

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 722101007

Luchtverontreiniging door vuurwerk
tijdens de jaarwisseling van 1993-1994

H. Noordijk mei 1994

Dit onderzoek werd uitgevoerd ten laste van de Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne in het kader van het project 722101 "De toestand van het milieu/Lucht".

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven, tel. 030-749111

VERZENDLIJST

- 1 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 2 Dr. R.M. van Aalst
- 3 Drs. J.M.M. Aben
- 4 Ing. I.M. van den Anker
- 5 Drs. J.A. Annema
- 6 Ing. A. Bleeker
- 7 Drs. H.J.Th. Bloemen
- 8 Ir. H.S.M.A. Diederer
- 9 Mw. ing. M.J. van Doesburg
- 10 Drs. H.C. Eerens
- 11 Dr. A. van der Meulen
- 12 Dr. D. Onderdelinden
- 13 Mw. ing. E.M. van Putten
- 14 Bibliotheek LLO
- 15 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 16 Auteur
- 17 Bureau Projecten-en Rapportenregistratie
- 18-19 Bibliotheek RIVM

Mede ter informatie aan:

- 20 Drs. R.J.T. van Lint, DGM/LK
- 21 Dhr. M. Sijmons, Milieudienst Gemeente Eindhoven
- 22 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie

20-40 Reserve-exemplaren

INHOUDSOPGAVE

	pagina
Verzendlijst	ii
Inhoudsopgave	iii
Summary	iv
Samenvatting	v
1 Inleiding	1
2 De jaarwisseling van 1992/1993	2
3 Meteorologische omstandigheden tijdens de jaarwisseling van 1993/1994	3
4 Metingen	4
4.1 Metingen afkomstig van het LML	4
4.2 Metingen afkomstig van het project CHEAP	6
4.3 Metingen afkomstig van de Milieudienst van de gemeente Eindhoven	9
5 Discussie	11
5.1 Metingen afkomstig van het LML	11
5.2 Metingen afkomstig van het project CHEAP	11
5.3 Metingen afkomstig van de Milieudienst van de gemeente Eindhoven	13
6 Conclusies	14
Referenties	15

SUMMARY

Various meteorological conditions, especially the presence of a very low and strong temperature inversion and the absence of wind, caused a sharp increase of atmospheric pollutants during the festivities at the turn of the year 1992. Especially the concentrations of fine particles were extremely high. The monitoring network for fine particles was implemented during the years 1992 and 1993, therefore no reliable estimate was available of concentrations at the turn of other years under normal meteorological conditions.

The meteorological conditions at the turn of the year 1993 were normal. Concentrations of fine particles (PM10) over the first hour of the new year were, averaged over urban monitoring sites, about $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentrations of SO_2 , CO and NO were higher than expected. Measurements were available on the change of the concentrations within the first hour of 1994, concentrations were highest during the first half hour. The composition of the fine particles was in agreement with measurements of the previous year.

SAMENVATTING

Tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 heeft het afsteken van vuurwerk tot hoge concentraties van luchtverontreinigende stoffen geleid. Deze jaarwisseling werd meteorologisch gekenmerkt door windstilte en een zeer sterke en lage temperatuursinversie. Fijn stof was de belangrijkste component van het verontreinigingsmengsel. Omdat het meetnet van fijn stof vanaf 1992 in gebruik werd genomen, is niet met zekerheid aan te geven welke concentraties er normaal tijdens de jaarwisseling optreden.

De jaarwisseling van 1993/1994 was meteorologisch gezien vrij normaal. De toename van de uurgemiddelde concentratie fijn stof door het afsteken van vuurwerk ligt gemiddeld op $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in steden. De spreiding eromheen is ongeveer een factor tien. De concentraties van andere componenten dan fijn stof, zoals SO_2 , CO en NO, bleken hoger te zijn dan verwacht. Afgezien van CO zijn de emissies van deze stoffen door vuurwerk echter minstens een orde van grootte lager dan de emissie van fijn stof.

Uit diverse waarnemingen kon een beeld worden gevormd van de mate waarin het afsteken van vuurwerk varieert gedurende het eerste uur na de jaarwisseling. De samenstelling van het vuurwerk week niet wezenlijk af van eerdere bevindingen. Dit jaar werden voor het eerst PAKs gemeten in het van vuurwerk afkomstige luchtstof, de concentraties van deze stoffen waren echter niet hoog.

Er is geen aanleiding te veronderstellen dat, door het afsteken van vuurwerk, de door de overheid gestelde normen zijn overschreden.

1 Inleiding

Er wordt jaarlijks enkele duizenden tonnen vuurwerk (legaal) geïmporteerd, waarbij de totale omzet een duidelijke stijging vertoont. In 1991 bedroeg de totale geregistreerde omzet van vuurwerk 3800 ton. Naar schatting wordt hiernaast ongeveer 1000 ton illegaal vuurwerk geïmporteerd. Het grootste deel hiervan wordt in een tijdsbestek van ongeveer een uur afgestoken, hetgeen gevolgen heeft voor de kwaliteit van de lucht die tijdens de nieuwjaarsfestiviteiten wordt ingeademd. De lokale verspreiding van luchtverontreinigende stoffen, afkomstig van het afsteken van vuurwerk, wordt voornamelijk bepaald door de windsnelheid, de hoogte van de menglaag en omgevingskenmerken zoals de hoogte van de bebouwing.

De emissie van luchtverontreinigende stoffen door vuurwerk wordt bijna volledig bepaald door de reactieproducten van buskruit met de toevoegingen die voor licht- of kleureffecten zorgen. Buskruit bestaat voor bijna 75% uit KNO_3 , waaraan ongeveer 15% houtskool en 10% zwavel is toegevoegd. Verder bevat het geregistreerde (sier)vuurwerk ook metalen, chloorverbindingen en andere organische stoffen, voornamelijk ten behoeve van lichteffecten. Schattingen van de hoeveelheden van deze stoffen in een gemiddeld vuurwerkpakket lopen sterk uiteen. Verder is niet duidelijk wat voor chemische omzettingen er tijdens het verbranden/exploderen van vuurwerk plaatsvinden. Daardoor is zonder metingen niet goed aan te geven wat het gevolg is van het massaal afsteken van vuurwerk tijdens de jaarwisseling. Wel is duidelijk dat er in totaal ongeveer 1000 ton buskruit tijdens een jaarwisseling wordt ontstoken, waaruit ongeveer 500 ton fijne stofdeeltjes kan ontstaan [Noordijk 1993].

