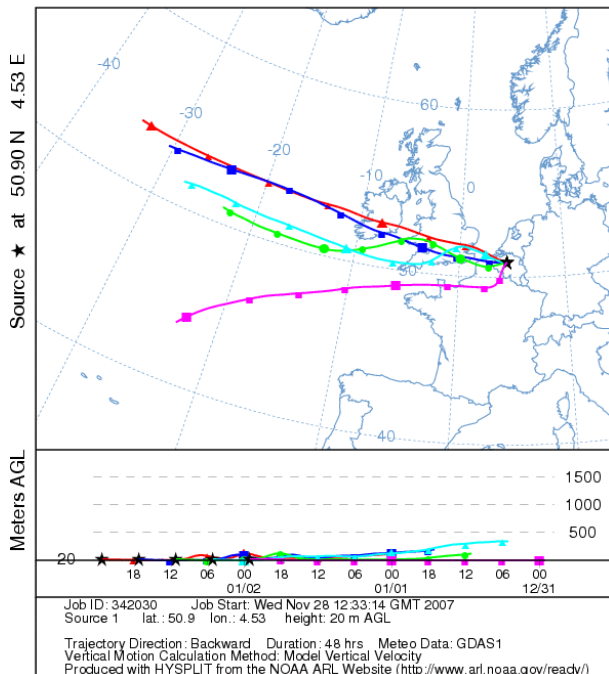
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 21 Dec 06
GDAS Meteorological Data



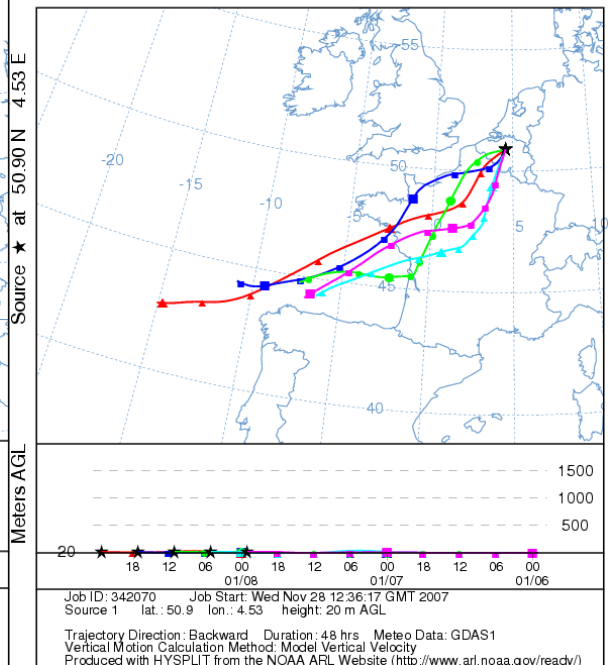
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 27 Dec 06
GDAS Meteorological Data



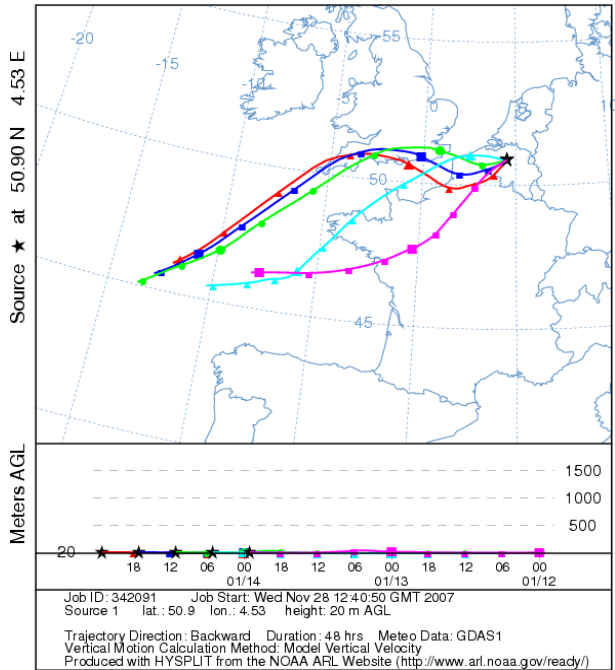
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 02 Jan 07
GDAS Meteorological Data



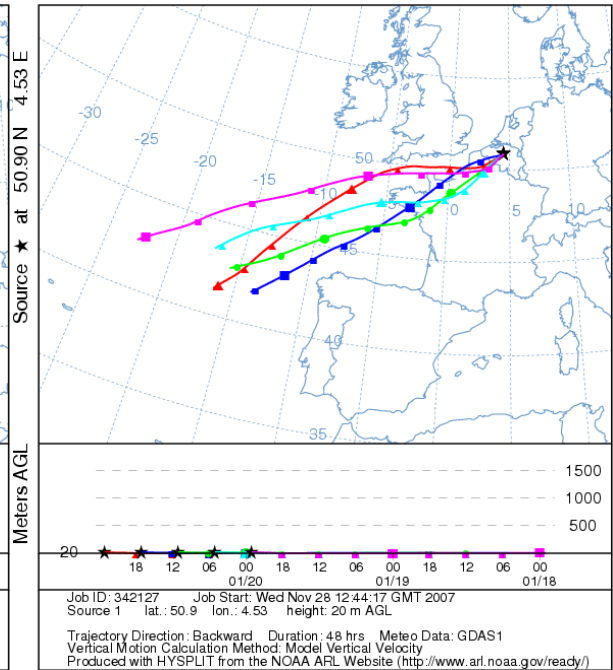
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 08 Jan 07
GDAS Meteorological Data



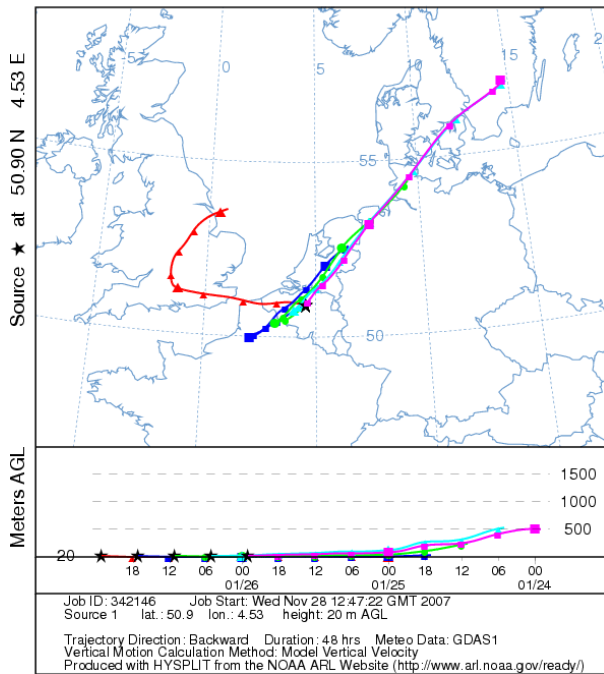
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 14 Jan 07
GDAS Meteorological Data



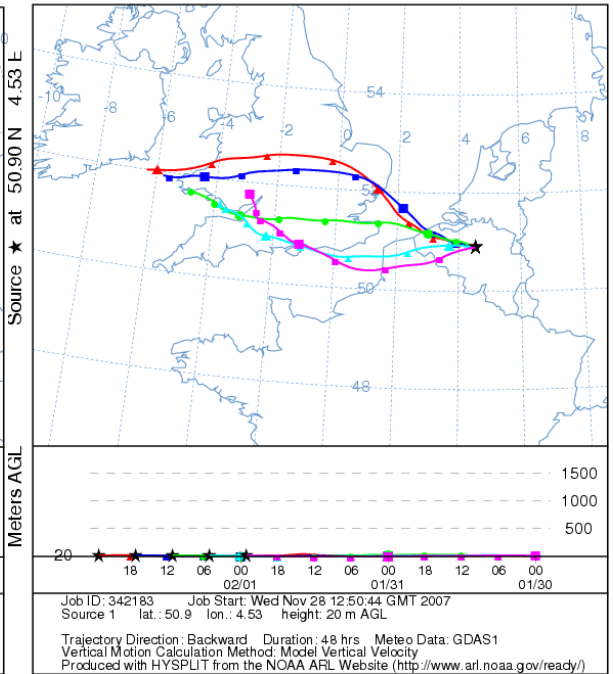
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 20 Jan 07
GDAS Meteorological Data



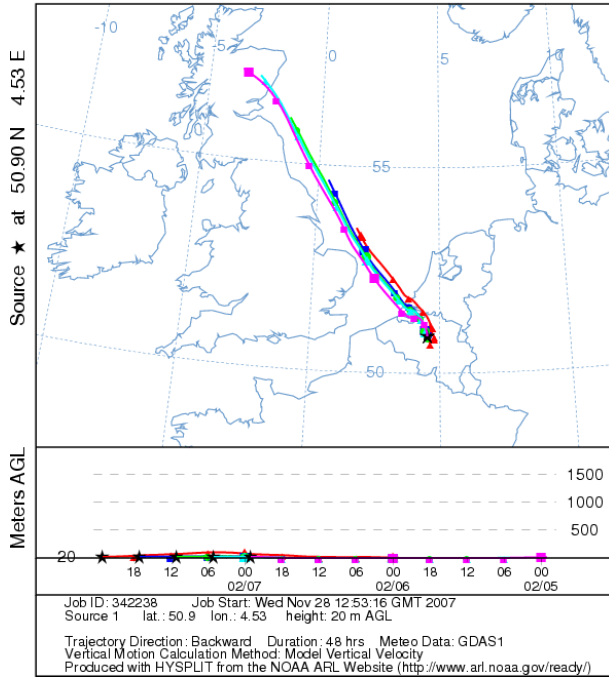
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 26 Jan 07
GDAS Meteorological Data



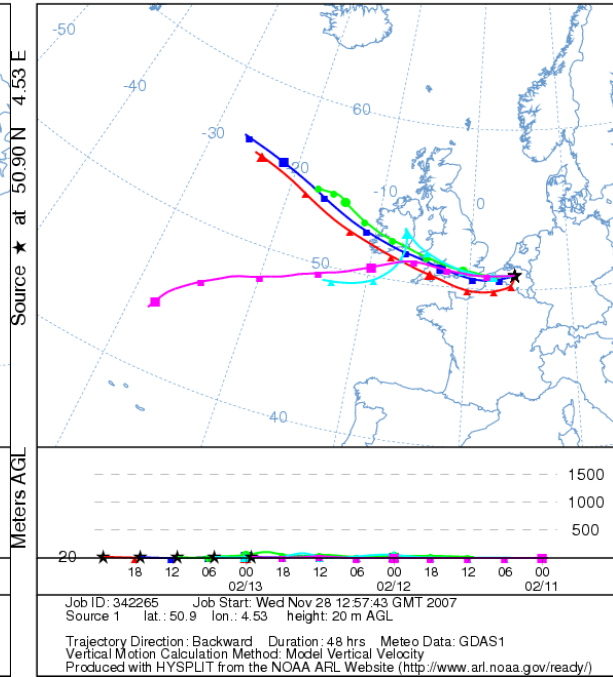
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 01 Feb 07
GDAS Meteorological Data



