

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 723301005

**PAK in stedelijke omgeving,
benzo[a]pyreen en mogelijke alternatieven
als gidsstof voor PAK**

K. van Velze

oktober 1996

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Lucht en Energie, Postbus 30945, 2500 GX Den Haag, in het kader van projectnr. 723301 'Oriënterend onderzoek luchtkwaliteit'

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,
tel. 030.2749111, fax 030.2742971

VERZENDLIJST

- 1 Directeur Lucht en Energie, ir G.M. van der Slikke
- 2 Plv.Directeur-Generaal Milieubeheer, dr ir B.C.J. Zoeteman
- 3 Ir A.P.M. Blom (DGM/L&E/LK, s'-Gravenhage)
- 4 Ir M.A.J. Coolen (OMEGAM, Amsterdam)
- 5 Ir H. Herremans (DGM/L&E/LK, s'-Gravenhage)
- 6 Drs J.C.Th. Hollander (IMW-TNO, Delft)
- 7 Dr K.R. Krijgsheld (DGM/L&E/LK, s'-Gravenhage)
- 8 Drs R.T.J. van Lint (DGM/L&E/LK, s'-Gravenhage)
- 9 Dhr M.M.M. van der Meij (provincie Noord-Holland, Haarlem)
- 10 Mw R.C. van der Most (DGM/HIMH/ERIM, s'-Gravenhage)
- 11 Dr O.D. van Pruissen (TNO-MW, Delft)
- 12 Ir R.C. Rijkeboer (TNO, Delft)
- 13 Dhr J. van Straaten (DCMR, Schiedam)
- 14 Dhr C.J. Theune (provincie Zeeland, Middelburg)
- 15 Dr W.A.M. den Tonkelaar (TNO-MW, Delft)
- 16 Dhr R. van Wordragen (Geluid en Lucht, gemeente 's-Gravenhage)
- 17 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie (s'-Gravenhage)
- 18 Directie RIVM
- 19 Sector Directeur, Ir F. Langeweg
- 20 Hoofd van het Laboratorium voor Luchtonderzoek, Dr D. Onderdelinden
- 21 Plv. Hoofd van het Laboratorium voor Luchtonderzoek, Dr ir D. van Lith
- 22 Hoofd Afdeling Luchtkwaliteit, Ir H.S.M.A. Diederer
- 23 Projectleider, Drs H.C. Eerens
- 24 Drs J.A. Annema
- 25 Dr P.G.N. Kramers
- 26 Drs A.E.M. de Hollander
- 27 Ir D.J.M. Houthuijs
- 28 Ir P. Fischer
- 29 Mw drs A.G.A.C. Knaap
- 30 Dr E.D. Kroese
- 31 Dr ir E. Lebret
- 32 Ir P.J.A. Rombout
- 33 Drs J.P.M. Ros
- 34 Dr W. Slooff
- 35 Dr R.W. Stephany
- 36 Dr R. Thomas
- 37 Mw ir C.H.A. Quarles van Ufford

38	Drs J.M.M. Aben
39	Drs H.J.Th. Bloemen
40	Drs E. Buijsman
41	Dr M.G. Mennen
42	Dr A. van der Meulen
43	Dr ir W.A.J. van Pul
44	Ir A.P. Stolk
45	Ing J. Venema
46	Auteur
47	SDB/Voorlichting en Public Relations
48	Bureau Rapportenregistratie
49-50	Bibliotheek RIVM
51	Bibliotheek LLO
52-90	Bureau rapportenbeheer
91-100	Reserve exemplaren

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	3
INHOUDSOPGAVE	5
ABSTRACT	7
SUMMARY	7
SAMENVATTING	9
1. INLEIDING	11
1.1 Achtergrondinformatie Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen	11
1.2 Probleemstelling	14
2. AANPAK VAN HET ONDERZOEK	17
2.1 Opzet onderzoek	17
2.2 Beschrijving van uitvoering metingen en meetlokaties	18
3. PAK-PROFIEL MET 22 COMPONENTEN	21
3.1 Concentraties PAK-profiel	21
3.2 Afhangelijkheid van het PAK-profiel van meetlokatie	23
3.3 Correlaties van individuele PAK-componenten met PAK-totaal en met de carcinogene potentie	26
3.4 Nitro-PAK langs een drukke verkeersstraat	32
3.5 Resumé en conclusie	33
4. BENZO[A]PYREEN IN RELATIE TOT ANORGANISCHE GASVORMIGE LUCHTVERONTREINIGING EN ZWEVEND STOF	35
4.1 Concentraties benzo[a]pyreen en andere luchtverontreinigende stoffen	35
4.2 Correlaties tussen luchtverontreinigende stoffen en benzo[a]pyreen	36
4.3 Schatting jaargemiddelde concentraties benzo[a]pyreen	42
4.4 Ruimtelijke representativiteit in stadsachtergrond	43
4.5 Benzo[a]pyreen in straten met druk verkeer	44
4.6 Resumé en conclusie	46
5. CONCLUSIES	49
REFERENTIES	51

ABSTRACT

In the study on PAH concentrations in city areas results of measurements from nine days done on three types of sites (rural, city area, road with heavy traffic) were analyzed. Twenty-two PAH were examined individually to determine the utility of each as an indicator of the carcinogenic potency of a PAH mixture. Benzo[e]pyrene, chrysene and benzo[a]anthracene scored the highest, along with the current PAH indicator, benzo[a]pyrene. Furthermore a survey on possibilities for maintaining the PAH standard with the aid of other compounds (black smoke, PM-10, CO, NO_x, SO₂) showed the best results with black smoke.

SAMENVATTING

De vraagstelling welke ten grondslag ligt aan dit onderzoek is als volgt. Voldoet benzo[a]pyreen als indicator voor de carcinogene potentie van een mengsel van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) in de buitenlucht in stedelijke omgeving? En kunnen uit efficiëntie-overwegingen andere meetmethoden ter ondersteuning worden ingezet bij handhaving van de grenswaarde voor benzo[a]pyreen, met name in drukke verkeerssituaties? Bij de tweede vraag wordt gedacht aan de stoffen zwarte rook (BS), fijn stof (PM-10), CO, SO₂, NO, NO₂ en NO_x.

Gedurende de maanden februari - april van 1992 vond in samenwerking tussen RIVM en IMW-TNO een meetcampagne plaats op drie typen lokaties. Gebruik werd gemaakt van meetpunten in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) en van een meetwagen. De drie geselecteerde typen lokaties waren: regionale achtergrond (LML-437 Westmaas), stadsachtergrond (LML-404 Den Haag De Constant Rebequestraat) en drukke verkeersstraat (LML-728 Apeldoorn Stationstraat). Gedurende de meetcampagne zijn op elk van de drie meetpunten op 9 dagen PAK-niveaus (22 componenten) bepaald. In Den Haag zijn overdag gelijktijdig meetwagenmetingen verricht op wisselende lokaties elders in de stad. In Apeldoorn hebben op twee dagen uitgebreide metingen plaatsgevonden.

Van de 22 onderzochte componenten blijken benzo[e]pyreen, chryseen en benzo[a]antracene het meest geschikt als indicator voor PAK, de componenten benzo[b]fluorantheen, benzo[k]fluorantheen en benzo[a]pyreen voldoen eveneens. Laatstgenoemde component, benzo[a]pyreen, dient momenteel als gidsstof voor PAK. Dit onderzoek geeft geen aanleiding om deze keuze te herzien.