Door vrij extreme weersomstandigheden was er tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 vrijwel geen verspreiding van de luchtverontreiniging mogelijk, waardoor de concentraties hoog opliepen. Zo liep de uurgemiddelde concentratie van fijn stof in binnensteden gemiddeld op tot ongeveer $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tijdens "normale" perioden met verhoogde luchtverontreiniging worden concentraties tot enkele honderden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ waargenomen. Naar aanleiding van deze onverwacht hoge concentraties heeft het RIVM een studie naar dit fenomeen uitgevoerd [Noordijk 1993].

Onder normale meteorologische omstandigheden wordt verwacht dat de toename van de concentraties ongeveer een factor tien lager zal zijn ten opzichte van de jaarwisseling van 1992/1993. Om onder normale meteorologische omstandigheden het effect van vuurwerk op de luchtkwaliteit te bestuderen, geven alleen metingen van SO_2 en vooral van fijn stof bruikbare gegevens. Van andere stoffen is de concentratiestijging door vuurwerk te gering om dit met zekerheid aan het afsteken van vuurwerk toe te schrijven. Het meetnet voor fijn stof is pas sinds 1992 in opbouw en in 1993 vrijwel volledig operationeel, waardoor de jaarwisseling van 1993/1994 als eerste de mogelijkheid biedt om een duidelijk beeld te vormen van de vervuiling door vuurwerk.

2 De jaarwisseling van 1992/1993

Door het heldere vriesweer tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 werd een sterke temperatuursinversie op enkele tientallen meters boven het aardoppervlak gevormd bij een windsnelheid van minder dan 1 meter per seconde. Door deze weersomstandigheden was er vrijwel geen verspreiding van de luchtverontreiniging mogelijk, waardoor de concentraties hoog opliepen [Noordijk 1993]. Voor "klassieke" componenten van smog, zoals NO_x en CO was er in de eerste uren van het nieuwe jaar totaal geen toename van de concentratie waarneembaar. In de eerste uren na de jaarwisseling steeg de concentratie van SO_2 op de helft van de stedelijke locaties vrijwel niet, op de andere helft was er een toename van 10 à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tot 100 à 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De uurgemiddelde concentratie van fijn stof in binnensteden liep volgens diverse schattingen en metingen gemiddeld op tot ongeveer 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De stofconcentratie ligt jaargemiddeld op ongeveer 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tijdens "normale" perioden met verhoogde luchtverontreiniging worden concentraties tot enkele honderden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ waargenomen.

Op een viertal locaties werd gelijktijdig een toename in de concentraties van fijn stof en SO_2 waargenomen, waarbij de verhouding ertussen een factor 50 bedroeg. Op basis van de gemeten SO_2 -concentratietijdingen van ongeveer 40 stedelijke locaties werd afgeleid dat in dorpen en aan de randen van steden de concentratie fijn stof 500 tot 10.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ was geweest. In grote steden zal de fijn stof concentratie volgens deze methode 2.500 tot 15.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zijn geweest. In woningen zullen de concentraties, afhankelijk van de mate waarin ventilatie mogelijk is, een factor drie tot tien lager zijn geweest.

De grote hoeveelheden fijn stof hebben door lichtverstrooiing tot zichtvermindering geleid. Een berekening geeft aan dat in binnensteden het zicht waarschijnlijk zal zijn gereduceerd tot enkele tientallen meters. Lokaal kan het zicht een aantal malen minder zijn geweest. Deze schatting is in goede overeenstemming met het zicht dat na de jaarwisseling van 1992/1993 is waargenomen.

Het fijn stof bestaat voor een groot deel uit verbindingen van kalium, chloor en zwavel. Magnesium, aluminium, strontium, barium, natrium, ijzer en lood dragen ieder voor enkele procenten bij aan de samenstelling van het stof. De concentraties van boor, zink, calcium, koper en titaan dragen ieder maximaal voor enkele tienden van procenten bij, en de bijdragen van cadmium, antimoon, arseen, rubidium, yttrium en lanthaan liggen hooguit in de orde van grootte van honderdsten van procenten. Waarschijnlijk zijn voor veel van deze stoffen de werkelijke bijdragen veel kleiner dan de hier geschatte bovengrenzen doordat verontreinigingen van deze stoffen in het materiaal van het glasvezelfilter domineerden. Zware metalen konden niet worden aangetoond.

3 Meteorologische omstandigheden tijdens de jaarwisseling van 1993/1994

De meteorologische omstandigheden waren tijdens de jaarwisseling van 1993/1994 veel minder extreem dan in het voorgaande jaar. De temperatuur was ongeveer 4 °C bij een lichte westenwind van 3 tot 4 m/s en een relatieve luchtvochtigheid van 85%. Hiermee is deze situatie representatief voor het merendeel van de jaarwisselingen. Door de vrij geringe windsnelheid geven de metingen wellicht een wat hoge inschatting van de concentraties die gemiddeld tijdens jaarwisselingen zullen optreden. Uitzonderingen hierop zijn die jaren waarin er veel wind is en de concentraties daardoor duidelijk lager zullen zijn, en de (vrij zeldzame) jaren waarin een inversie en een nog geringere windsnelheid tot veel hogere concentraties zullen leiden, zoals tijdens de hiervoor besproken jaarwisseling van 1992/1993.

4 Metingen

4.1 Metingen afkomstig van het LML

In tegenstelling tot vorig jaar zijn er nu metingen van fijn stof beschikbaar van een veel groter aantal stedelijke locaties van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). Verder zijn in het kader van het RIVM-project CHEAP in Amsterdam aan de rand van het Vondelpark, bij Revalidatie Centrum Amsterdam, metingen verricht van minuutgemiddelden van een aantal stoffen. Speciale aanvullende metingen, zoals een bepaling van de samenstelling van het ingevangen fijn stof, zijn dit jaar niet uitgevoerd door het RIVM. De milieudienst van de gemeente Eindhoven heeft wel metingen aan de samenstelling van het stof laten verrichten. Deze zijn weergegeven in onderdeel 4.3, waarvoor dank aan de gemeente Eindhoven.

De metingen van fijn stof zijn samengevat in tabel 1, die van SO₂ in tabel 2.