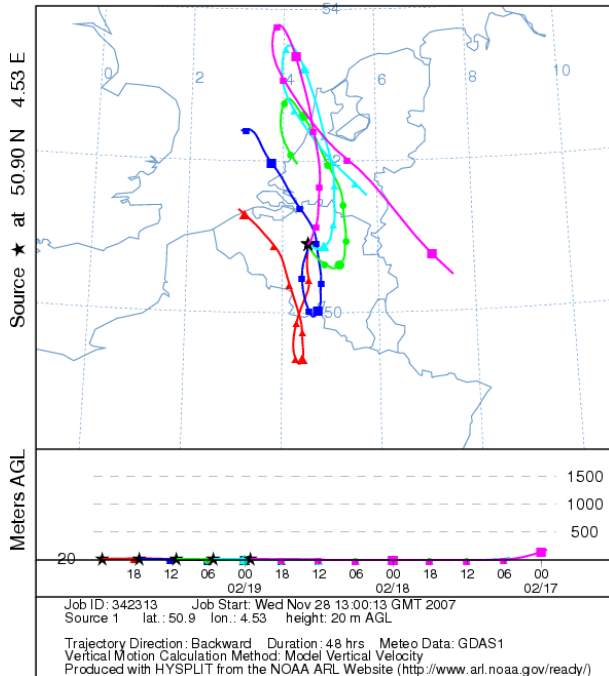
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 07 Feb 07
GDAS Meteorological Data



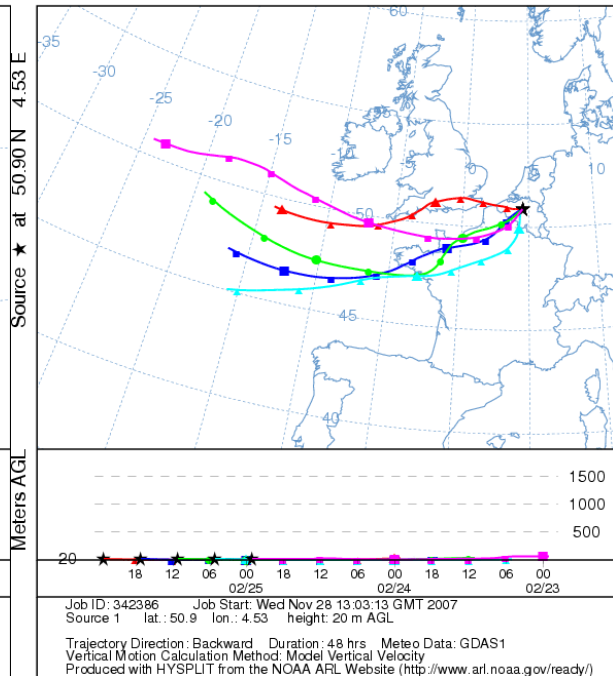
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 13 Feb 07
GDAS Meteorological Data



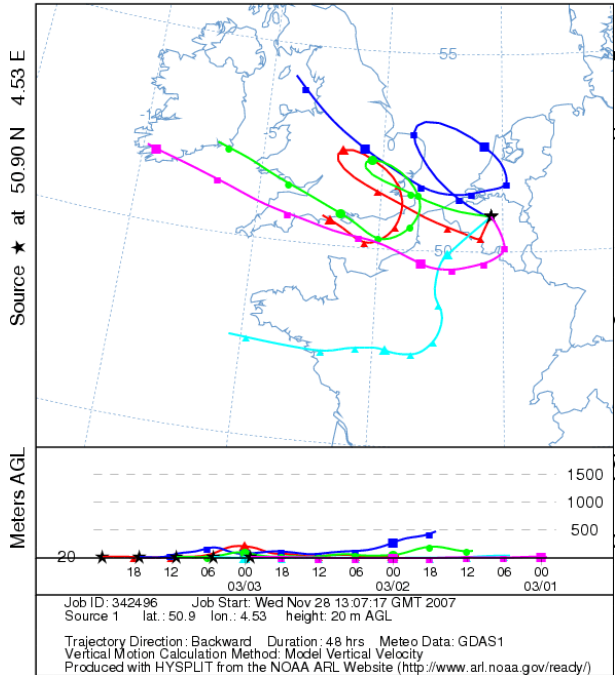
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 19 Feb 07
GDAS Meteorological Data



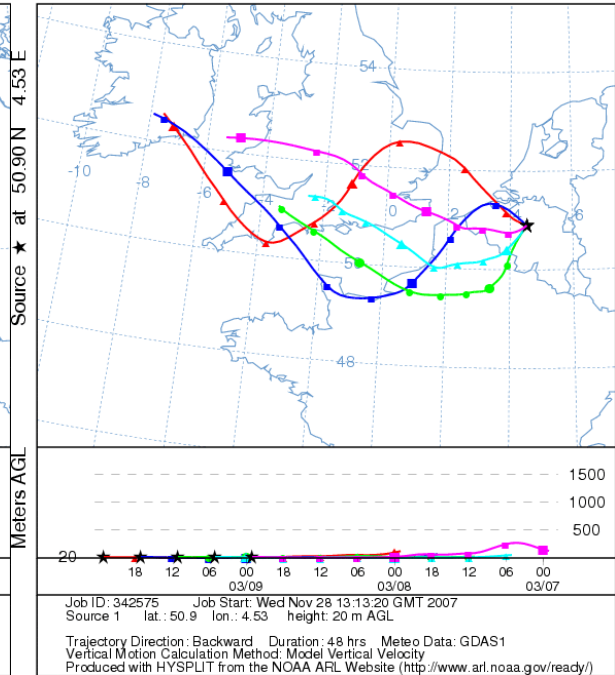
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 25 Feb 07
GDAS Meteorological Data



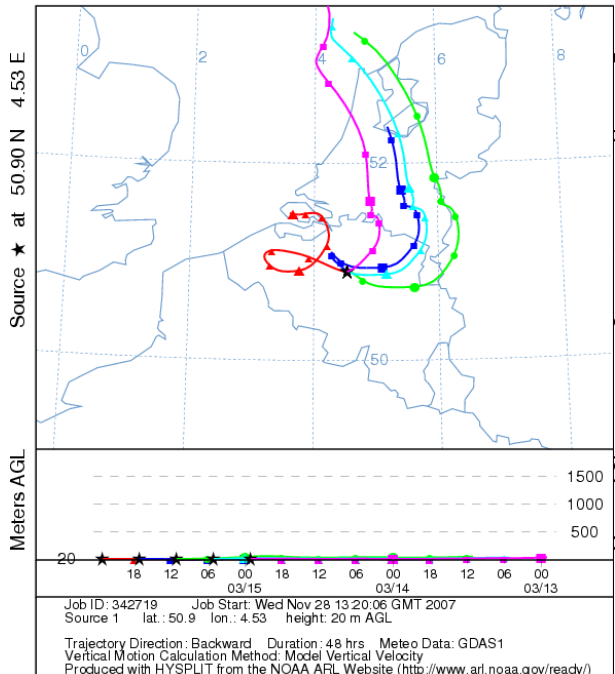
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 03 Mar 07
GDAS Meteorological Data



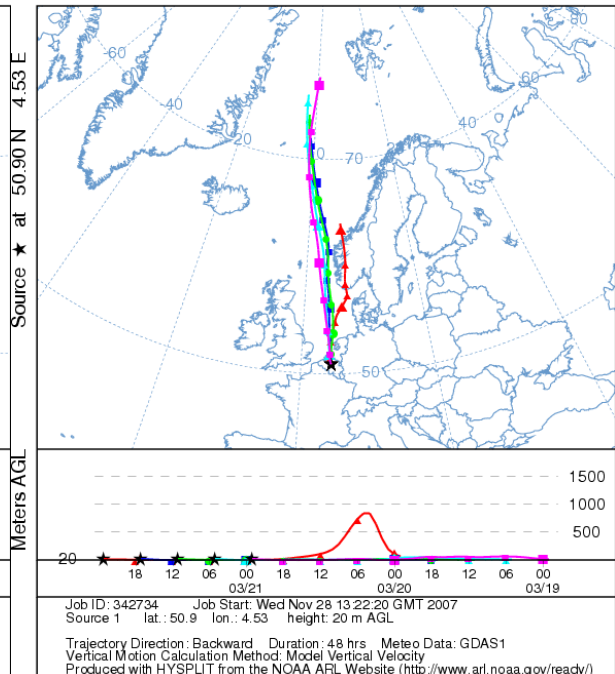
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 09 Mar 07
GDAS Meteorological Data



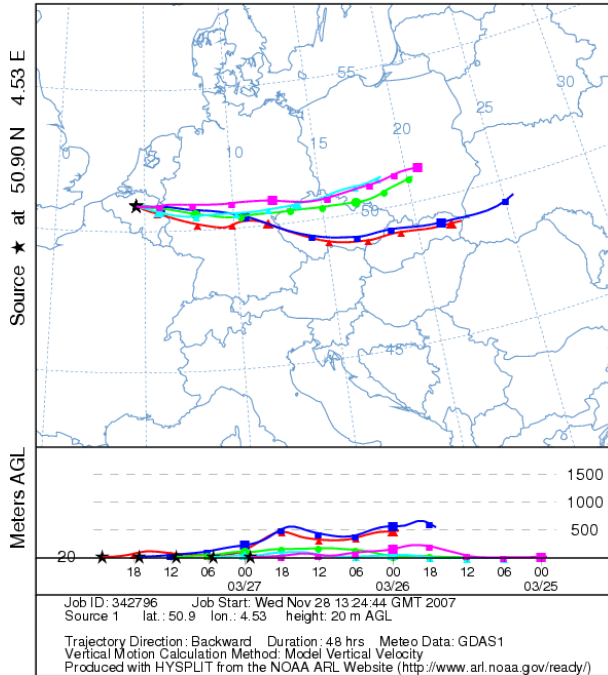
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 15 Mar 07
GDAS Meteorological Data