Tussen gemeten 24-uursgemiddelde concentraties van zwarte rook en benzo[a]pyreen bestaat een goede correlatie in elk van de drie typen omgeving. Ook NO_x heeft goede correlaties met benzo[a]pyreen maar minder goed dan zwarte rook. De relatie tussen zwarte rook en benzo[a]pyreen vertoont grote overeenkomst voor achtergrondconcentratie, regionaal en in de stad. De regressielijn voor lokaties nabij verkeerswegen is niet gelijk aan die voor lokaties in de achtergrond. De concentratie zwarte rook (eerste keus) of NO_x (tweede keus) wordt aanbevolen als alternatieve indicator voor de concentratie benzo[a]pyreen. Alvorens zwarte rook, of NO_x, als indicator in praktijk te kunnen brengen dient echter de relatie tussen de concentraties zwarte rook, of NO_x, en benzo[a]pyreen, in afhankelijkheid van het type omgeving, nauwkeuriger te worden vastgesteld.

Op basis van de gegevens uit dit onderzoek wordt geschat dat de jaargemiddelde concentraties benzo[a]pyreen op de straatstations in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

in de range 0,4 - 2 ng.m⁻³ liggen. Overschrijding van de PAK-norm van 1 ng.m⁻³ voor benzo[a]pyreen komt in Nederland dus zeker voor in een aantal drukke verkeersstraten.

1. INLEIDING

In 1.1 worden in het kort enkele lucht-relevante aspecten weergegeven, gevolgd door kanttekeningen en conclusies uit het advies van de Gezondheidsraad aan de Ministers van WVC en VROM. In 1.2 worden probleemstelling en doel van het onderzoek besproken. Centraal staan a) benzo[a]pyreen als gidsstof voor het totale mengsel van polycyclische aromatische koolwaterstoffen in de buitenlucht, en b) correlaties tussen concentraties anorganische luchtverontreinigende stoffen en benzo[a]pyreen met als doelstelling een alternatieve indicator voor de bewaking van de norm voor PAK.

1.1 Achtergrondinformatie Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen

Het Basisdocument Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (1) geeft een uitgebreide beschrijving van de milieuketens voor polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK). Hieronder volgt een samenvatting van beschrijving in het Basisdocument van de fysisch-chemische eigenschappen van PAK.

PAK vormen een groep van enige honderden organische verbindingen opgebouwd uit twee of meer aaneengeschakelde benzeenringen. De PAK componenten verschillen onderling sterk in fysisch-chemische eigenschappen en in risico's voor mens en ecosystemen. In binnen- en buitenlucht komen PAK enkel voor als een mengsel met een wisselende samenstelling van gasvormige en deeltjesgebonden verbindingen. In Nederland worden onder PAK dikwijls ook organische verbindingen met aromaatringen verstaan waarin één of meer C-atomen zijn gesubstitueerd door andere atomen (heterocyclische PAK) of waarin H-atomen zijn gesubstitueerd door nitro- of alkyl-groepen (PAK-derivaten). In het Engels wordt onder Polycyclic Aromatic Hydrogens (PAH) altijd homocyclische PAK verstaan, PAK in de brede betekenis worden aangeduid als Polynuclear Organic Matter (POM). Hier wordt, evenals in het Engels, onder PAK de groep van homocyclische, niet-gederivatiseerde verbindingen verstaan.

Op basis van de fysisch-chemische eigenschappen kunnen PAK worden onderscheiden in hoogmoleculaire en laagmoleculaire verbindingen. De hoogmoleculaire verbindingen met een molecuulgewicht groter dan 228 (vier of meer benzeenringen, $C_{18}H_{12}$) zijn over het algemeen weinig vluchtig, slecht oplosbaar in water en goed oplosbaar in vetten, in tegenstelling tot de laagmoleculaire verbindingen (twee of drie benzeenringen) welke vluchtig, goed oplosbaar in water en minder goed oplosbaar in vetten zijn.

Over de carcinogeniteit en toxiciteit van PAK bestaat nog slechts in beperkte mate kennis. Van enkele tientallen individuele PAK is het wel of niet optreden van effecten bekend, echter de nauwkeurigheid van dosis-effect relaties wisselt sterk per component. Opname van PAK door de mens vindt inhalatoir, dermaal en oraal plaats. De weinig vluchtige hoogmoleculaire PAK komen in de lucht vooral aan deeltjes gebonden voor, met name aan deeltjes kleiner dan 1 μm . Kleine deeltjes kunnen diep in de longen doordringen en daar vrij lang verblijven. Er komt dan een relatief groot deel van de aan deze deeltjes gebonden PAK op die plaats vrij. Over de niet-carcinogene effecten (groeiremming, irritatie, e.d.) bestaat weinig informatie maar deze treden, voor zover bekend, slechts op bij concentraties waarbij ook carcinogene effecten worden waargenomen. Rekening moet worden gehouden met combinatiewerking van verschillende verbindingen in het PAK-mengsel.

Emissies door natuurlijke bronnen van PAK zijn te verwaarlozen. PAK emissies zijn het gevolg van gebruik van PAK houdende grondstoffen of produkten en van PAK-vorming bij verbrandingsprocessen. Anthropogene bronnen met emissies naar de lucht betreffen industriële bronnen (vooral aluminiumindustrie, cokesproductie, ongecontroleerde kabelverbranding, houtverduurzaming/conservering) en meer diffuse bronnen als ruimteverwarming (met name houtkachels), verkeer (weg-, lucht- en scheepvaartverkeer) en landbouw (bestrijdingsmiddelen, landbouwwerktuigen). In het binnenmilieu zijn bakken en braden van vlees e.d., roken en open haarden bronnen van PAK. De onderlinge verhoudingen waarin de diverse PAK worden geëmitteerd, het PAK-profiel, kan van bron tot bron sterk verschillen.

De onderlinge verhoudingen van PAK in de lucht variëren in de loop van de tijd en van plaats tot plaats, onder meer onder invloed van aanwezige bronnen. In de achtergrond (niet in de directe omgeving van bronnen) vertoont het aandeel van een component in het PAK-profiel in de praktijk een spreiding van tientallen procenten. In de nabijheid van bronnen is er aanzienlijk meer variatie. De wisselingen zijn het sterkst voor de laagmoleculaire PAK.

Om praktische redenen wordt vaak een gidsstof voor het totale PAK-mengsel gekozen: in Nederland is dat meestal benzo[a]pyreen (BaP). Deze kankerverwekkende verbinding wordt representatief geacht voor het risico bij blootstelling van de mens aan een PAK-mengsel.

Ten behoeve van een risicoschatting zijn in het Basisdocument PAK 10 componenten geselecteerd, zie **Tabel 1.1**. Van de 10 geselecteerde PAK (verder aangeduid met PAK-10) zijn er 5 carcinogeen en 3 mogelijk carcinogeen. De twee laagmoleculaire PAK zijn niet carcinogeen. Het meest potentieel carcinogeen is benzo[a]pyreen met chryseen (mogelijk) als een goede tweede. De carcinogene potentie van andere PAK is tenminste een factor 11 tot 33 lager voor zover hiervan schattingen kunnen worden gegeven. Van de carcinogene potentie van individuele PAK in vergelijking tot benzo[a]pyreen wordt een "zeer globaal" beeld gegeven op basis van experimentele gegevens, zie **Tabel 1.1**. Opgemerkt wordt dat

met een beschouwing van slechts 10 verbindingen de effectrelatie van het PAK-profiel van een bron kan worden onderschat omdat andere schadelijke verbindingen niet in de evaluatie zijn betrokken.