Tabel 1 Uurgemiddelde concentraties van fijn stof ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en uurgemiddelde concentratietoename van fijn stof van 23 tot 1 uur (ΔFS) op een aantal stedelijke locaties en buiten steden.

stad	locatie	ΔFS max. conc. toename	conc. 22 u.	conc. 23 u.	conc. 01 u.	conc. 02 u.	conc. 03 u.
Eindhoven	LML-236	97	22	24	121	40	21
Den Haag	LML-404	645	22	34	679	176	64
Rotterdam	LML-418	± 1000	42	67	>1000	>1000	57
Vlaardingen	LML-433	202	16	13	215	25	21
Dordrecht	LML-441	445	27	25	470	135	55
Amsterdam	LML-520	529	31	44	573	117	27
Utrecht	LML-639	748	30	23	771	123	101
Apeldoorn	LML-728	478	21	21	499	85	131
Amsterdam	CHEAP	± 1000		150	± 1100	470	160
Regionaal	LML	28	12	11	26	39	34

De toename van de uurgemiddelde stedelijke concentraties van CO van 23 naar 1 uur lag in de orde van grootte van 100 tot 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dit op een achtergrond van 500 tot 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabel 3). Voor NO was deze stedelijke toename ca 10 tot 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ op een achtergrond van 5 tot 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Toenamen in de concentraties van NO₂ waren gering en veelal niet waarneembaar op de achtergrond van ca 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Op regionale locaties was er geen verhoging van concentraties na middernacht merkbaar, behoudens enkele locaties waar fijn stof enkele tientallen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tot 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ toenam op een achtergrond van tien tot twintig $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Deze toename vond meestal plaats in de periode van twee tot vier uur 's nachts.

Tabel 2 Uurgemiddelde concentraties van SO₂ (µg/m³) en concentratietoename door vuurwerk (ΔSO₂) op een aantal stedelijke locaties.

stad	locatie	ΔSO ₂ max. conc. toename	conc. 23 u.	conc. 01 u.	conc. 02 u.
Eindhoven	LML-237	14	13	27	10
Den Haag	LML-404	59	11	70	29
Maassluis	LML-415	16	19	35	20
Vlaardingen	LML-416	33	7	40	22
Vlaardingen	LML-433	25	9	34	19
Rotterdam	LML-418	162	15	177	60
Schiedam	LML-439	33	12	45	28
Amsterdam	LML-518	23	7	30	32
Amsterdam	LML-520	83	14	97	32
Bilthoven	LML-627	36	5	41	24
Utrecht	LML-638	162	16	178	48
Apeldoorn	LML-729	25	3	28	11
Amsterdam	CHEAP	172	12	184	61

Tabel 3 Concentratietoename in steden van fijn stof (FS), SO₂, CO en NO en het quotiënt van de concentratietoename FS / SO₂, CO / FS, SO₂ / CO, NO / FS en NO / SO₂.

stad	locatie	ΔFS	ΔSO ₂	ΔCO	ΔNO	ΔFS / ΔSO ₂	ΔFS / ΔCO	ΔCO / ΔSO ₂	ΔFS / ΔNO	ΔSO ₂ / ΔNO
Eindhoven	LML-236	97		180	10		0,5		10	
Eindhoven	LML-237		14	520	36			37		0,4
Den Haag	LML-404	645	59		10	11			6	6
Rotterdam	LML-418	1000	162	420	69	6	2,4	3	14	2
Vlaardingen	LML-433	202	25		7	8			29	4
Dordrecht	LML-441	445		270	5		1,6		89	
Amsterdam	LML-518		23	100	4			4		6
Amsterdam	LML-520	529	83		9	6			59	9
Bilthoven	LML-627		36	-40				-		
Utrecht	LML-638		162	670	45			4		4
Utrecht	LML-639	748		250	12		3,0		62	
Apeldoorn	LML-728	478		120	12		4,0		40	
Apeldoorn	LML-729		25	210	19			8		1
Amsterdam	CHEAP	1000	172		22	6			45	8

4.2 Metingen afkomstig van het project CHEAP

Naast de hiervoor beschreven uurgemiddelden zijn minuutgemiddelde waarnemingen beschikbaar uit het Vondelpark in Amsterdam. De hieruit resulterende uurgemiddelden zijn in de vorige paragraaf opgenomen. Om de veranderingen in de minuutgemiddelden onderling beter te kunnen vergelijken, zijn de concentraties aangepast volgens formule 1. De aldus verkregen relatieve concentraties zijn weergegeven in figuur 1.

$$(1) \quad C_{tr} = 100 (C_t - C_b) / (C_m - C_b)$$

met:

C_{tr} = relatieve concentratie op tijdstip t

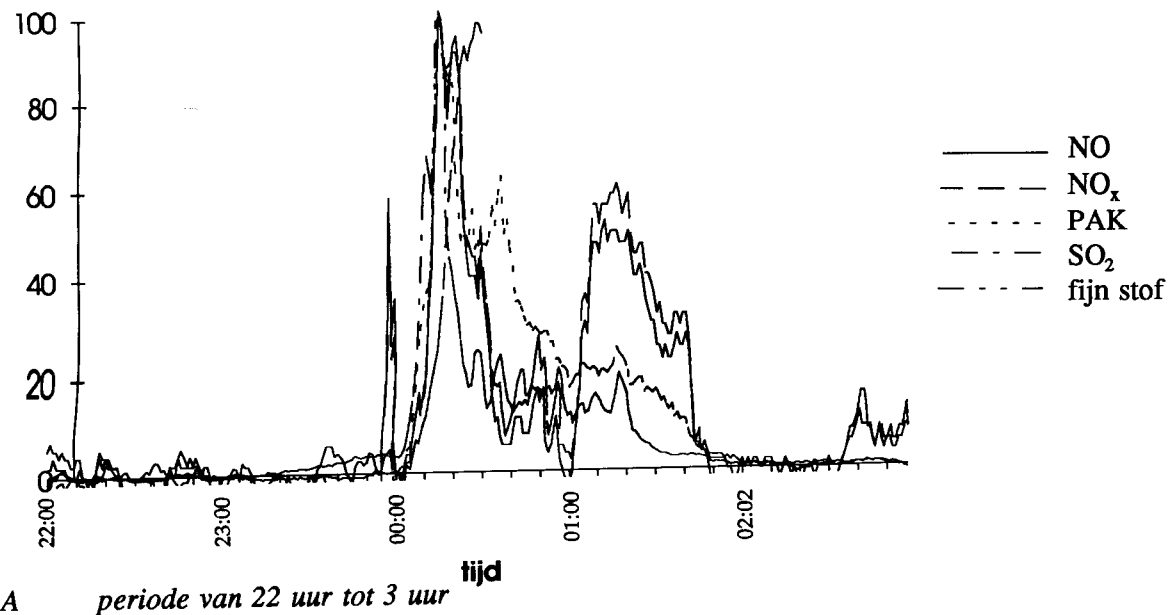
C_t = concentratie op tijdstip t

C_b = gemiddelde concentratie van 10 tot 11 uur

C_m = maximum minuutgemiddelde concentratie tussen 24 en 1 uur

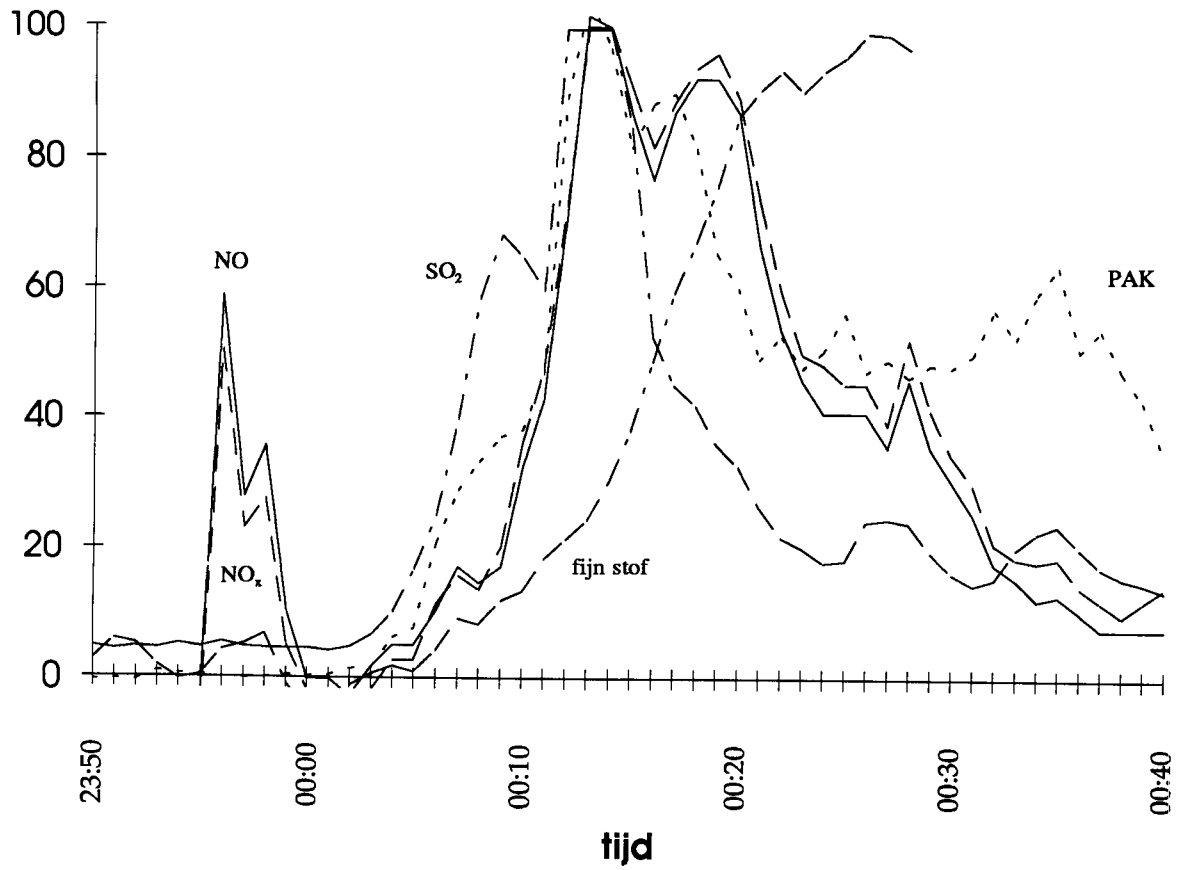
Er zijn metingen van PAK beschikbaar, waarbij het uurgemiddelde van het uitgangssignaal na nieuwjaar verdubbelde van 4,4 naar 8,4 mA. Niet duidelijk is hoeveel PAK overeen komt met dit uitgangssignaal. Verder is mogelijk dat de monitor vervuild werd door de hoge stofconcentraties, zodat aan deze meting geen al te hoge waarde moet worden gehecht.

Verder heeft er een Aerodynamic Particle Sizer (APS) gemeten op de locatie in het Vondelpark. Dit apparaat was oorspronkelijk geschikt voor het meten van de diameter van stofdeeltjes tot ca 15 μm , maar dit is uitgebreid tot 30 μm . Het getelde aantal deeltjes per grootteklasse is vermenigvuldigd met het volume per deeltje, waardoor een beeld ontstaat van de relatieve massagewogen deeltjesgrootteverdeling (figuur 2). Het volume wordt hierbij verondersteld bolvormig te zijn en de dichtheid wordt verondersteld niet met de deeltjesgrootte te variëren. Er kan een verschuiving van ongeveer 0,5 μm door calibratieafwijkingen zijn opgetreden bij de bepaling van de diameter. Het totaal aantal ingevangen deeltjes per uur is, na weging voor de massa per deeltje, tevens een maat voor de verandering in de stofconcentratie. Deze is weergegeven in figuur 3.



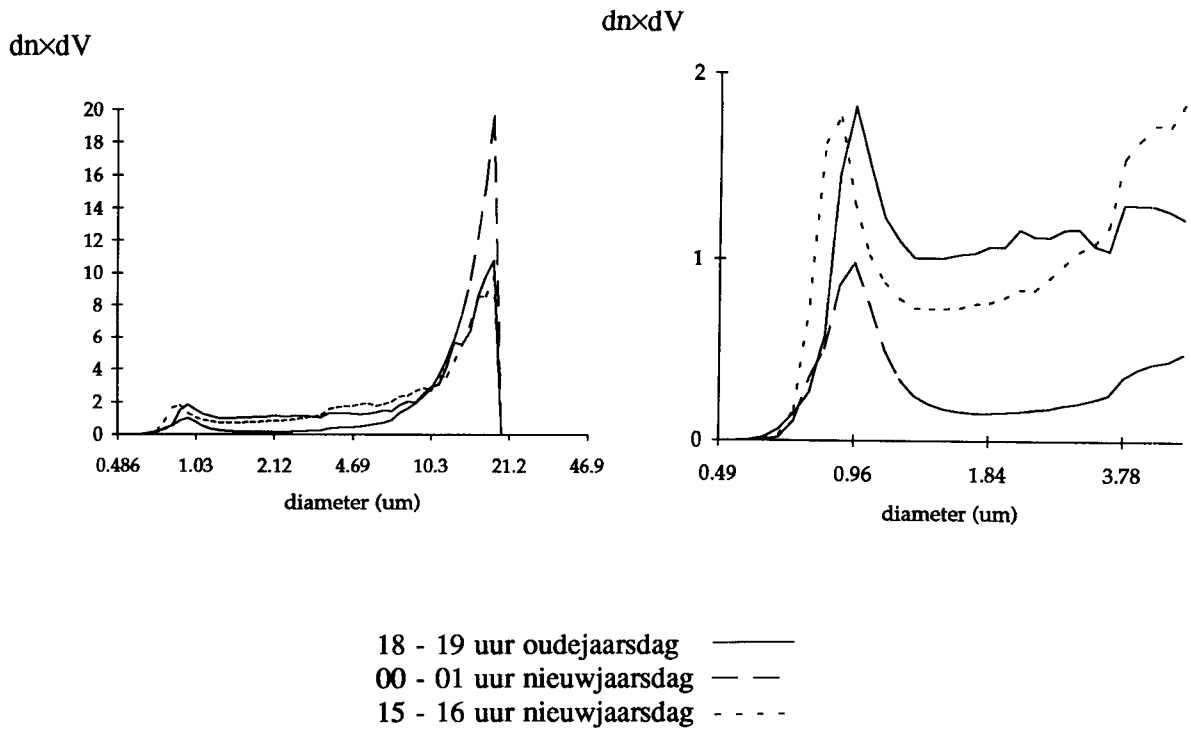
Figuur 1 Relatieve minuutgemiddelde concentraties van NO, NO_x, PAK, SO₂ en fijn stof in Amsterdam aan de rand van het Vondelpark tijdens de jaarwisseling.