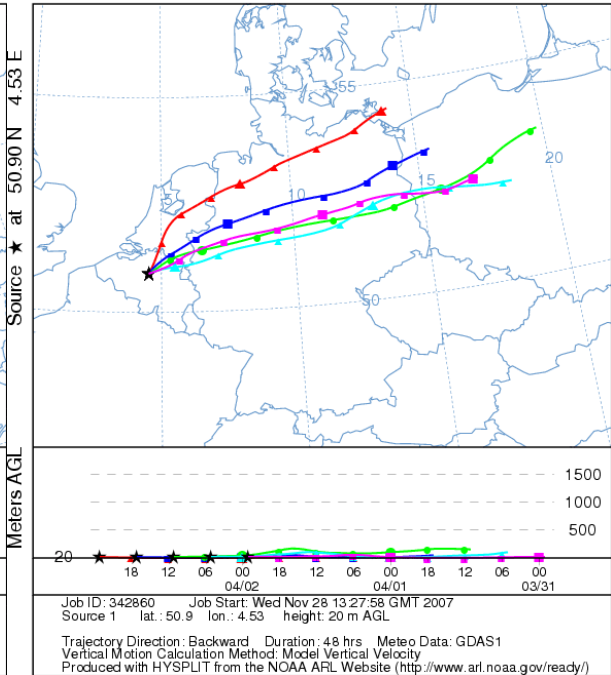
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 21 Mar 07
GDAS Meteorological Data



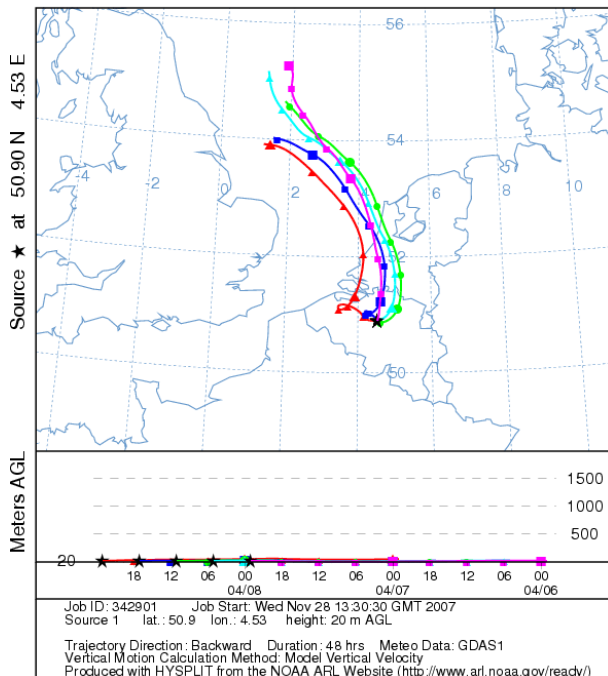
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 27 Mar 07
GDAS Meteorological Data



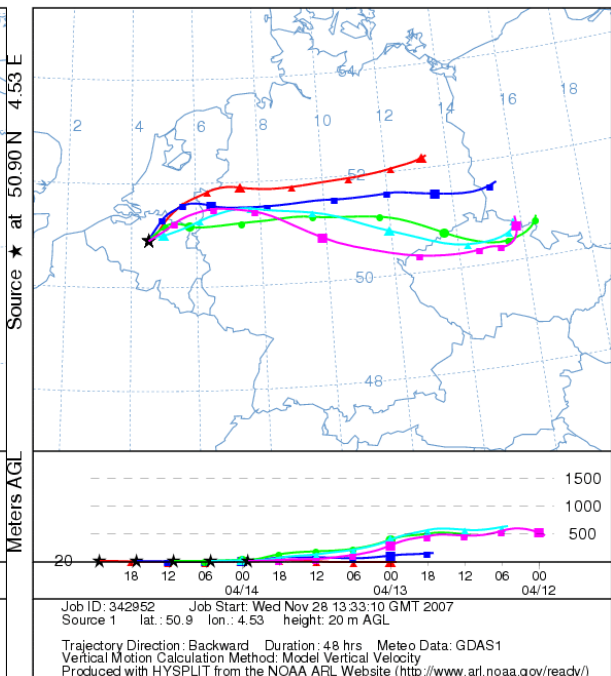
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 02 Apr 07
GDAS Meteorological Data



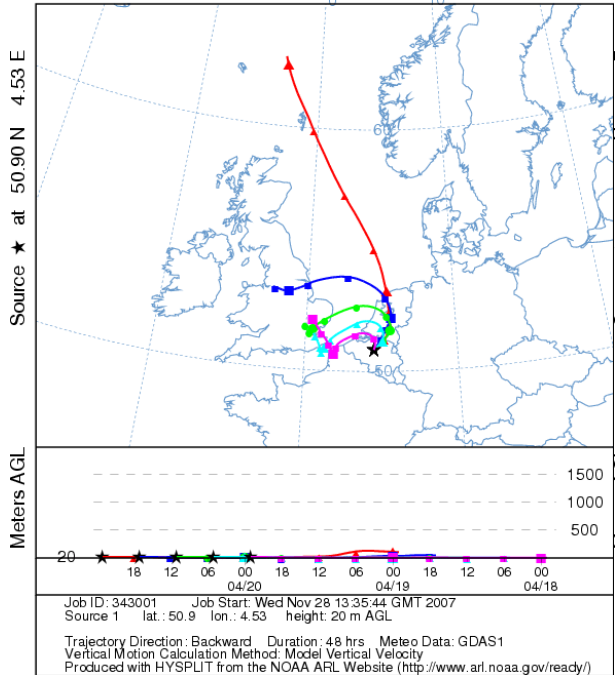
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 08 Apr 07
GDAS Meteorological Data



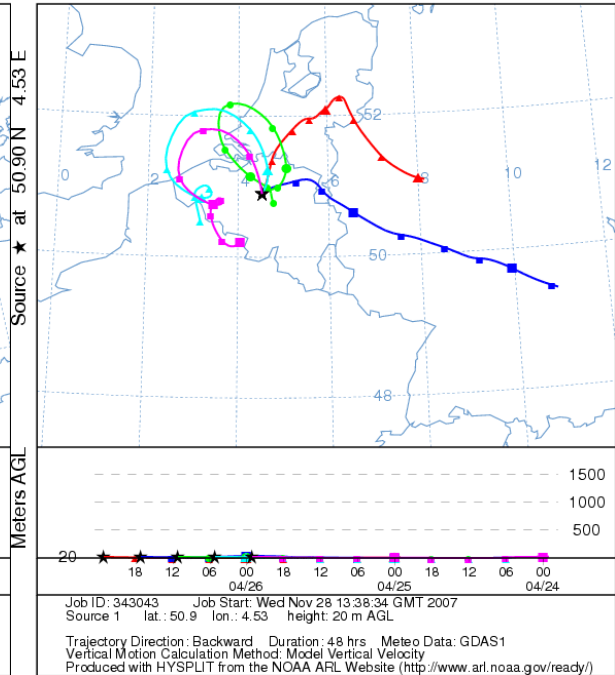
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 14 Apr 07
GDAS Meteorological Data



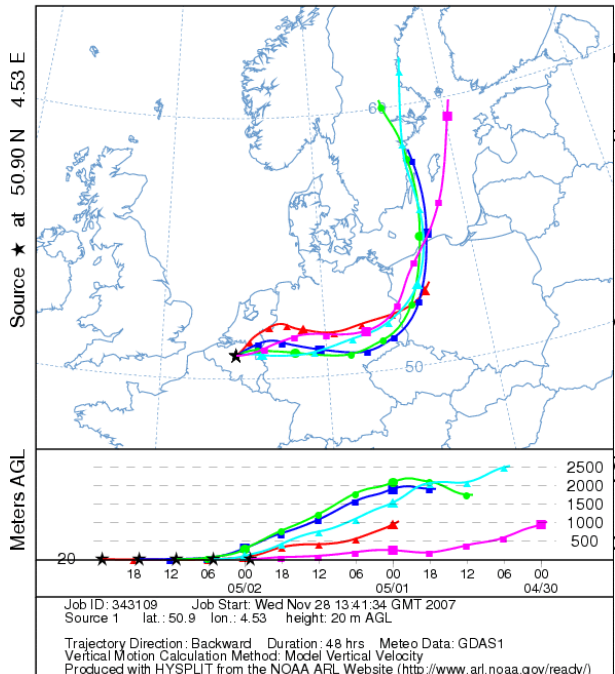
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 20 Apr 07
GDAS Meteorological Data



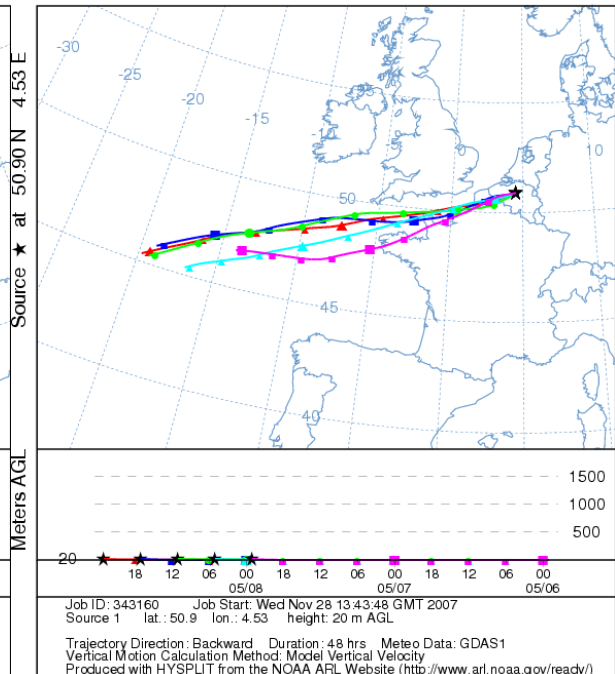
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 26 Apr 07
GDAS Meteorological Data



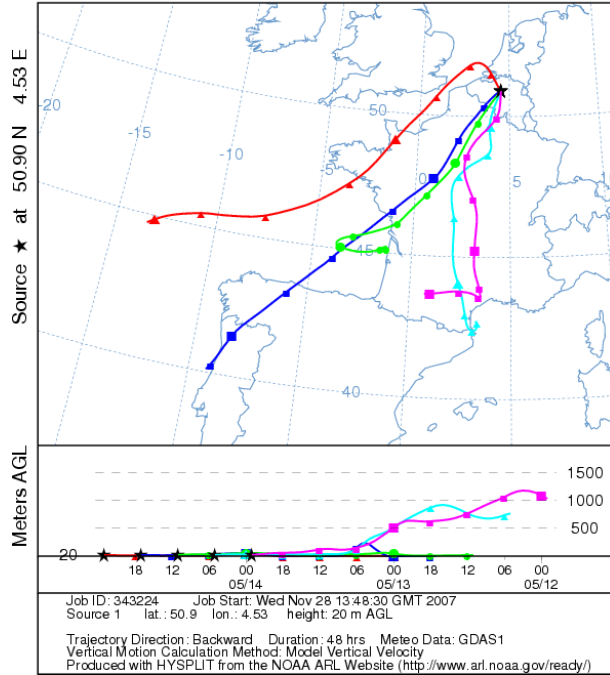
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 02 May 07
GDAS Meteorological Data