Tabel 1.1. *Carcinogene potentie van een aantal PAK t.o.v. benzo[a]pyreen (Basisdocument PAK, blz. 107)*

PAK	carcinogene potentie t.o.v benzo[a]pyreen	
<i>laagmoleculair:</i>		
naftaleen	$C_{10}H_8$	0
antraceen	$C_{14}H_{10}$	0
fenantreen	$C_{14}H_{10}$	0,01
fluorantheen	$C_{16}H_{10}$	0 - 0,06
<i>hoogmoleculair:</i>		
benzo[a]antraceen	$C_{18}H_{12}$	0 - 0,04
chryseen	$C_{18}H_{12}$	0,05 - 0,89
benzo[k]fluorantheen	$C_{20}H_{12}$	0,03 - 0,09
benzo[a]pyreen	$C_{20}H_{12}$	1,00
benzo[ghi]peryleen	$C_{22}H_{12}$	0,01 - 0,03
indeno[1,2,3-cd]pyreen	$C_{22}H_{12}$	0 - 0,08

De Gezondheidsraad heeft het Basisdocument getoetst en advies uitgebracht aan de minister van VROM (2) of bijlage in (1). Onder meer wijst de Gezondheidsraad in zijn advies op teerdestillatie, wegebouw en kolengestookte elektriciteitscentrales als mogelijke aanvullingen op de lijst uit het basisdocument met belangrijke bronnen van PAK. Zij acht het niet uitgesloten dat in de samenstelling van geëmitteerde PAK in de loop der jaren wijzigingen optreden door technologische ontwikkelingen.

De Gezondheidsraad concludeert dat de tien PAK wat betreft hun kankerverwekkend vermogen beperkt representatief zijn voor het mengsel van PAK waaraan de algemene bevolking kan blootstaan en dat niet uitgesloten is dat zich onder de andere PAK en PAK-derivaten sterk kankerverwekkende verbindingen bevinden. Voorts wordt erop gewezen dat PAK ook via de huid kan bijdragen tot de lichaamsbelasting en dat deze stoffen ook plaatselijk de huid aantasten. Wel kan de Gezondheidsraad instemmen met de benadering in het basisdocument voor de risicoschatting voor blootstelling aan PAK via lucht en de pragmatische keuze voor benzo[a]pyreen als gidsstof, maar pleit daarbij voor het geregeld meten van het PAK-profiel om te controleren of het PAK-profiel constant blijft.

Ten aanzien van de normstelling heeft het beleid de aanbeveling uit het basisdocument overgenomen om benzo[a]pyreen niet uitsluitend als individuele stof maar vooral als PAK-indicator te beschouwen. Voor benzo[a]pyreen als indicator voor PAK geldt een grenswaarde (maximaal toelaatbaar risiconiveau) van 1 ng.m^{-3} in plaats van de oorspronkelijke ontwerp-grenswaarde van 5 ng.m^{-3} voor benzo[a]pyreen als individuele stof. Daarbij wordt uitgegaan van een bijdrage van benzo[a]pyreen aan de carcinogene potentie van minimaal 20%. De richtwaarde is gehandhaafd op $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ (3).

De jaargemiddelde concentratie van benzo[a]pyreen ligt in Nederland gemiddeld rond de $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$. De richtwaarde wordt in grote delen in het zuiden van het land wel overschreden en in het noorden van het land niet. De grenswaarde wordt in geïndustrialiseerde en stedelijke gebieden wel overschreden en in landelijke gebieden niet. Lokaal overschrijdt het jaargemiddelde de waarde 5 ng.m^{-3} in de buitenlucht nabij grote bronnen en bij specifieke activiteiten zoals het kabelbranden en het teren van wegen en daken. Op grond van modelberekeningen worden onder meer overschrijdingen van de grenswaarde verwacht in drukke verkeerssituaties.

1.2 Probleemstelling

Ten behoeve van de normstelling is om praktische redenen een gidsstof gekozen voor PAK-mengsels in de buitenlucht. Gekozen is voor de PAK component benzo[a]pyreen (BaP) waarvoor als individuele stof reeds een grenswaarde was aangegeven vanwege de hoge carcinogeniteit van deze component. Verondersteld wordt dat de concentratie BaP representatief is voor de blootstelling via de lucht en de kans op effecten daarvan bij de mens. Daarbij is verondersteld dat het profiel van PAK mengsels in de lucht geen al te grote variaties vertoont en dat ook op een redelijke termijn geen grote veranderingen optreden. Onzeker is of BaP ook representatief is voor heterocyclische PAK en PAK-derivaten.

Op basis van modelberekeningen wordt aangenomen dat op een substantieel deel van de verkeerswegen in Nederlandse steden de grenswaarde voor PAK gemeten als BaP wordt overschreden. Gegevens over emissies van PAK door verkeer zijn met grote onzekerheden behept. De kennis over emissies van nitro-PAK is schaars.

Vaststelling van PAK concentraties geschiedt op arbeidsintensieve wijze. Voor elke meetwaarde moet een monster worden getrokken en geanalyseerd. Doorgaans bedraagt de monsternameduur minimaal enkele uren en vergt de analyse enige dagen. Gewenst is een meetmethode waarbij de resultaten geautomatiseerd en sneller tot stand komen.

De vraagstelling is als volgt geformuleerd:

- 1 Voldoet BaP als indicator voor de carcinogene potentie van een PAK-mengsel in de buitenlucht in een stedelijke omgeving?
- 2 Kunnen uit efficiëntie overwegingen andere meetmethoden ter ondersteuning worden ingezet voor toetsing aan de grenswaarde voor BaP, met name in verkeerssituaties?

Bij het tweede punt wordt als mogelijke alternatieve indicatoren ten behoeve van bewaking van norm-overschrijding gedacht aan zwarte rook (black smoke, BS), fijn stof (PM-10), koolstofmonoxyde (CO), zwaveldioxyde (SO₂) en stikstofoxyden (NO, NO₂, NO_x).

Doel van dit onderzoek is om voor een lokatie in de regionale achtergrond, in de stadsachtergrond en in een drukke verkeersstraat door middel van een meetcampagne het verband te onderzoeken tussen:

- BaP en de carcinogene potentie van PAK-10,
- BaP en het totaal van de 22 bemonsterde PAK (totaal-PAK),
- BaP en de PAK-derivaat nitro-PAK,

en tussen:

- BaP en de componenten zwarte rook, fijn-stof, CO, SO₂, NO, NO₂ en NO_x.

2. AANPAK VAN HET ONDERZOEK

In 2.1 wordt de opzet van het onderzoek en de relatie met het gelijktijdig uitgevoerde fijnstof-onderzoek beschreven. In 2.2 wordt een overzicht van meetdagen en stoffen gegeven, alsmede een korte beschrijving van de meetlokaties.

2.1 Opzet onderzoek

De doelstelling van het onderzoek leidt tot het gelijktijdig bepalen van PAK-profielen en andere luchtverontreinigende stoffen zwarte rook (BS), fijn stof (PM-10), koolstofmonoxyde (CO), zwaveldioxyde (SO₂) en stikstofoxyden (NO_x). In dit onderzoek worden drie typen omgevingen onderscheiden. Twee typen, gelegen buiten de directe invloedssfeer van bronnen, zijn de regionale achtergrond (regio) en de stadsachtergrond (stad). Het derde type betreft een drukke verkeersstraat (straat). Een vierde type omgeving, rond industrieën en bedrijven, is hier buiten beschouwing gelaten gezien de invloed op de luchtkwaliteit in dit type omgeving in belangrijke mate bepaald wordt door de soort bron.

Voor elke type omgeving is een meetlokatie in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) geselecteerd: LML-437 Westmaas (regio), LML-404 Den Haag De Constant Rebecquestraat (stad) en LML-728 Apeldoorn Stationsstraat (straat). De eerste twee lokaties zijn gekozen teneinde metingen voor het PAK-onderzoek te combineren met een gelijktijdig lopend onderzoek naar fijn stof (PM-10). De rapportage over fijn stof geschiedt afzonderlijk (4). De lokatie in Apeldoorn is gekozen omdat het aandeel vrachtverkeer (met name autobussen) in deze straat relatief hoog is (10%). Dit met het oog op nitro-PAK; mogelijk dragen dieselemissies relatief sterk bij tot de concentratie nitro-PAK.