De concentraties zijn berekend volgens formule 1. De uurgemiddelde concentraties van 23 uur zijn 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor NO, 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor NO_x, 4,4 mA voor PAK, 12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor SO₂ en 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor fijn stof. De minuutgemiddelden voor fijn stof zijn afgeleid uit het glijdend uurgemiddelde van de concentratie fijn stof dat per minuut werd vastgelegd, waarbij een schatting van de minuutgemiddelden over het eerste uur van de reeks (22-23 uur) werd gemaakt. Als gevolg hiervan is er een additionele onnauwkeurigheid in deze minuutgemiddelden van ongeveer 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



NO —————
 NO_x - - - - -
 PAK
 SO₂ - - - - -
 fijn stof -

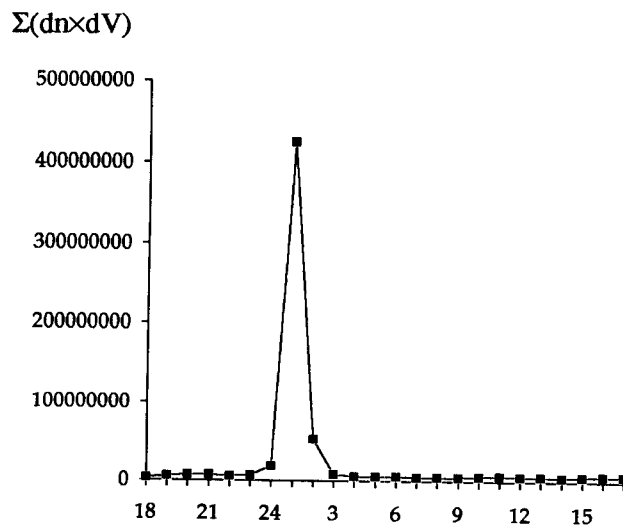
B periode van 23.50 uur tot 0.40 uur.



A diameter van 0 tot 50 μm

B diameter van 0 tot 5 μm

Figuur 2 Relatieve volume-gewogen deeltjesgrootteverdeling, gemeten in het Vondelpark met een APS.



Figuur 3 Uurgemiddelde volume-gewogen concentratieverandering van stof met een diameter kleiner dan 10 μm , gemeten in het Vondelpark met een APS van oudejaarsavond 18 uur tot nieuwjaarsdag 17 uur

4.3 Metingen afkomstig van de milieudienst van de gemeente Eindhoven

Door de gemeente Eindhoven zijn enkele dagmonsters van een high volume sampler nader onderzocht. Deze monsters zijn van oudejaarsdag, nieuwjaarsdag en 2 januari, filterwisseling vond plaats om middernacht. De locatie is op een binnenplaats van de politie aan de Koning Arthurlaan nabij het LML-station 236. Het stof is verzameld op een glasvezelfilter en met koningswater ontsloten. Afgezien van arseen en antimoon zijn de metaalgehalten bepaald met de ICP-AES techniek. Arseen en antimoon zijn bepaald met behulp van AAS. PAK werd na extractie gemeten met de HPLC-methode, waarbij detectie plaatsvindt met zowel een UV- als een fluorescentiedetector.

De meetresultaten van de stoffen die op nieuwjaarsdag waarneembaar verhoogd waren ten opzichte van de dagen ervoor en erna zijn gegeven in tabel 4. Uit de waargenomen verhoging van het daggemiddelde kan een schatting gemaakt worden van de stijging in het eerste uur na de jaarwisseling. Het nabij gelegen LML-station 236 heeft op nieuwjaarsdag een gemiddelde concentratie fijn stof van 3 tot 24 uur gemeten van $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Fijn stof vertoont normaal een heel geringe lokale variatie (Annema et al., 1993) zodat verwacht kan worden dat de daggemiddelde concentratie fijn stof op de Koning Arthurlaan ook ongeveer $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zal zijn geweest indien er geen vuurwerk werd afgestoken. Er werd een daggemiddelde concentratie van totaal stof van $47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waargenomen (tabel 4). Er is op voorhand geen goede schatting te geven van de omvang van de fractie fijn stof in dit ingevangen totaal stof. De verhoging van het daggemiddelde door het afsteken van vuurwerk is dus hooguit $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, maar waarschijnlijk duidelijk minder. Hier wordt er van uitgegaan dat de verhoging door vuurwerk $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is geweest. Het lijkt aannemelijk dat de verhoging door vuurwerk vrijwel volledig het gevolg is van de concentratiepiek in het eerste uur na de jaarwisseling, zodat voor dit uur de concentratie fijn stof een factor 24 hoger, dus ongeveer $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wordt geschat. Op vergelijkbare wijze is in tabel 4 een schatting gegeven van de uurgemiddelde concentraties van de andere stoffen. Er was geen verhoging waarneembaar van het daggemiddelde voor arseen, cadmium, chroom, nikkel, aluminium, kobalt, calcium, magnesium, beryllium, boor, molybdeen, natrium en tin. Aluminium, calcium, magnesium en boor kunnen ieder hoogstens tot enkele massaprocenten deel uitmaken van fijn stof, voor de andere stoffen ligt dit hooguit in de orde van grootte van enkele honderdsten van procenten.