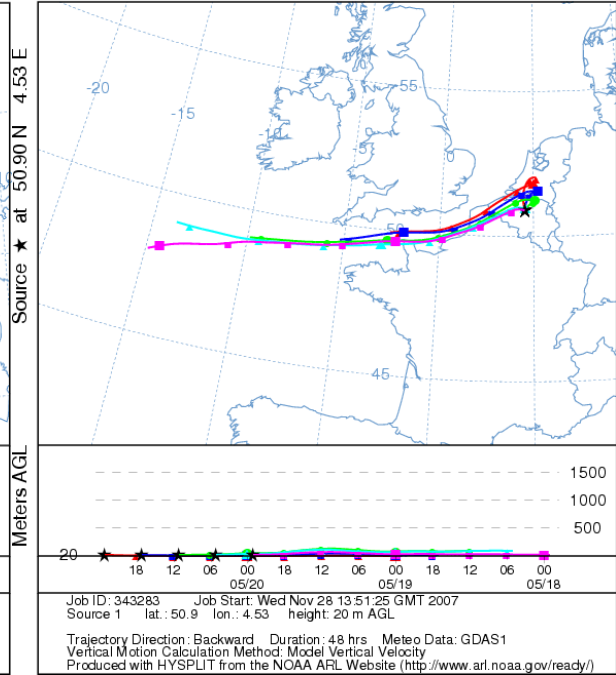
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 08 May 07
GDAS Meteorological Data



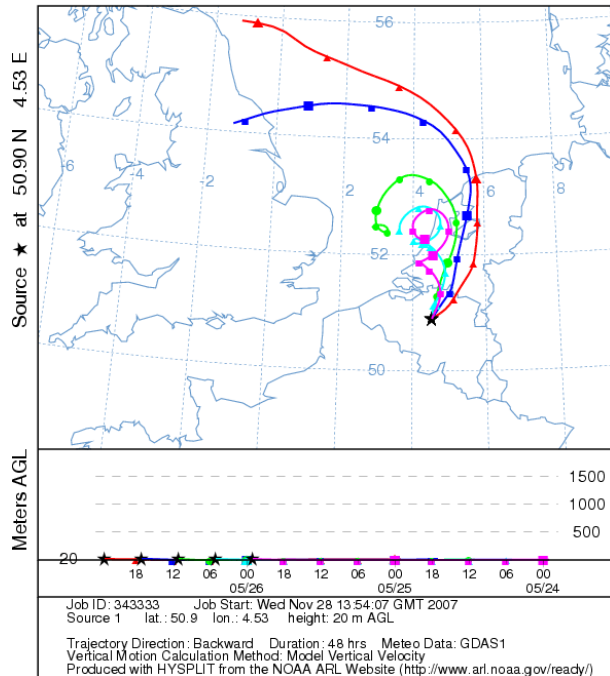
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 14 May 07
GDAS Meteorological Data



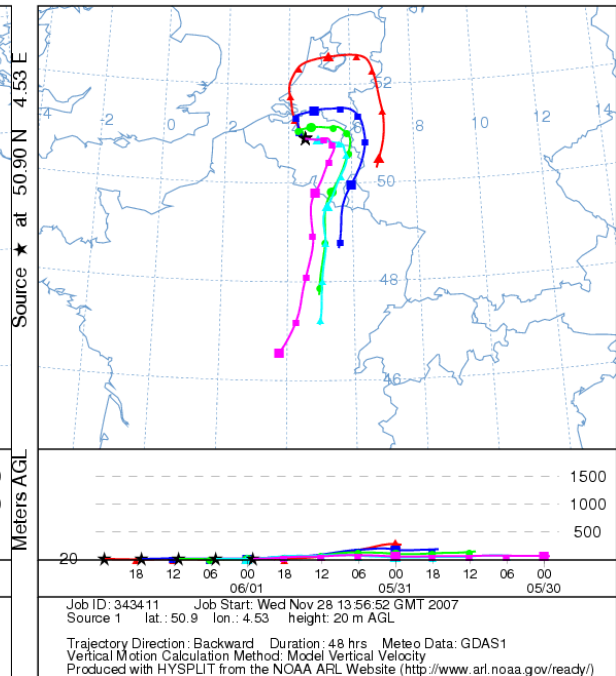
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 20 May 07
GDAS Meteorological Data



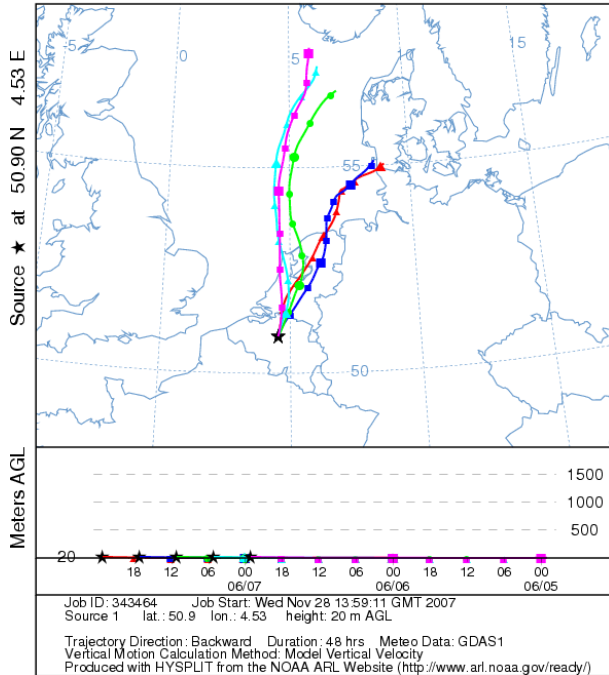
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 26 May 07
GDAS Meteorological Data



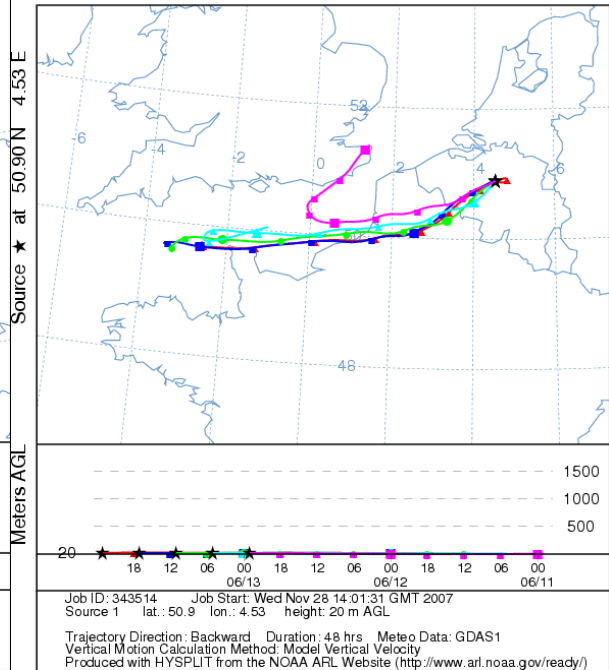
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 01 Jun 07
GDAS Meteorological Data



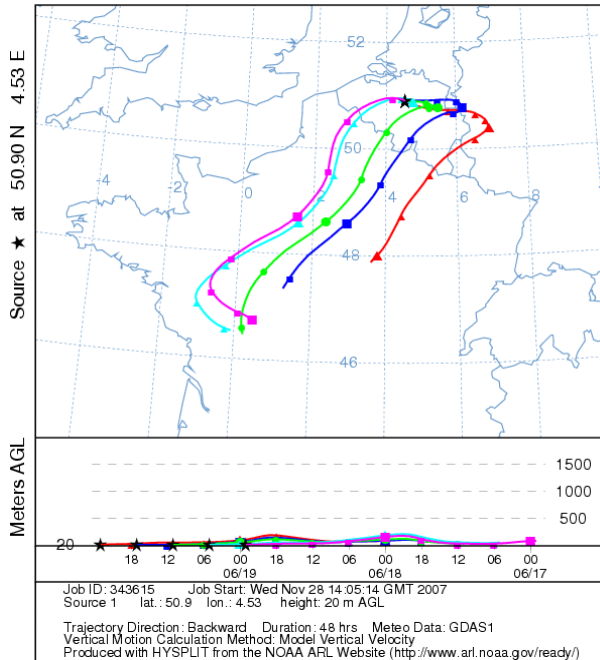
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 07 Jun 07
GDAS Meteorological Data



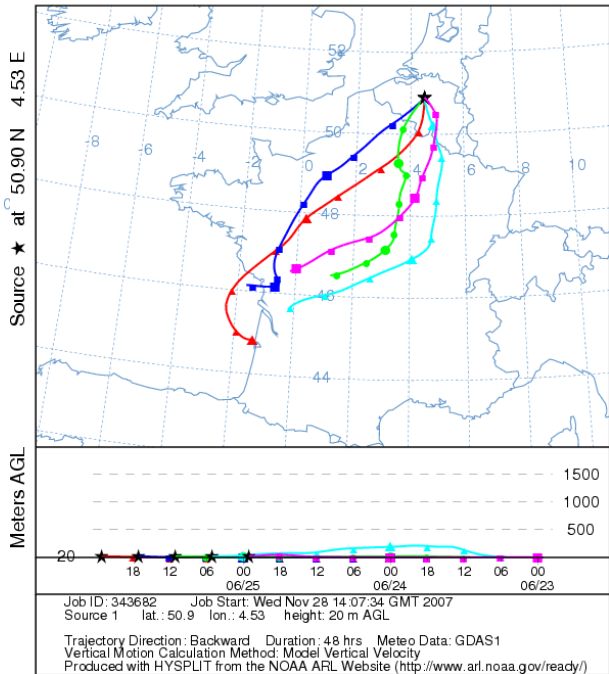
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 13 Jun 07
GDAS Meteorological Data