Als voorwaarde is gesteld dat het onderzoek gedurende het winterseizoen wordt uitgevoerd. Naar verwachting zijn de PAK-emissies, en daarmee tevens de PAK-niveaus, 's winters hoger dan 's zomers als gevolg van een verhoogd energiegebruik. De meetresultaten zijn dan weliswaar niet representatief voor het jaargemiddelde. Voordeel van het meten onder omstandigheden met hoge concentraties is dat hoge concentraties in de monsters de nauwkeurigheid van de analyseresultaten ten goede komt. Ook was het gewenst om metingen uit te voeren tijdens een wintersmog episode. De meetdagen werden geselecteerd op grond van weersverwachtingen. Gedurende de wintermaanden zijn 24-uurs-monsters genomen op drie lokaties overeenkomstig bovengenoemde 3 typen omgevingen (regio, stad, straat). De monsternamen vond telkens gelijktijdig op de drie meetpunten plaats en op wisselende dagen in de week. In Den Haag (stad) is elke meetdag de dag- en nachtperiode afzonderlijk bemonsterd om vergelijking van PAK-gegevens met resultaten van de

meetwagen voor het fijn-stof-onderzoek mogelijk te maken. In Apeldoorn (straat) vond naast de periodieke monstername op twee extra dagen een uitgebreidere monstername plaats om het dagverloop te bepalen. Gedurende de twee meetdagen met uitgebreide metingen werden ook nitro-PAK-monsters getrokken.

Tabel 2.1 *Overzicht van monsterdagen en bemeten componenten*

Datum	Westmaas	Den Haag		Apeldoorn		
	LML-437	LML-404	Meetwagen	LML-728	Meetwagen	Noord
7-2-1992	0 - 24	0 - 11 en 16 - 24	11 - 16	0 - 24		
11-2-1992	0 - 24	0 - 10 en 16 - 24	10 - 16	0 - 24		
17-2-1992	0 - 24	0 - 11 en 17 - 24	11 - 17	0 - 24		
20-2-1992				0 - 7 en 19 - 24	7 - 10 10 - 16 16 - 19	0 - 24
27-2-1992				0 - 7 en 19 - 24	7 - 10 10 - 16 16 - 19	0 - 24
28-2-1992	0 - 24	0 - 9 en 16 - 24	9 - 16	0 - 24		
5-3-1992	0 - 24	0 - 10 en 17 - 24	10 - 17	0 - 24		
11-3-1992	0 - 24	0 - 10 en 17 - 24	10 - 17	0 - 24		
23-3-1992	0 - 24	0 - 10 en 17 - 24	10 - 17	0 - 24		
3-4-1992	0 - 24	0 - 10 en 16 - 24	10 - 16			
9-4-1992	0 - 24	0 - 10 en 17 - 24	10 - 17			
stoffen	PAK SO ₂ NO _x CO O ₃ PM-10 zwarte rook	PAK SO ₂ NO _x CO O ₃ PM-10 zwarte rook	PAK SO ₂ NO _x - O ₃ PM-10 zwarte rook	PAK - NO _x CO O ₃ - zwarte rook	PAK - NO _x - O ₃ PM-10	PAK

2.2 Beschrijving van uitvoering metingen en meetlocaties

Gedurende de maanden februari - april in 1992 heeft in samenwerking tussen RIVM en IWM-TNO een meetcampagne PAK/fijn-stof plaatsgevonden in Den Haag, Apeldoorn en Westmaas (5). Daarbij is gebruik gemaakt van meetresultaten van het Landelijk Meetnet

Luchtkwaliteit (LML) en van een meetwagen. Gedurende de meetcampagne zijn op elk van de drie meetpunten op 9 dagen PAK-niveaus bepaald, waaronder 2 dagen met uitgebreide metingen in Apeldoorn (verkeer). Tijdens de meetcampagne heeft zich geen wintersmog-episode voorgedaan en de geplande meetdagen voor dagen met verhoogde niveaus konden niet worden uitgevoerd. In **Tabel 2.1** zijn meetdagen en gemeten componenten weergegeven.

Zwevende deeltjes (aërosolen) zijn gemeten met een β -stofmonitor met een PM-10 voorafscheider en met de zwarte-rookmethode. De reguliere metingen van luchtverontreinigende stoffen op het meetpunt LML-404 Den Haag waren daarvoor tijdelijk uitgebreid met zwarte rook metingen. Op alle meetdagen in Den Haag werden gelijktijdig PAK-monsters genomen op meetstation en meetwagen.

Op station LML-728 Apeldoorn Stationstraat kon de PAK-monstername wegens ruimtegebrek niet in de meethut plaatsvinden. Gedurende de meetperiode werden PAK-monsters genomen vanuit de erker van een ca 12 m verder gelegen pand. Met een slang werd via een openstaand raam lucht aangezogen op een hoogte van 2,5 m. Het tijdelijke meetpunt bevond zich op gelijke afstand tot de weg als het meetstation. Op de twee meetdagen waarop intensief is gemeten, zijn overdag PAK-monsters verzameld door middel van een opstelling op het trottoir, op gelijke afstand tot de weg als de meethut. Op deze twee dagen zijn tevens extra monsters genomen in de stadsachtergrond in Apeldoorn. Hiertoe werd een tijdelijk meetpunt, met aanzuighoogte 1,75 m, ingericht in de achtertuin van een woning aan de Laan van Kerschouten, een straat zonder doorgaand verkeer in Apeldoorn Noord.

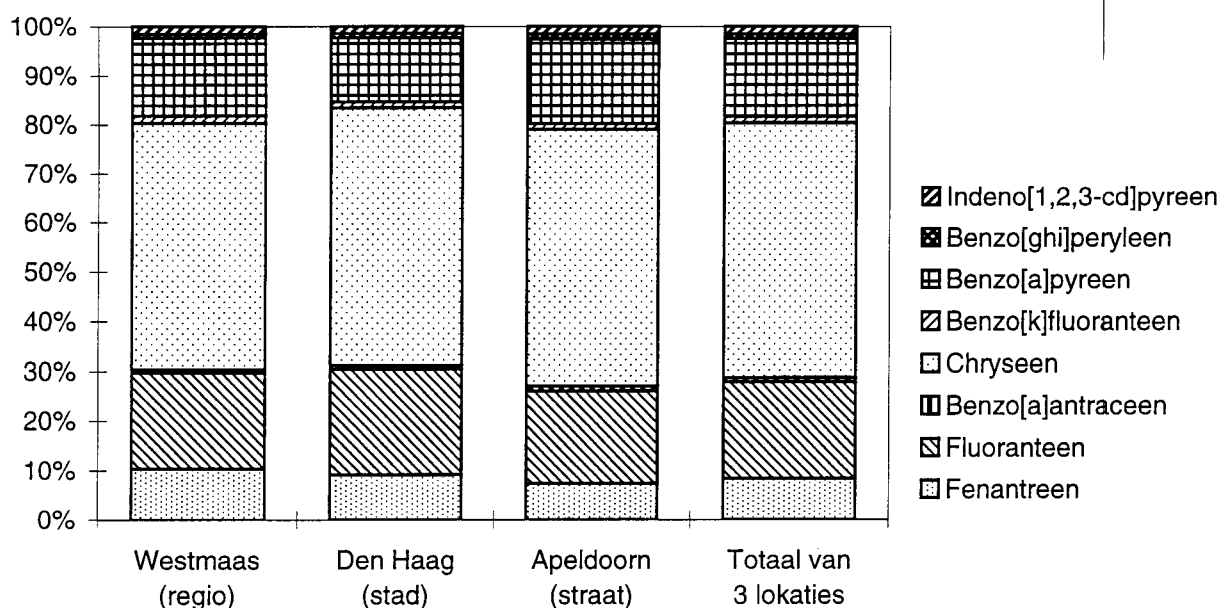
3. PAK-PROFIEL MET 22 COMPONENTEN

Dit hoofdstuk wordt het PAK-mengsel in de buitenlucht beschouwd aan de hand van 22 PAK-componenten. In 3.1 worden de op drie lokaties gemeten 24-uurswaarden van 22 PAK-componenten weergegeven. In 3.2 wordt de afhankelijkheid van onderlinge verhoudingen tussen componenten in het PAK-profiel, van meetlokaties statistisch onderzocht met de F-toets en de vergelijkingstoets. Vervolgens is in de volgende twee paragrafen onderzocht hoe representatief de concentratie van een individuele PAK-component, benzo[a]pyreen in het bijzonder, is voor het totale PAK-mengsel. Dit vindt in 3.3 plaats aan de hand van de correlatie van PAK-componenten met PAK-totaal, en in 3.4 aan de hand van de correlatie met de totale carcinogene potentie. In 3.5 worden de nitro-PAK metingen besproken. In 3.6 worden de bevindingen kort samengevat.