Tabel 4 Gemeten concentraties in luchtstof rond de jaarwisseling in Eindhoven, geschatte verhoging van het daggemiddelde van nieuwjaarsdag, van het uurgemiddelde direct na de jaarwisseling en van de samenstelling van het van vuurwerk afkomstige stof (%stof). Er wordt van uitgegaan dat het stof voor $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestaat uit grof stof en voor $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ uit fijn stof, afkomstig van vuurwerk.

component	concentratie (ng/m^3)			Δ dag- gemiddelde (ng/m^3)	Δ uur- gemiddelde (ng/m^3)	% van fijn stof van vuurwerk
	31-12-1993	1-1-1994	2-1-1994			
grof stof	< 25.000	47.000	< 25.000	± 10.000	± 250.000	± 100
antimoon	< 1	7	< 1	7	150	$\pm 0,07$
koper	6	22	3	15	350	$\pm 0,15$
lood	30	65	25	± 30	± 700	$\pm 0,3$
zink	27	74	17	± 50	± 1.200	$\pm 0,5$
barium	17	186	6	150	3.600	$\pm 1,5$
ijzer	165	255	205	± 50	± 1.200	$\pm 0,5$
mangaan	5	8	4	± 3	± 70	$\pm 0,03$
kalium	100	2.200	100	2.100	50.400	± 21
strontium	4	47	2	45	1.100	$\pm 0,5$
titaan	3	6	2	± 3	± 70	$\pm 0,03$
vanadium	12	25	8	± 10	± 300	$\pm 0,1$
zwavel	2.500	4.000	2.200	1.500	36.000	± 15
fenantreen	0,15	0,60	0,15	0,45	11	$\pm 0,005$
anthraceen	0,02	0,03	< 0,01	$\pm 0,1$	± 2	$\pm 0,001$
fluorantheen	0,30	1,50	0,40	1,1	25	$\pm 0,01$
benzo[a]anthraceen	0,25	1,30	0,25	1,0	25	$\pm 0,01$
chryseen	0,45	2,10	0,45	1,6	40	$\pm 0,02$
benzo[k]fluorantheen	0,16	0,70	0,20	0,5	12	$\pm 0,005$
benzo[a]pyreen	0,07	0,80	0,20	0,7	20	$\pm 0,007$
benzo[ghi]peryleen	0,45	1,80	0,60	1,3	30	$\pm 0,01$
indeno[a,2,3-c,d]pyreen	0,35	1,40	0,45	1,0	25	$\pm 0,01$
totaal van 10 PAK	2,20	10,00	2,70	7,5	180	$\pm 0,08$

5 Discussie

5.1 Metingen afkomstig van het LML

De concentratietoename van het uurgemiddelde van fijn stof door het afsteken van vuurwerk ligt in steden gemiddeld rond de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, variërend van 100 tot $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (tabel 1). Op twee van de tien stedelijke locaties waar fijn stof werd gemeten was de uurgemiddelde concentratie hoger dan $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dit beeld is in goede overeenstemming met de verwachting dat onder normale meteorologische omstandigheden de stedelijke concentraties een factor tien lager zal zijn dan tijdens de jaarwisseling van 1992/1993, toen de gemiddelde concentratie in binnensteden geschat werd op ca $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ook de nu waargenomen spreiding past goed in het verwachte beeld.

De toename in de stedelijk concentraties van de andere componenten zijn echter hoger dan verwacht werd op grond van de vorige jaarwisseling (tabellen 2 en 3). Vorig jaar werd in steden een concentratietoename van SO_2 van 0 tot $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waargenomen, nu is dit een toename van 15 tot $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Waar vorig jaar geen concentratietoename van CO en NO of NO_x kon worden waargenomen, blijkt nu wel na middernacht de concentratie duidelijk toe te nemen.

Voor CO en NO kan de toename vorig jaar gemaskeerd zijn door de verhoogde luchtverontreiniging door andere bronnen. De stedelijke concentraties van CO en NO waren toen op oudejaarsavond respectievelijk 10.000 en $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. De nu waargenomen concentratiestijgingen liggen hier ongeveer een factor 100 onder, zodat het vuurwerk vorig jaar een toename van 10% kan hebben veroorzaakt. In de uren rond de jaarwisseling daalde vorig jaar door andere oorzaken de concentratie met 10 tot 20%, zodat het effect van vuurwerk door deze daling kan zijn gemaskeerd. De concentratietoenames van SO_2 konden vorig jaar echter wel duidelijk worden vastgesteld. Onduidelijk is waarom deze vorig jaar ten opzichte van dit jaar hooguit een factor twee hoger waren in plaats van de verwachte factor tien. Mogelijk speelde de zeer dichte mist vorig jaar hierin een rol. Door de grote hoeveelheden mistdruppeltjes in de atmosfeer zou het in water oplosbare SO_2 snel kunnen zijn verwijderd uit de atmosfeer, waardoor de concentratie op een aantal stedelijke locaties zelfs niet waarneembaar werd verhoogd.

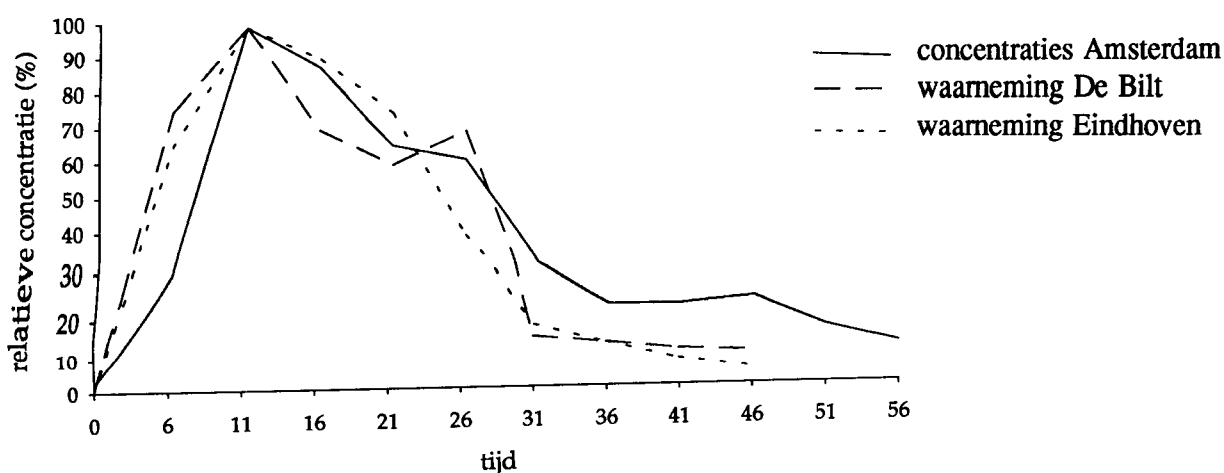
De verhouding tussen de emissie door vuurwerk van fijn stof en SO_2 werd vorig jaar, aan de hand van de stedelijke concentratietoenames, geschat op een factor 50. Dit jaar ligt deze verhouding rond de 7 (tabel 3). Gezien de dichte mist die vorig jaar deze schatting kon verstoren, lijkt het aannemelijk dat de emissie van SO_2 ongeveer 7 maal lager is dan die van fijn stof. De emissie van CO lijkt een factor twee lager te zijn dan die van fijn stof, en ongeveer een factor vijf hoger dan die van SO_2 . De emissie van NO is ongeveer een factor 40 lager dan die van fijn stof, en ongeveer een factor 5 lager dan die van SO_2 . Alleen van fijn stof is het mogelijk geweest om aan de hand van de concentraties tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 en enige kennis van vuurwerk een schatting van de totale emissie ervan te geven. De emissie van fijn stof door vuurwerk is geschat op ongeveer 500 ton, waarmee de emissieschattingen van SO_2 , CO en NO respectievelijk 70, 350 en 10 ton bedragen. De nauwkeurigheid van de emissieschatting neemt in de hier gepresenteerde volgorde af. De nauwkeurigheid van de emissie van fijn stof ligt waarschijnlijk in de orde van grootte van een factor twee tot drie, die van SO_2 zal ongeveer een factor vier bedragen en de onzekerheid in de emissie van NO zal een factor tien zijn.