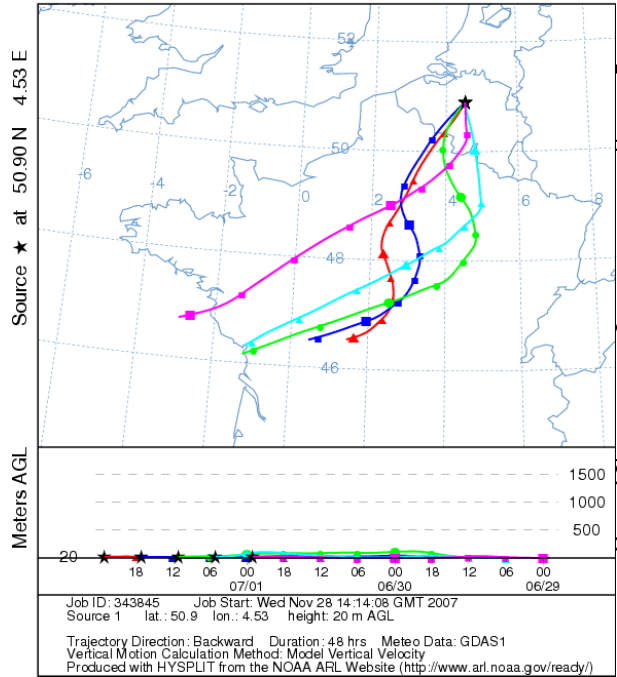
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 19 Jun 07
GDAS Meteorological Data



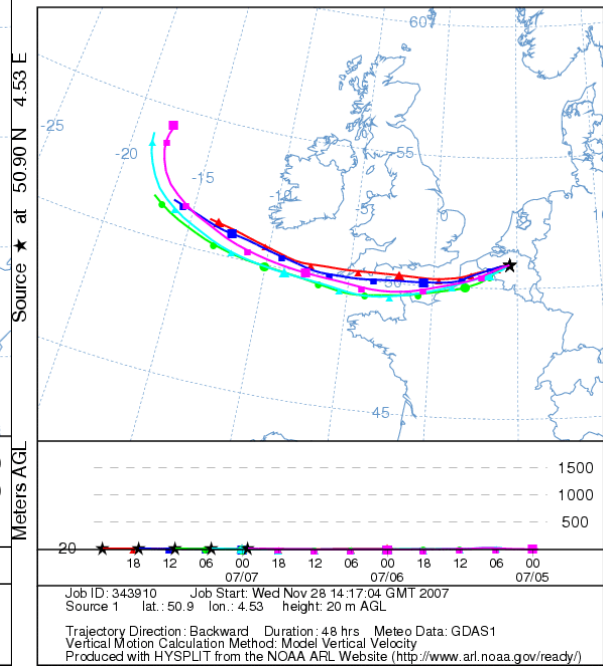
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 25 Jun 07
GDAS Meteorological Data



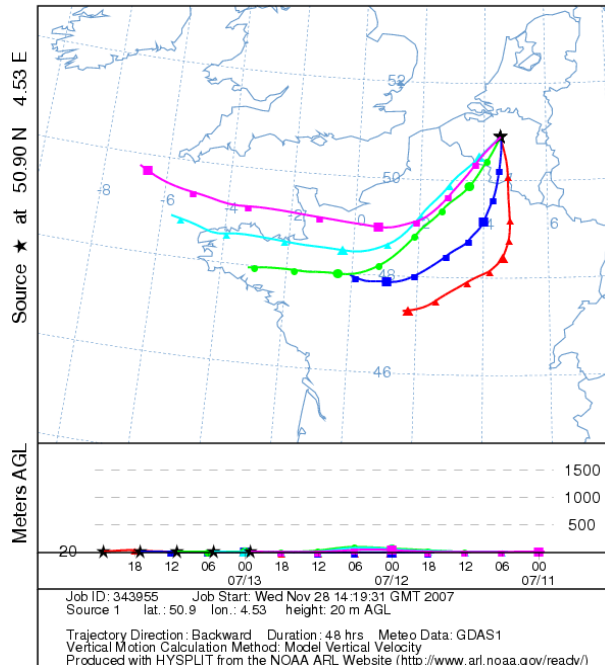
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 01 Jul 07
GDAS Meteorological Data



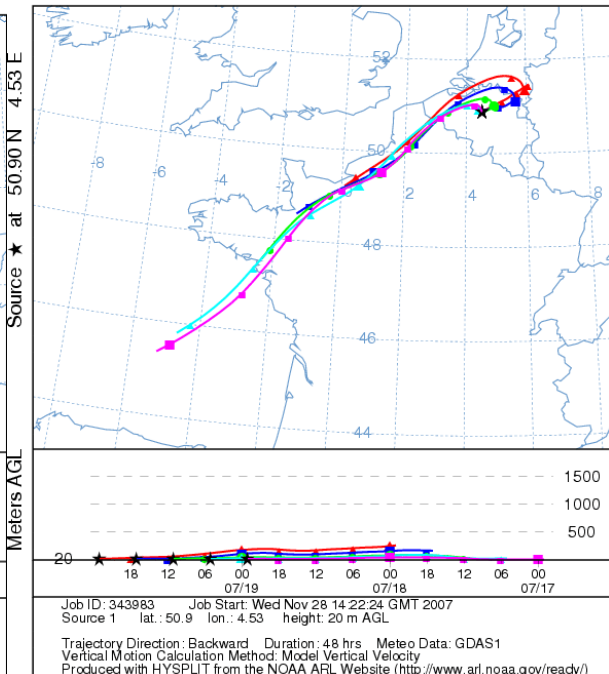
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 07 Jul 07
GDAS Meteorological Data



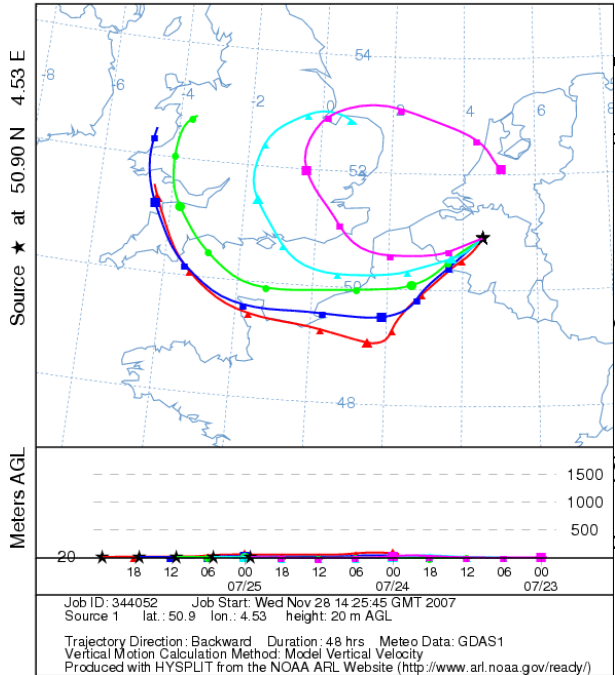
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 13 Jul 07
GDAS Meteorological Data



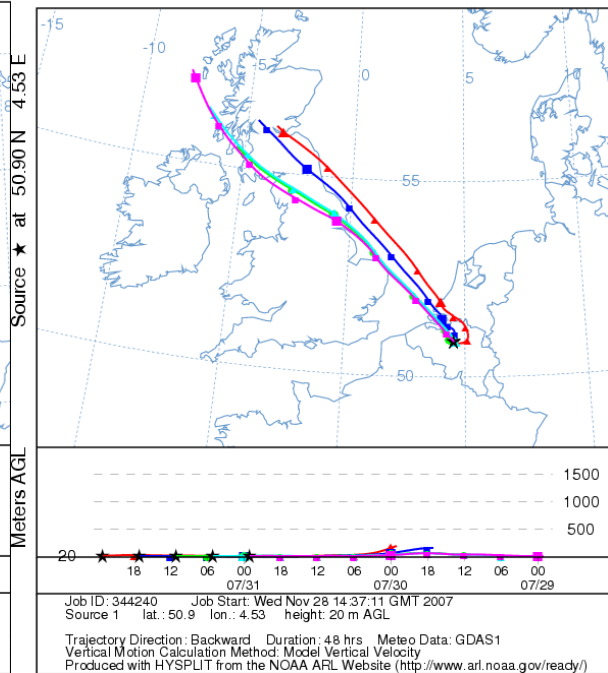
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 19 Jul 07
GDAS Meteorological Data



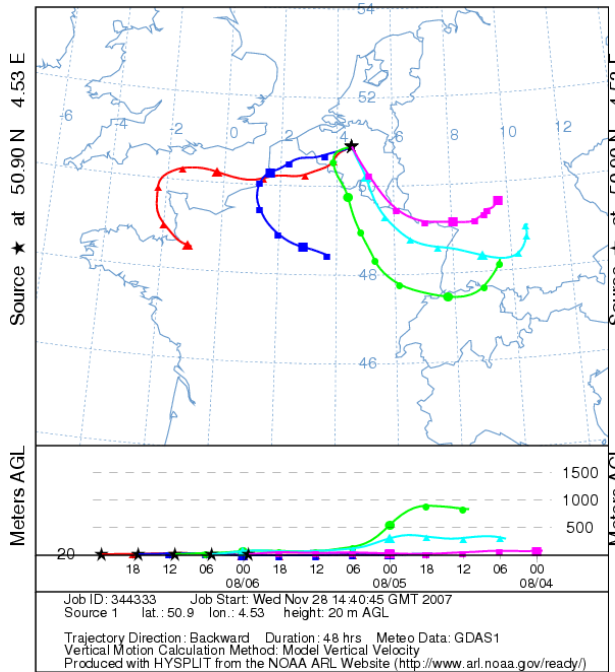
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 25 Jul 07
GDAS Meteorological Data



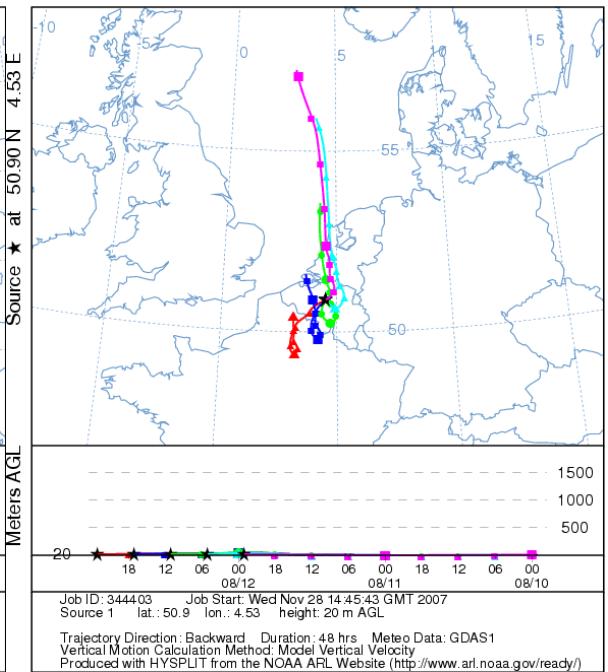
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 31 Jul 07
GDAS Meteorological Data