3.1 Concentraties PAK-profiel

De analyseresultaten van de PAK-monsters genomen tijdens dit onderzoek zijn weergegeven in (5). Aan de hand van de resultaten zijn voor elke meetdag de 24-uurswaarden berekend. Deze zijn weergegeven in **Tabel 3.1** gerangschikt naar meetlokatie. Geanalyseerd zijn 22 verschillende componenten, waaronder de tien in het basisdocument geselecteerde PAK (PAK-10) met uitzondering van naftaleen. Met behulp van Tabel 1.1 is de carcinogene potentie ten opzichte van benzo[a]pyreen voor het PAK-mengsel berekend en toegevoegd aan Tabel 3.1. Voor stoffen waarbij in Tabel 1.1 een range voor de carcinogene potentie is aangegeven is uitgegaan van de hoogste schatting. Hiervoor zijn twee redenen. Indien het aandeel van benzo[a]pyreen in de carcinogene potentie hoog zou zijn, is het triviaal dat benzo[a]pyreen goed correleert met de carcinogene potentie van het PAK-mengsel en geschikt is als indicator. Voorts is een pessimistische keuze voor de andere componenten een veilige keuze. Blijkt dan dat benzo[a]pyreen, met een relatief laag aandeel in de carcinogene potentie, geschikt is als indicator, dan zal benzo[a]pyreen dat ook zijn indien de werkelijke bijdrage van de andere componenten lager, en dat van benzo[a]pyreen relatief hoger, is. Anderzijds geldt dat als een van de "overschatte" componenten een uitstekende indicator blijkt te zijn, dat kan tegenvallen als de werkelijke bijdrage aan de carcinogene potentie lager is. Naftaleen draagt niet bij aan de carcinogene potentie, het ontbreken van meetwaarden voor deze component heeft derhalve geen gevolgen voor de berekening van de carcinogene potentie voor PAK-mengsel. De gemiddelde bijdrage van de 8 carcinogene componenten in PAK-10 aan de carcinogene potentie van het PAK-mengsel is in **Figuur 3.1** weergegeven voor de drie lokaties en voor het totaal.

Problemen met de nauwkeurigheid van de analyses ontstaan bij concentratie onder de detectiegrens, in de tabel aangegeven met een "<", en bij de aanwezigheid van de analyse storende stoffen (overlap van pieken in chromatogram). Wanneer de PAK-piek niet of onvoldoende kan worden gescheiden van de storende component, resulteert een overschatting van de PAK concentratie. Deze zijn in de tabel aangegeven met "m" gevolgd door de maximale concentratie. Deze componenten worden minder geschikt geacht als indicator van PAK. Het betreft trifenyleen, benzo[j]fluorantheen, peryleen, dibenzo[aj]antraceen, dibenzo[ah]antraceen en 3-methylcholantreen.



Figuur 3.1 *Relatieve bijdrage aan carcinogene potentie van de carcinogene componenten uit PAK-10 voor drie typen lokaties*

3.2 Afhangelijkheid van het PAK-profiel van meetlokatie

Een PAK-mengsel bestaat uit een groot aantal verschillende PAK. In dit onderzoek is een PAK-profiel beschouwd, samengesteld uit een arbitraire keuze van 22 PAK. De absolute waarden van de concentraties per PAK-component zijn afhankelijk van de aanwezige achtergrondconcentratie, van de bijdragen van lokale bronnen en van de meteorologische omstandigheden. De opbouw van het PAK-profiel wordt bepaald door de relatieve aandelen per component in de totale concentratie van de 22 PAK. Verondersteld is dat de opbouw van het profiel onafhankelijk is van de meteorologische omstandigheden. Of de opbouw van het PAK-profiel wel of niet afhankelijk is van het type lokatie (regio, stad, straat) is onderzocht met behulp van twee statistische toetsingprocedures. Hierbij wordt een

serie meetresultaten (24h-waarden) van een meetlokatie beschouwd als een onafhankelijke steekproef van het PAK-profiel in Nederland. De nulhypothese is dat het aandeel van elke component in het PAK-profiel, met een zekere spreiding, constant is. Bij de hieronder beschreven toetsen wordt steeds een serie steekproeven van een meetlokatie vergeleken met de steekproeven op de twee andere meetlokaties. In **Tabel 3.2** zijn de steekproefgegevens weergegeven.

Naast de aandelen in de concentratie is onderaan de tabel ook de carcinogene potentie opgenomen, uitgedrukt in een overeenkomstig aandeel benzo[a]pyreen. De verhouding tussen het aandeel benzo[a]pyreen en het aandeel voor de totale carcinogene potentie is in de aanname van de grenswaarden niet groter dan 1:5. De verhouding blijkt groter te zijn (1:6 tot 1:8), waarbij in herinnering gebracht moet worden dat de onderschatting van het aandeel van benzo[a]pyreen is te verklaren omdat hier is uitgegaan van de maximale geschatte waarden voor de carcinogene potenties in Tabel 1.1. De verhouding 1:5 komt overeen met een schatting van de carcinogene potentie halverwege de range.

Tabel 3.2 Aandelen in PAK-profiel per component voor de verschillende steekproeven. Per lokatie is het profiel voor de lokatie zelf en het vergelijkingsprofiel van de twee andere (gecombineerde) lokaties weergegeven.

	Westmaas		Den Haag + Apeldoorn		Den Haag		Westmaas + Apeldoorn		Apeldoorn		Westmaas + Den Haag		Alle lokaties	
	(n=9)		(n=18)		(n=9)		(n=18)		(n=9)		(n=18)		(n=27)	
	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.	gem. aandeel	s.d.
Fenantreen	0,524	0,069	0,406	0,059	0,434	0,060	0,451	0,097	0,378	0,038	0,479	0,078	0,445	0,085
Antraceen	0,022	0,009	0,049	0,009	0,046	0,009	0,037	0,019	0,052	0,009	0,034	0,017	0,040	0,017
Fluorantheen	0,162	0,045	0,165	0,028	0,169	0,020	0,162	0,039	0,161	0,034	0,166	0,034	0,164	0,034
Pyreen	0,102	0,027	0,141	0,019	0,138	0,020	0,123	0,030	0,144	0,020	0,120	0,029	0,128	0,027
3,6-Dimethylfenantreen	0,004	0,002	0,007	0,004	0,006	0,003	0,006	0,004	0,009	0,004	0,005	0,003	0,006	0,004
Trifenyleen	0,052	0,022	0,079	0,032	0,075	0,028	0,068	0,033	0,083	0,033	0,063	0,026	0,070	0,031
Benzo[b]fluoreen	0,011	0,004	0,031	0,010	0,024	0,007	0,024	0,015	0,038	0,007	0,018	0,008	0,024	0,013
Benzo[a]antraceen	0,008	0,004	0,011	0,004	0,009	0,004	0,010	0,005	0,012	0,005	0,009	0,004	0,010	0,004
Chryseen	0,028	0,011	0,029	0,007	0,028	0,007	0,029	0,009	0,030	0,007	0,028	0,009	0,029	0,009
Benzo[e]pyreen	0,007	0,009	0,010	0,009	0,007	0,009	0,010	0,009	0,013	0,007	0,007	0,009	0,009	0,009
Benzo[j]fluorantheen	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,002
Peryleen	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003	0,004	0,002	0,003	0,003	0,002	0,002	0,004	0,003	0,003
Benzo[b]fluorantheen	0,022	0,010	0,016	0,005	0,017	0,005	0,019	0,008	0,016	0,006	0,019	0,008	0,018	0,007
Benzo[k]fluorantheen	0,008	0,004	0,007	0,002	0,006	0,002	0,007	0,003	0,007	0,002	0,007	0,003	0,007	0,002
Benzo[a]pyreen	0,008	0,004	0,008	0,003	0,006	0,002	0,008	0,004	0,009	0,004	0,007	0,003	0,008	0,004
Dibenzo[aj]antraceen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenzo[al]pyreen	0,010	0,005	0,008	0,003	0,008	0,003	0,009	0,005	0,008	0,004	0,009	0,004	0,009	0,004
Benzo[ghi]peryleen	0,014	0,008	0,016	0,007	0,014	0,006	0,016	0,009	0,019	0,008	0,014	0,007	0,015	0,008
Dibenzo[ah]antraceen	0,004	0,006	0,004	0,004	0,001	0,004	0,005	0,005	0,006	0,003	0,003	0,005	0,004	0,005
Indeno[1,2,3-cd]pyreen	0,010	0,005	0,010	0,003	0,009	0,003	0,010	0,005	0,010	0,004	0,009	0,004	0,010	0,004
3-Methylcholantreen	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Antantreen	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
carcinogene potentie	0,050	0,012	0,050	0,009	0,048	0,007	0,051	0,011	0,052	0,010	0,049	0,010	0,050	0,010