5.2 Metingen afkomstig van het project CHEAP

Uit figuur 1^A blijkt dat er van 24 tot 2 uur een aantal duidelijke pieken in de concentraties zijn waar te nemen. De pieken in de laatste minuten van het oude jaar en die tussen 1 en 2 uur zijn echter afkomstig van NO en NO_x , terwijl daar de concentraties van de andere stoffen niet op dezelfde wijze veranderen. Dit betekent dat deze pieken waarschijnlijk veroorzaakt zijn door het verkeer, bijvoorbeeld als gevolg van het beëindigen van bezoeken een uur na de jaarwisseling.

Het effect van het afsteken van vuurwerk is op deze locatie dus alleen waarneembaar in het eerste uur na de jaarwisseling. Dit deel van de figuur is uitvergroot in figuur 1^B. De meeste stoffen gaan redelijk gelijktijdig omhoog, SO₂ loopt echter enkele minuten voor en fijn stof enkele minuten na op de andere metingen. De oorzaak van deze asynchroneit is niet duidelijk, voor deze apparatuur is de responsietijd ongeveer twee minuten. De figuur geeft wel duidelijk aan dat de concentraties op deze locatie niet zeer sterk fluctueren, behoudens fluctuaties binnen de orde van grootte van een minuut die binnen de responsietijd van de monitoren vallen. De meting van fijn stof, waarbij minuutgemiddelden uit de per minuut bepaalde glijdend uursgemiddelden zijn afgeleid, lijkt te zijn afgebroken ongeveer op het moment dat de concentratie fijn stof op of net over het maximum is. De maximum minuutgemiddelden van NO, SO₂ en fijn stof zijn 87, ±700 en ±1700 µg/m³. De waarnemingen zijn voor SO₂ en fijn stof minder nauwkeurig door het overschrijden van de bovenste detectielimiet. Uit het verloop van de metingen mag echter verwacht worden dat de maximum waarde weinig zal afwijken van de hoogste hier gemeten waarde. Het maximum in het 10-minuut gemiddelde is hooguit een factor 1,5 (fijn stof) à 2 (SO₂) hoger dan het maximum uurgemiddelde, voor de stoffen met een hoge achtergrondconcentratie (NO, NO_x, PAK) is de verhouding tussen deze twee gemiddelden nog lager.

Het gemiddelde relatieve verloop van deze stoffen, met uitzondering van die van fijn stof, is uitgezet tegen enkele waarnemingen van het relatieve verloop van het afsteken van vuurwerk (figuur 4). Hierbij is een responsietijd van de meetapparatuur van twee minuten meegenomen; de curve is dus twee minuten vroeger opgeschoven. In de nabijheid van het centrum van De Bilt is elke vijf minuten het waargenomen aantal vuurpijlen per minuut aan de horizon geturft, en ook in een nieuwbouwwijk in Eindhoven is het verloop in het afsteken van vuurwerk geschat. Deze waarnemingen zijn goed met elkaar in overeenstemming. Vrijwel al het vuurwerk wordt tussen twaalf uur en half een afgestoken. Het feit dat de waargenomen luchtverontreiniging in Amsterdam minder snel terug loopt dan de waarnemingen van de afgestoken hoeveelheden vuurwerk in De Bilt en Eindhoven kan het gevolg zijn van het wat langer blijven hangen van de luchtverontreiniging of van aanvoer van elders uit de stad. Ook is mogelijk dat in deze buurt wat langer vuurwerk werd afgestoken.



figuur 4 Relatief verloop van het afsteken van vuurwerk en de gemiddelde concentratie van de luchtverontreinigende stoffen

De Aerodynamic Particle Sizer (APS) geeft op volumebasis een kleine piek rond $0,9 \mu\text{m}$ te zien met een grote piek in het gebied van 15 tot $20 \mu\text{m}$ (figuur 2^A). Deze laatste piek wordt erg scherp afgekapt, waarschijnlijk worden deeltjes groter dan 18 à $20 \mu\text{m}$ ergens in de aanvoer afgevangen. Boven $18 \mu\text{m}$ worden slechts enkele deeltjes aangetroffen, zodat op statistische gronden de meting hier geen nauwkeurige informatie meer kan bevatten. Uit figuur 2^B blijkt dat het stof met een diameter onder de $10 \mu\text{m}$ tijdens de jaarwisseling duidelijk fijner is dan het stof dat vroeg op oudejaarsavond of op nieuwjaarsmiddag aanwezig is. De verklaring hiervoor is dat het vuurwerkstof via verbranding wordt gevormd en minder dan een uur oud is. Door samenklontering (coagulatie) zullen de deeltjes uitgroeien totdat een deeltjesgrootteverdeling is bereikt die overeenkomt met de oudere mengsels van voor en na de jaarwisseling die zijn weergegeven in de figuur.