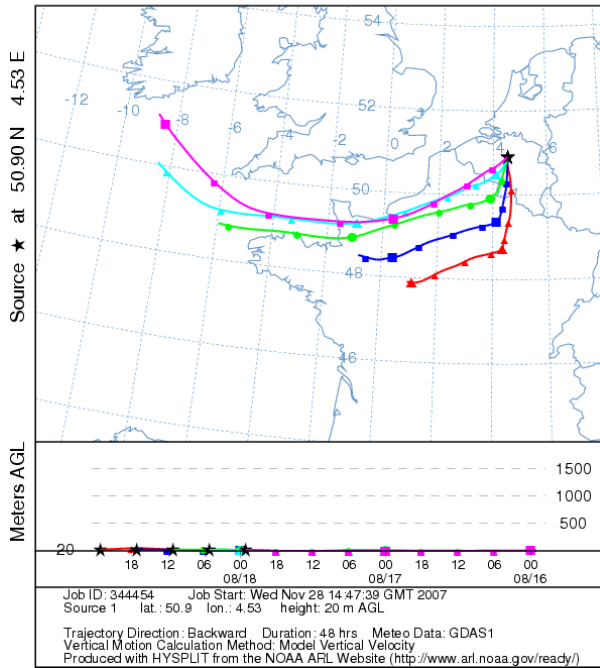
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 06 Aug 07
GDAS Meteorological Data



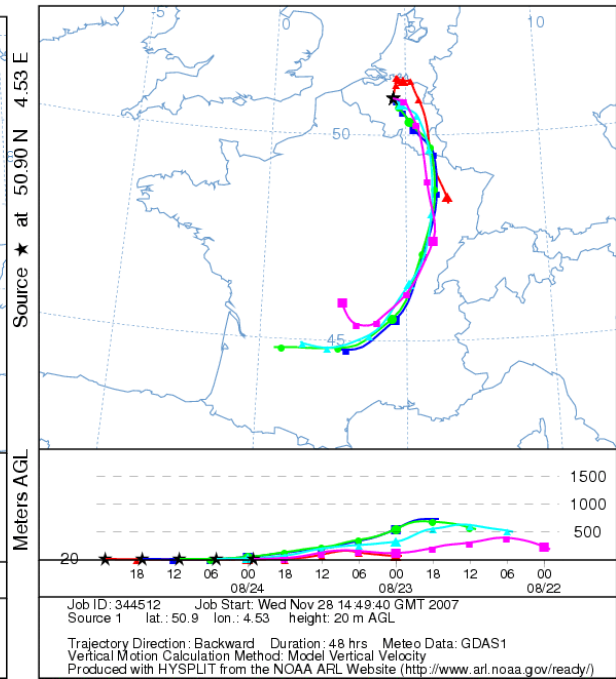
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 12 Aug 07
GDAS Meteorological Data



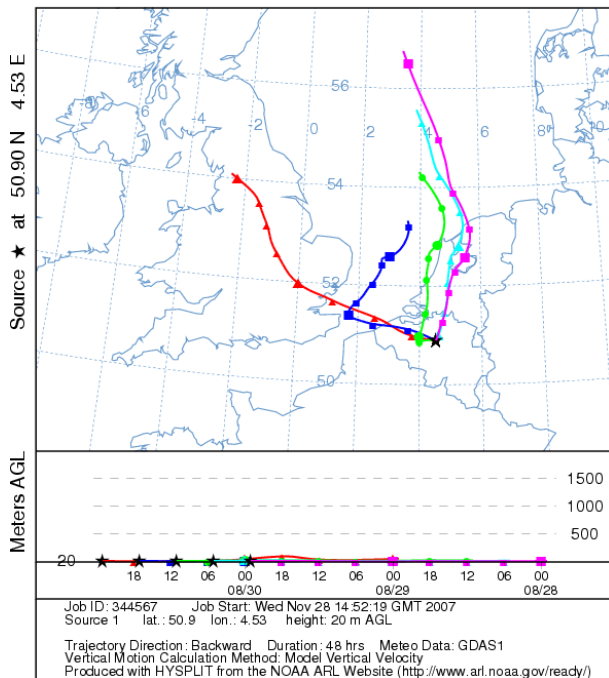
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 18 Aug 07
GDAS Meteorological Data



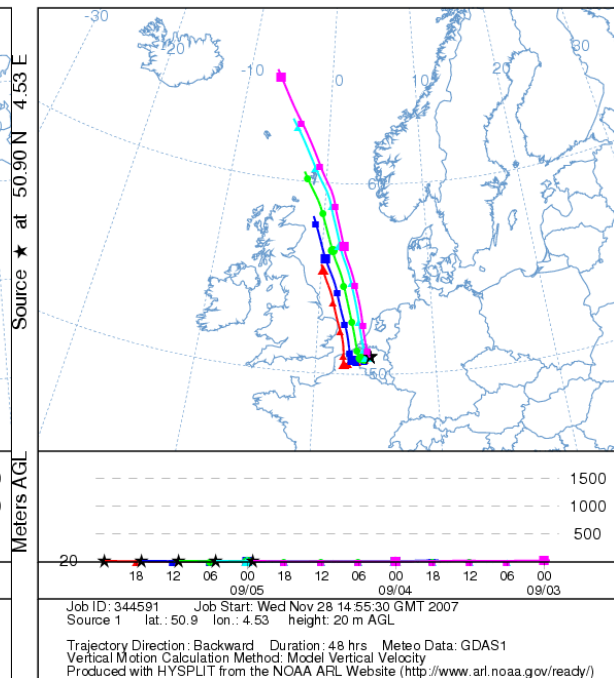
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 24 Aug 07
GDAS Meteorological Data



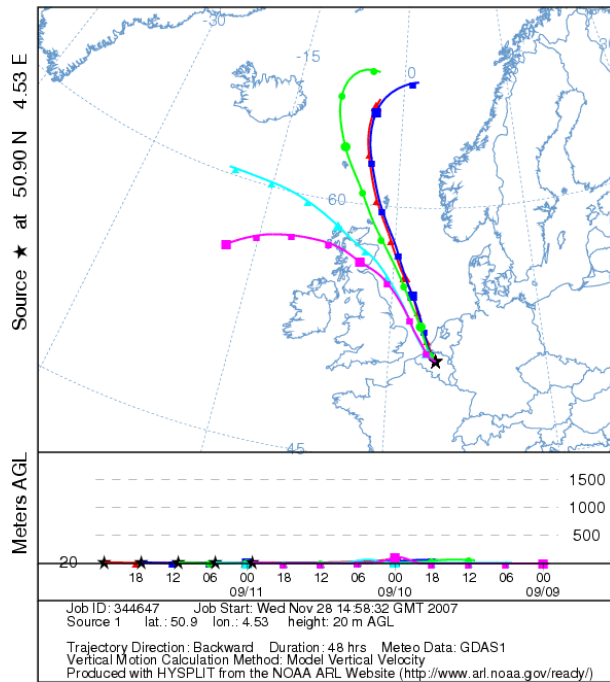
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 30 Aug 07
GDAS Meteorological Data



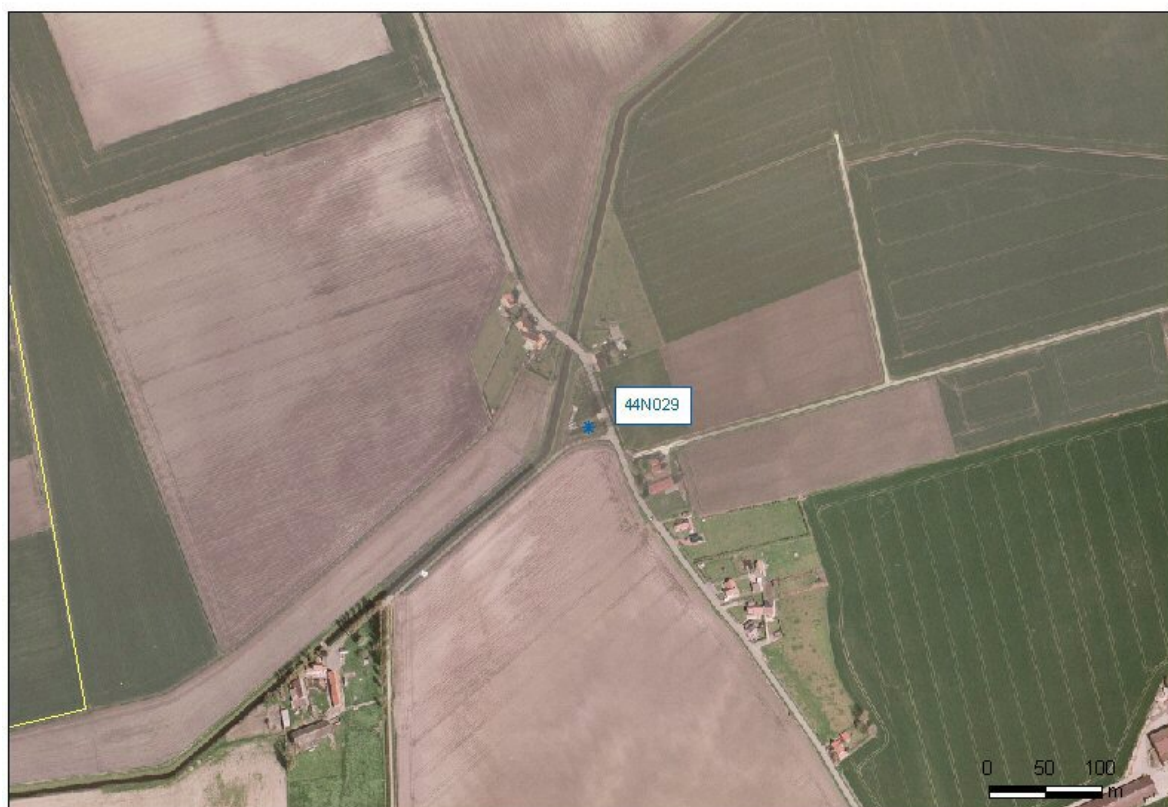
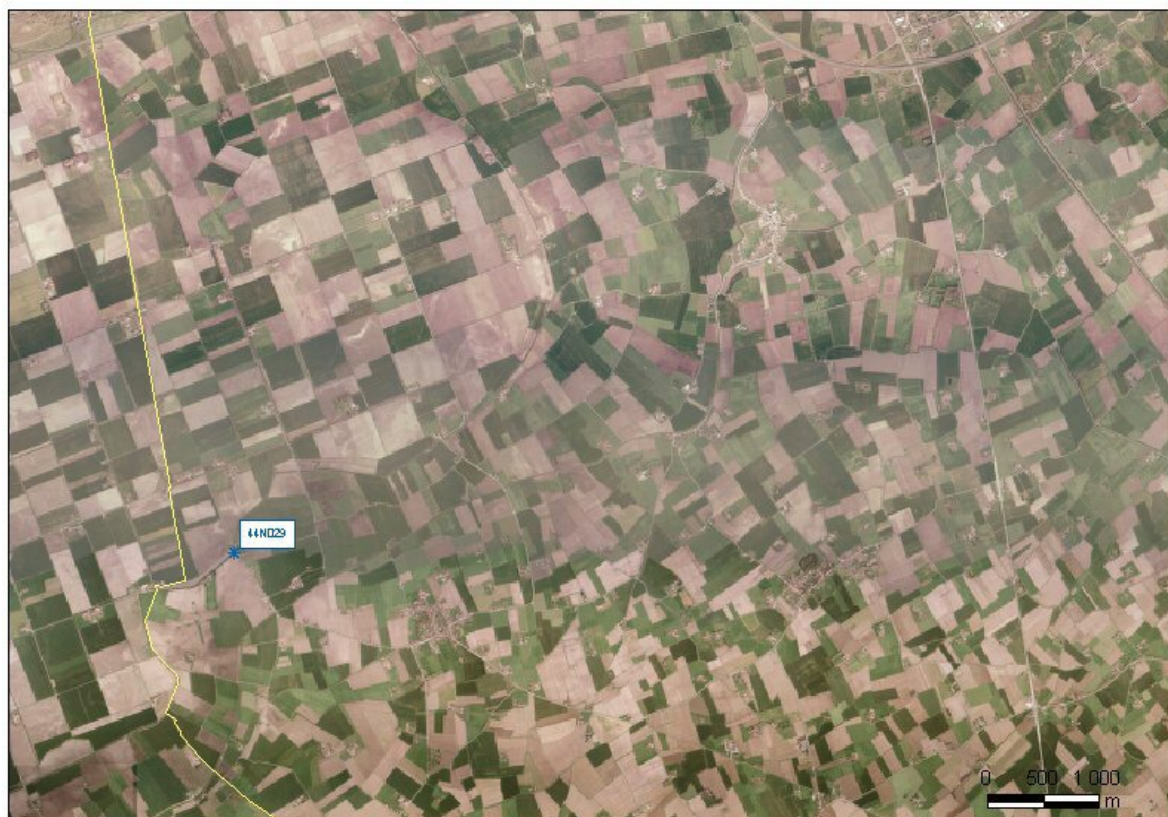
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 05 Sep 07
GDAS Meteorological Data