Tabel 3.3 *F-test en verschiltoets toegepast op de variantie van PAK-monsters genomen op drie lokaties. Uit vergelijking van de steekproef van een lokatie met de gecombineerde steekproef van de twee andere lokaties moet blijken of, per component, de gemiddelden en de variantie van de gemeten niveaus vergelijkbaar zijn (significantieniveau 5%)*

	F-toets					verschiltoets					Aandeel onafhankelijk van lokatie ¹
	F (v ₁ =8, v ₂ =17) = 3.01					t (v=25) = 2.06					
	Westmaas	Den Haag	Apeldoorn	maximum variantie constant		Westmaas	Den Haag	Apeldoorn	maximum gemiddelde constant		
<i>Fenantreen</i>	1,35	2,61	4,26	4,26	nee	4,65	0,49	3,65	4,65	nee	nee
Antraceen	1,12	4,36	3,94	4,36	nee	7,29	1,34	2,99	7,29	nee	nee
<i>Fluorantheen</i>	2,66	3,99	1,00	3,99	nee	0,18	0,53	0,36	0,53	ja	
Pyreen	2,00	2,19	2,16	2,19	ja	4,26	1,38	2,19	4,26	nee	
3,6-Dimethylfenantreen	3,28	1,50	1,89	3,28	nee	2,66	0,60	3,31	3,31	nee	nee
Trifenyleen	2,09	1,47	1,70	2,09	ja	2,26	0,53	1,71	2,26	nee	
Benzo[b]fluoreen	8,21	5,19	1,17	8,21	nee	5,39	0,09	6,22	6,22	nee	nee
<i>Benzo[a]antraceen</i>	1,04	1,93	1,51	1,93	ja	1,23	0,81	2,18	2,18	nee	
<i>Chryseen</i>	2,50	1,76	1,63	2,50	ja	0,20	0,37	0,58	0,58	ja	ja
Benzo[e]pyreen	1,05	1,01	1,52	1,52	ja	0,67	1,03	1,87	1,87	ja	ja
Benzo[j]fluorantheen	1,52	1,78	1,40	1,78	ja	0,68	0,35	1,07	1,07	ja	ja
Peryleen	1,29	2,24	4,70	4,70	nee	0,59	0,43	0,16	0,59	ja	
Benzo[b]fluorantheen	3,52	2,56	1,77	3,52	nee	1,99	0,75	1,23	1,99	ja	
<i>Benzo[k]fluorantheen</i>	3,66	3,62	1,42	3,66	nee	1,40	1,05	0,35	1,40	ja	
<i>Benzo[a]pyreen</i>	1,45	2,97	1,41	2,97	ja	0,31	1,50	1,18	1,50	ja	ja
Dibenzo[aj]antraceen	6,06	9,94	12,13	12,13	nee	1,63	1,56	3,59	3,59	nee	nee
Dibenzo[al]pyreen	2,33	1,78	1,29	2,33	ja	0,74	0,39	0,35	0,74	ja	ja
<i>Benzo[ghi]peryleen</i>	1,36	2,22	1,18	2,22	ja	0,84	0,73	1,66	1,66	ja	ja
Dibenzo[ah]antraceen	1,65	1,83	1,95	1,95	ja	0,07	1,69	1,76	1,76	ja	ja
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyreen</i>	2,42	3,25	1,01	3,25	nee	0,33	0,85	0,54	0,85	ja	
3-Methylcholantreen	4,50	1,02	2,00	4,50	nee	1,85	0,93	2,96	2,96	nee	nee
Antantreen	1,09	2,07	1,44	2,07	ja	0,82	1,39	2,36	2,36	nee	
carcinogene potentie	2,06	2,30	1,01	2,30	ja	0,22	0,84	0,63	0,84	ja	ja

¹ ja - in beide toetsen geen significant verschil gevonden
 nee - in beide toetsen een significant verschil gevonden

De twee populaties zijn aan elkaar gelijk als er geen significant verschil optreedt in de gemiddelde waarde voor het aandeel van een component en in de spreiding van waarnemingen rond het gemiddelde. Met een verschiltoets is per component onderzocht of er geen significante verschillen zijn tussen de gemiddelden in de steekproeven. Met de F-toets is bepaald of de steekproeven worden gekenmerkt door eenzelfde waarde van de variantie.

De twee toetsen zijn uitgevoerd voor elke PAK-component afzonderlijk. Aangenomen is dat de spreiding rond het gemiddelde normaal verdeeld is. De steekproeven zijn ruimtelijk onafhankelijk, wel zijn de monsters merendeels op dezelfde dagen genomen. De resultaten van de F-toetsen en de verschiltoetsen zijn weergegeven in **Tabel 3.3**. Wanneer de variantie en de gemiddelden met een significantieniveau van 5% vergelijkbaar zijn, wordt

geconcludeerd dat het aandeel onafhankelijk van de lokatie is. Indien in beide toetsen een significant verschil wordt gevonden wordt verondersteld dat het aandeel in het PAK-profiel afhankelijk is van de lokatie. Een componenten met slechts een significant verschil wordt als twijfelgeval beschouwd.

Uit Tabel 3.3 blijken zeven PAK-componenten, waaronder benzo[a]pyreen, een stabiel aandeel in het PAK-profiel te bezitten en zijn daarmee het minst afhankelijk van het type lokatie (regio, stad, straat). Zes andere componenten blijken afhankelijk te zijn van de lokatie. Van de zeven als stabiel aangegeven componenten vertonen de steekproeven de beste overeenkomst voor chryseen, benzo[j]fluorantheen en dibenzo[al]pyreen. Opvallend is dat de carcinogene potentie eveneens als stabiel kan worden beschouwd en het vergelijkbaar is met de hiervoor genoemde drie componenten. De carcinogene potentie is kennelijk niet afhankelijk van het type omgeving, mits niet in de directe omgeving van bronnen anders dan verkeerswegen.