Uit de volumegewogen hoeveelheden ingevangen deeltjes kleiner dan $10 \mu\text{m}$ rond 22 uur en die in het eerste uur van 1993, blijkt dat de uurgemiddelde concentratie van fijn stof volgens de APS ongeveer een factor 30 in die periode moet zijn toegenomen (figuur 3). Uit de uurgemiddelde waarnemingen van de fijn stof monitor ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rond tien uur en waarschijnlijk ruim $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na middernacht) komt een veel geringere relatieve stijging naar voren. De oorzaak van dit verschil is niet duidelijk. Op de stedelijke LML-locaties is de uurgemiddelde concentratie na middernacht wel ongeveer 20 maal hoger dan tijdens de uren ervoor. In vergelijking met de LML-locaties lijkt de concentratie rond tien uur, gemeten met de fijn stof monitor, erg hoog (tabel 1). Dit concentratieverschil met de LML, ruim $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, is te hoog om verklaard te kunnen worden met de aanwezigheid van "normale" bronnen.

5.3 Metingen afkomstig van de gemeente Eindhoven

De metingen geven aan dat er, zoals verwacht, geen aantoonbare hoeveelheden van zware metalen in het fijn stof van vuurwerk aanwezig zijn. Zwavel en kalium dragen ieder voor ongeveer 20% bij, deze stoffen worden ook verwacht tot de hoofdelementen van vuurwerkstof te behoren, naast onder andere chloor en zuurstof (Noordijk, 1993). Verder wordt verwacht dat het stof is opgebouwd uit barium, strontium, calcium, aluminium en magnesium met als massapercentages resp. 2, 0,3, 0,1, 4 en 4. De nu geschatte waarden voor barium en strontium liggen hier enigszins onder, mogelijk is het waargenomen concentratieverschil tussen station 236 en die uit de koning Arthurlaan voor minder dan de helft het gevolg van vuurwerk nabij de koning Arthurlaan en voor het grootste deel veroorzaakt door de fractie grof stof in de metingen van de koning Arthurlaan. Calcium, magnesium en aluminium konden door verontreinigingen in het glasvezelfilter niet worden aangetoond, hun bijdrage kan maximaal ongeveer enkele massa% zijn. Nieuw is het gegeven dat ongeveer een promille van het fijn stof uit een aantal PAKs bestaat. De concentratie van PAKs is enkele malen hoger op nieuwjaar dan de dagen ervoor en erna. Zowel de absolute concentratie van de PAKs als de bijdrage aan het vuurwerkstof is echter niet erg hoog (Slooff et al., 1989).

6 Conclusies

De meteorologische omstandigheden waren tijdens de jaarwisseling van 1993/1994 veel minder extreem dan in het voorgaande jaar. Deze situatie is representatief voor het merendeel van de jaarwisselingen. Uitzonderingen hierop zijn die jaren waarin er veel wind is en de concentraties daardoor duidelijk lager zullen zijn, en de (vrij zeldzame) jaren waarin een inversie en een nog geringere windsnelheid tot veel hogere concentraties zullen leiden, zoals tijdens de hiervoor besproken jaarwisseling van 1992/1993.

De concentratietoename van het uurgemiddelde van fijn stof door het afsteken van vuurwerk ligt in steden gemiddeld rond de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ met een spreiding van een factor tien. Op twee van de tien stedelijke locaties waar fijn stof werd gemeten was de uurgemiddelde concentratie hoger dan $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Dit beeld is in goede overeenstemming met de verwachting dat onder normale meteorologische omstandigheden de stedelijke concentraties een factor tien lager zal zijn dan tijdens de jaarwisseling van 1992/1993, toen de gemiddelde concentratie in binnensteden geschat werd op ca $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ook de nu waargenomen spreiding past goed in het verwachte beeld.

De toename in de stedelijk concentraties van de andere componenten zijn echter hoger dan verwacht werd op grond van de vorige jaarwisseling. Vorig jaar werd in steden een concentratietoename van SO_2 van 0 tot $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ waargenomen, nu is dit een toename van 15 tot $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Waar vorig jaar geen concentratietoename van CO en NO of NO_x kon worden waargenomen, blijkt nu wel na middernacht de concentratie duidelijk toe te nemen. Op grond van deze concentratiestijgingen en de min of meer bekende emissie van fijn stof door vuurwerk van 500 ton, bedragen de emissieschattingen van SO_2 , CO en NO respectievelijk 70, 350 en 10 ton. De nauwkeurigheid van de emissieschatting neemt in de hier gepresenteerde volgorde af.

Een reeks minuutgemiddelde waarnemingen in het Vondelpark in Amsterdam laat zien dat de concentraties niet sterk fluctueren. De concentratie stijgt sterk in het eerste kwartier na de jaarwisseling, waarna de concentraties geleidelijk teruglopen. Tevens is vastgesteld dat het fijn stof dat bij het afsteken van vuurwerk vrijkomt fijner is dan het fijne stof dat overdag aanwezig was. De grootste massa van de fijne stofdeeltjes ligt dicht rond $1 \mu\text{m}$.

De gemeten concentraties van een aantal stoffen in het vuurwerkstof wijken niet duidelijk af van de metingen van vorig jaar. Kalium en zwavel zijn de belangrijkste elementen in het stof, zware metalen konden niet worden aangetoond. Ongeveer een promille van het fijn stof bestaat uit een tiental PAKs, de concentraties hiervan zijn echter niet onrustbarend hoog.

De normen voor de luchtkwaliteit die door de overheid gesteld zijn, werden tijdens deze jaarwisseling niet overschreden. Overigens moet hierbij bedacht worden dat het afsteken van vuurwerk tot een kortstondige emissie van een aantal specifieke stoffen leidt, voor een evaluatie van deze bijzondere situatie zijn er geen richtlijnen voorhanden.

Verder blijken er inconsistenties aanwezig te zijn in de waarnemingen binnen het project CHEAP. De concentratieverandering van deeltjes, waargenomen met twee verschillende instrumenten, zijn niet met elkaar in overeenstemming. Het experimentele karakter van de meetcampagne zal hierbij een rol spelen. Daarnaast zijn ieder jaar de LML-metingen van het laatste uur van oudjaar door een computertechnische oorzaak niet meer beschikbaar, hetgeen belemmerend werkt bij de interpretatie van de waargenomen concentratiestijgingen door vuurwerk.

Referenties

Annema, J.A., Booij, H., Hesse, J.M., Van der Meulen, A., Slooff, W. (eds.). Basisdocument fijn stof. Rapport nr. 710401029. RIVM, Bilthoven (1993).

Noordijk, H. Luchtverontreiniging door vuurwerk tijdens de jaarwisseling van 1992/1993. Rapport nr. 722103001. RIVM, Bilthoven (1993).

Slooff, W., Janus, J.A., Matthijsen, A.J.C.M., Montizaan, G.K., Ros, J.P.M. (eds.). Basisdocument PAK. Rapport nr. 758474007. RIVM, Bilthoven (1989).