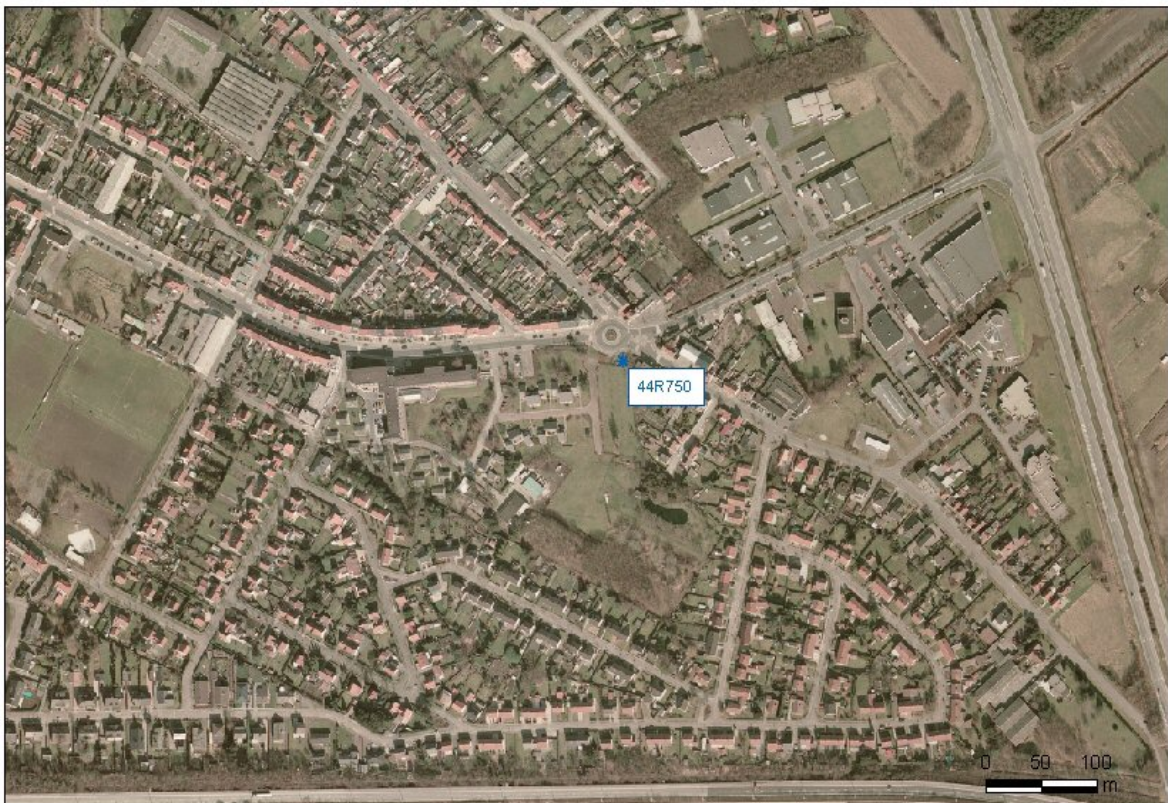
NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 23 UTC 11 Sep 07
 GDAS Meteorological Data