3.3 Correlaties van individuele PAK-componenten met PAK-totaal en met de carcinogene potentie

Een PAK-component welke dient als indicator voor het PAK-mengsel in de buitenlucht moet een goede correlatie vertonen tussen de concentratie van die PAK-component en PAK-totaal, en met de carcinogene potentie. Per component zijn de correlaties met behulp van de 24-uurswaarden (Tabel 3.1) berekend en weergegeven in **Tabel 3.4**. Weergegeven zijn de correlaties voor de meetlokaties afzonderlijk en voor het totaal van alle 24-uurswaarden. In de laatste kolommen is met 'ja' aangegeven of de correlatie r voor alle lokaties en het totaal groter is dan 0,80 (significantie 1%). Indien de correlatie in een van de situaties kleiner is dan 0,60 (significantie 10%) is dit in de laatste kolom met 'nee' aangegeven. De correlatie met PAK-totaal wordt voornamelijk door het triviale feit bepaald dat componenten met een relatief hoog aandeel in de concentratie (zie Tabel 3.2) ook een hoge correlatie vertonen. Voor de minder vluchtige componenten blijkt dat benzo[a]antracene, chryseen, benzo[e]pyreen en benzo[k]fluorantheen een goede correlatie hebben met zowel PAK-totaal als met de carcinogene potentie. De beste resultaten zijn van chryseen en benzo[e]pyreen. Daarnaast hebben benzo[b]fluorantheen en benzo[a]pyreen een goede correlatie met de carcinogene potentie. De correlatie met PAK-totaal is voor de laatste componenten goed in achtergrond situaties en matig in verkeersstraten. Een goede correlatie met de carcinogene potentie wordt hier belangrijker geacht dan met PAK-totaal.

In **Figuur 3.2a** zijn correlaties r met PAK-totaal uitgezet tegen het aandeel van de betreffende component. In **Figuur 3.2b** is dit gedaan voor de correlatie met de carcinogene potentie. Triviaal is dat de correlatie met PAK-totaal beter wordt naarmate het aandeel van

een component groter is. Evenzo geldt dit voor de correlatie met carcinogeniteit voor stoffen die een grote bijdrage aan de carcinogene potentie relatief hebben. Er is binnen de te verwachten range wel sprake van relatief goed/slecht correlerende componenten. Zo is voor de vluchtige carcinogene componenten fenantreen en fluorantheen de correlatie met de carcinogene potentie relatief slecht. Het valt op dat sommige componenten goed correleren met de carcinogene potentie terwijl deze stoffen niet als carcinogeen geteld zijn. Het betreft benzo[e]pyreen, benzo[b]fluorantheen en dibenzo[al]peryleen. Oorzaak is dat het fysisch-chemisch gedrag dan wel herkomst van deze stoffen kennelijk lijkt op de carcinogene componenten. Overigens mag hieruit niet worden geconcludeerd dat deze stoffen ook carcinogeen zijn.

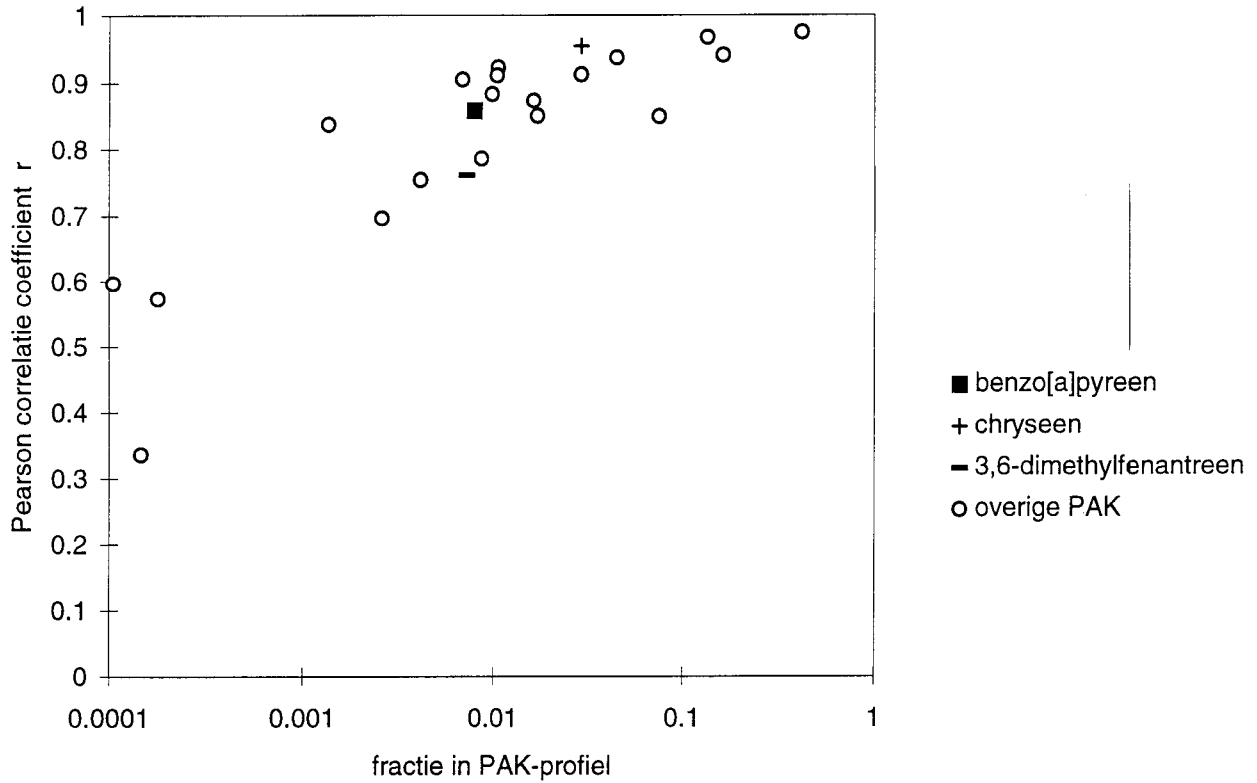
Het correlatiediagram in **Figuur 3.3a** illustreert de correlatie tussen benzo[a]pyreen en PAK-totaal. Daarnaast tonen **Figuur 3.4a** een goede (chryseen) en **Figuur 3.5a** een slechte correlatie (3,6-dimethylfenantreen). In **Figuren 3.3b, 3.4b en 3.5b** staan voor dezelfde componenten de correlaties met de carcinogene potentie uitgezet.

Tabel 3.4 *Correlaties van PAK-componenten met PAK-totaal en met de carcinogene potentie*