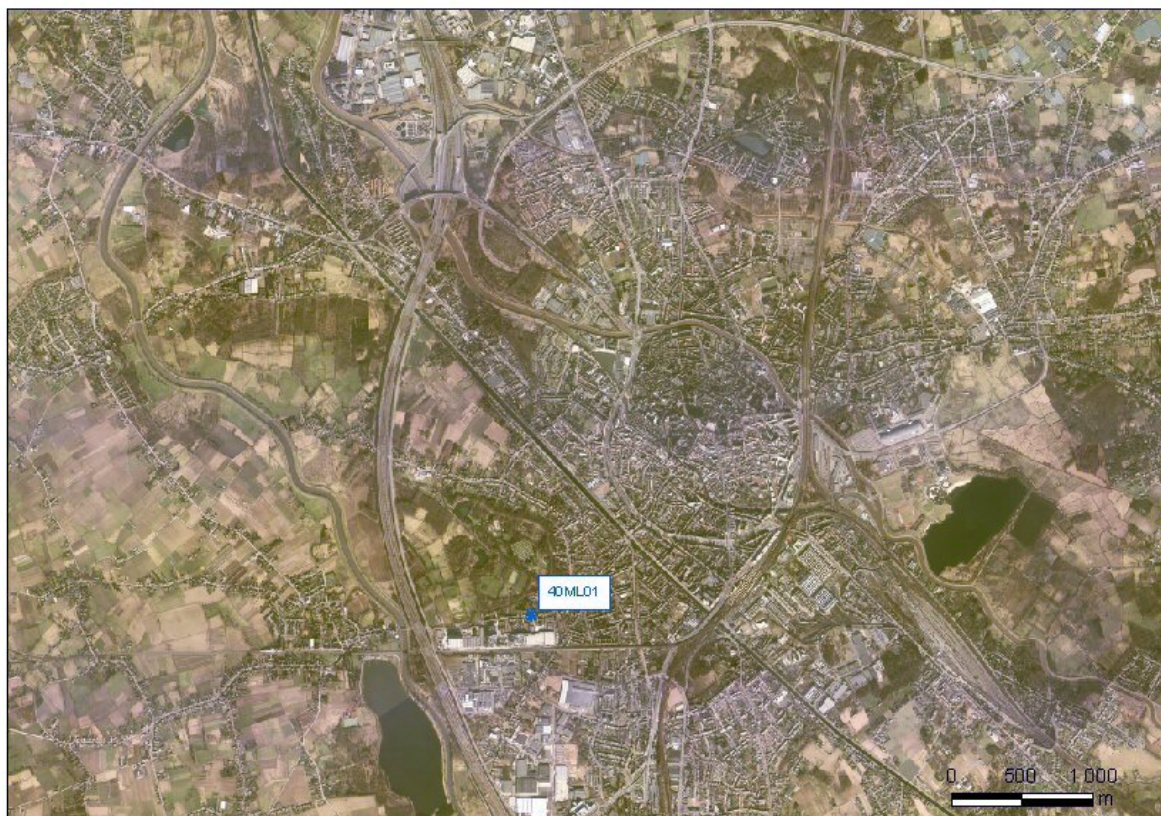
B. Satellietfoto's van de meetlocaties



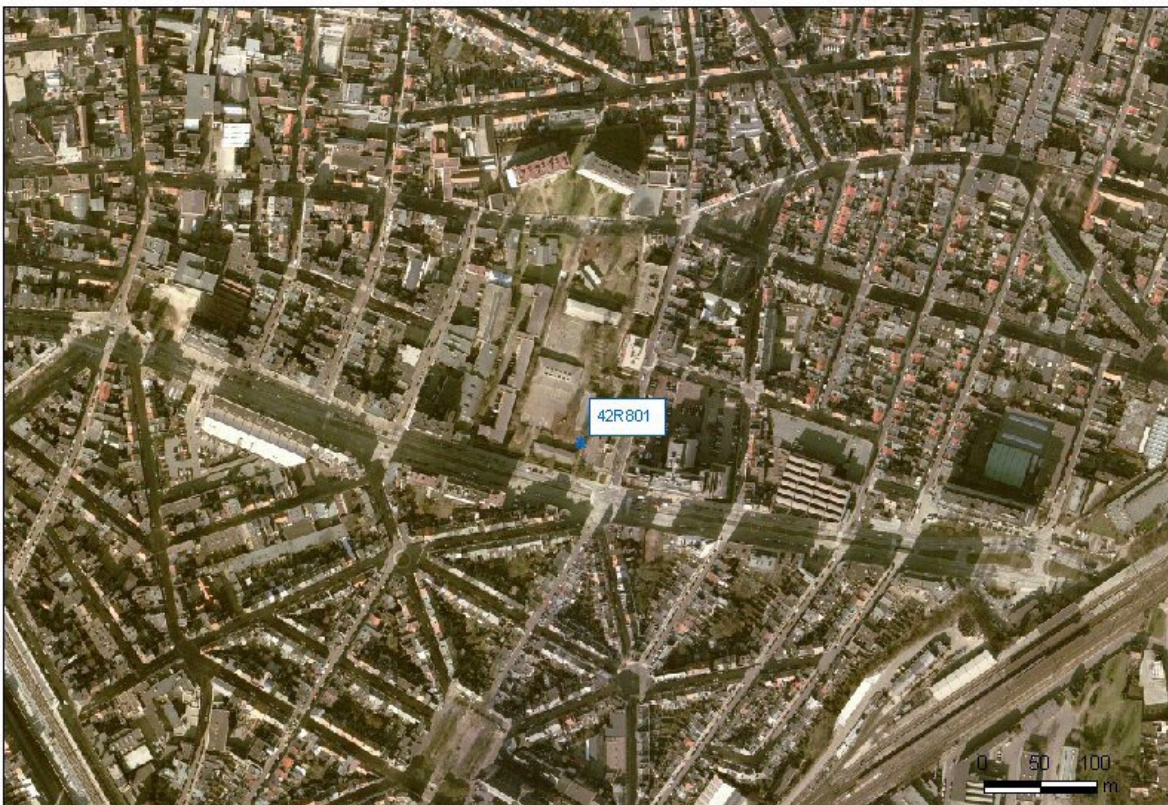
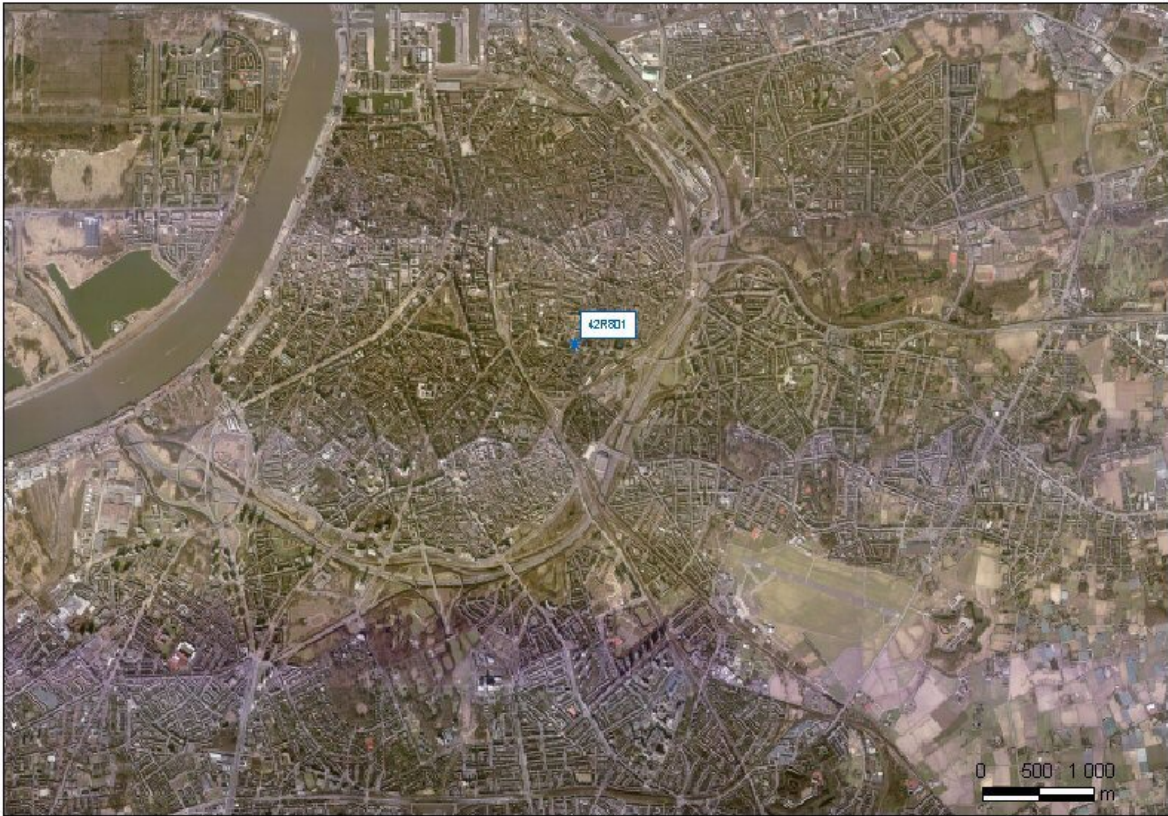
Figuur 123: Satellietfoto's van de meetplaats te Houtem



Figuur 124: Satellietfoto's van de meetplaats te Zelzate



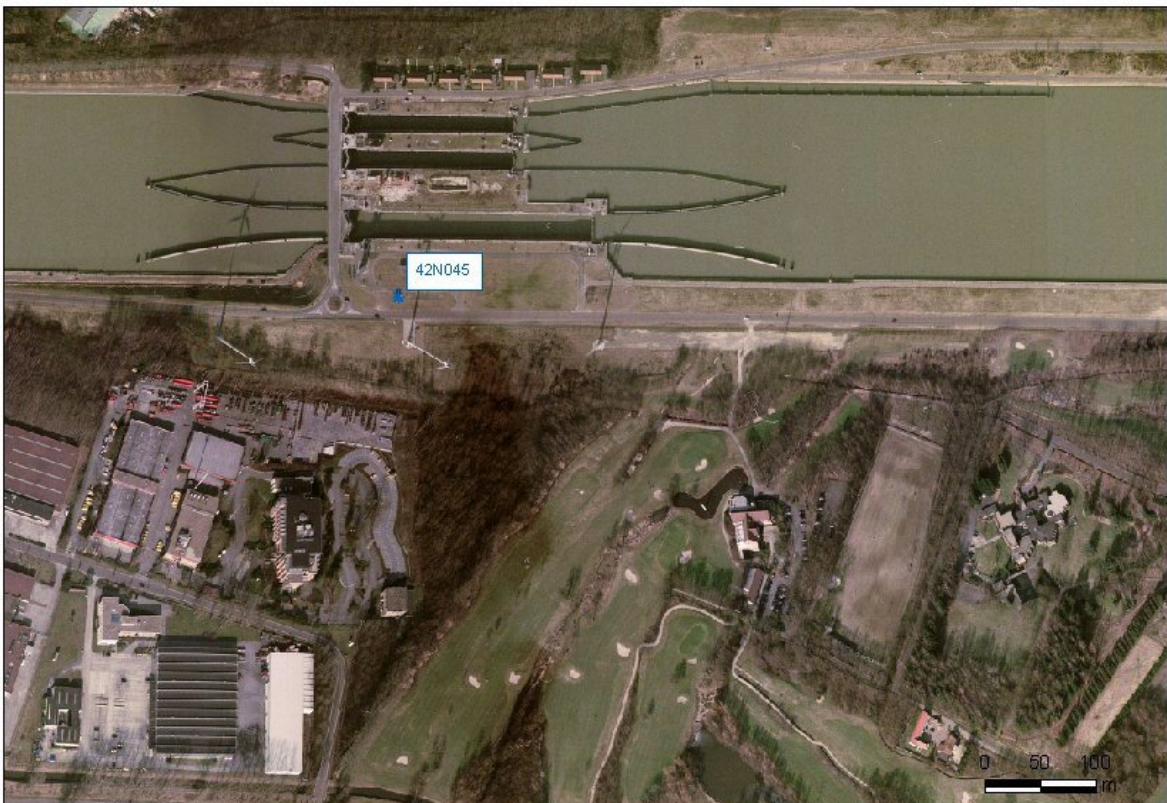
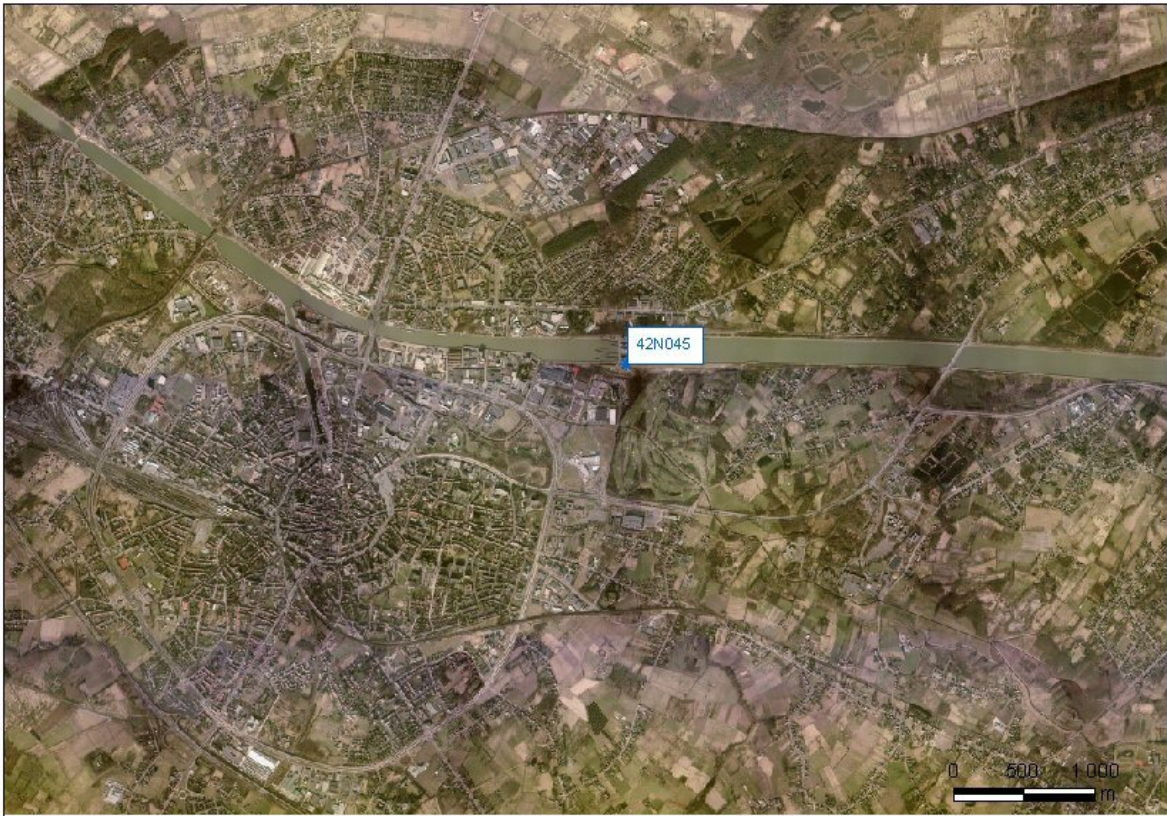
Figuur 125: Satellietfoto's van de meetplaats te Mechelen



Figuur 126: Satellietfoto's van de meetplaats te Borgerhout



Figuur 127: Satellietfoto's van de meetplaats te Aarschot



Figuur 128: Satellietfoto's van de meetplaats te Hasselt