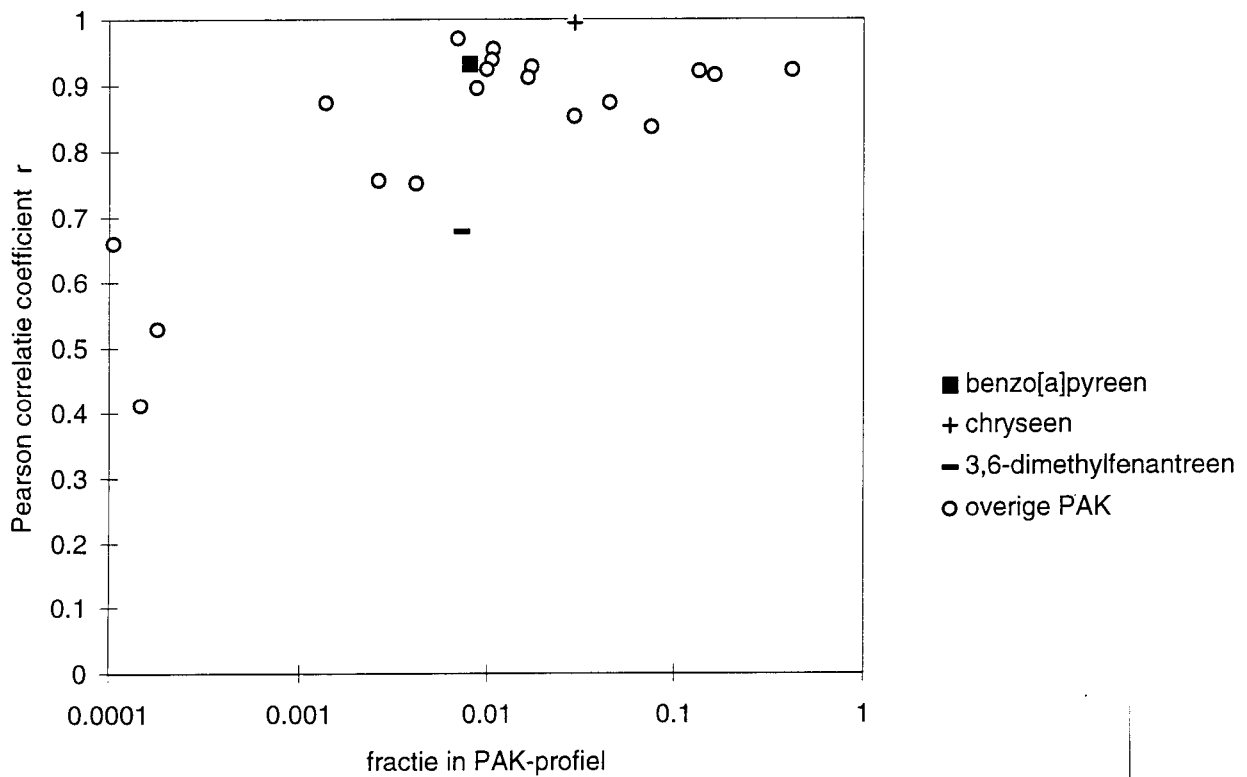
	Westmaas		Den Haag		Apeldoorn		Totaal van alle lokaties		Correlatie ¹	
	PAK-totaal	carcinogene potentie	PAK-totaal	carcinogene potentie	PAK-totaal	carcinogene potentie	PAK-totaal	carcinogene potentie	PAK-totaal	carcinogene potentie
<i>Fenantreen</i>	0,98	0,91	0,99	0,95	0,96	0,78	0,97	0,92	ja	
<i>Antraceen</i>	0,93	0,95	0,95	0,94	0,81	0,54	0,94	0,87	ja	nee
<i>Fluorantheen</i>	0,97	0,93	0,99	0,97	0,80	0,74	0,94	0,91	ja	
<i>Pyreen</i>	0,96	0,91	0,98	0,96	0,88	0,76	0,97	0,92	ja	
<i>3,6-Dimethylfenantreen</i>	0,56	0,45	0,39	0,34	0,62	0,34	0,76	0,68	nee	nee
<i>Trifenyleen</i>	0,92	0,93	0,98	0,98	0,37	0,42	0,85	0,84	nee	nee
<i>Benzo[b]fluoreen</i>	0,95	0,88	0,95	0,96	0,72	0,50	0,91	0,85		nee
<i>Benzo[a]antraceen</i>	0,93	0,97	0,93	0,92	0,83	0,92	0,92	0,95	ja	ja
<i>Chryseen</i>	0,93	1,00	0,95	0,99	0,87	0,99	0,95	0,99	ja	ja
<i>Benzo[e]pyreen</i>	0,97	0,98	0,94	0,98	0,87	0,88	0,91	0,94	ja	ja
<i>Benzo[j]fluorantheen</i>	0,41	0,28	0,11	0,21	0,25	0,39	0,34	0,41	nee	nee
<i>Peryleen</i>	0,72	0,71	0,69	0,80	0,44	0,60	0,70	0,76	nee	nee
<i>Benzo[b]fluorantheen</i>	0,91	0,98	0,89	0,95	0,78	0,93	0,85	0,93		ja
<i>Benzo[k]fluorantheen</i>	0,93	0,99	0,93	0,98	0,81	0,96	0,90	0,97	ja	ja
<i>Benzo[a]pyreen</i>	0,90	0,97	0,94	0,96	0,63	0,84	0,86	0,93		ja
<i>Dibenzo[aj]antraceen</i>	-0,32	-0,38	-0,53	-0,42	0,63	0,44	0,57	0,53	nee	nee
<i>Dibenzo[al]pyreen</i>	0,86	0,94	0,84	0,91	0,49	0,79	0,79	0,90	nee	
<i>Benzo[ghi]peryleen</i>	0,93	0,96	0,89	0,94	0,57	0,71	0,87	0,91	nee	
<i>Dibenzo[ah]antraceen</i>	0,93	0,95	0,75	0,82	0,33	0,27	0,75	0,75	nee	nee
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyreen</i>	0,96	0,98	0,92	0,95	0,65	0,76	0,88	0,92		
<i>3-Methylcholantreen</i>	0,17	0,29	-0,11	-0,06	0,54	0,64	0,60	0,66	nee	nee
<i>Antantreen</i>	0,84	0,87	0,68	0,69	0,71	0,79	0,84	0,87		
totaal van 22 PAK		0,96		0,98		0,90		0,97		ja
carcinogene potentie	0,96		0,98		0,90		0,97		ja	

¹ ja - in alle situaties $r > 0,80$

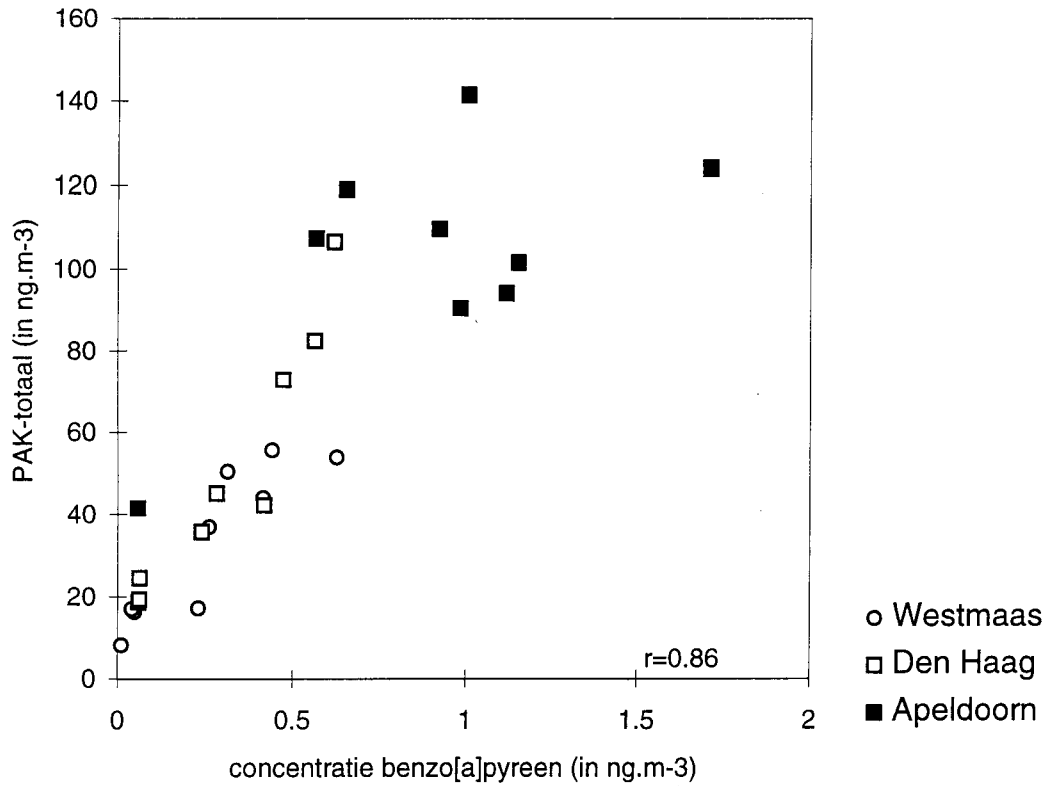
nee - in een van de situaties $r < 0,60$



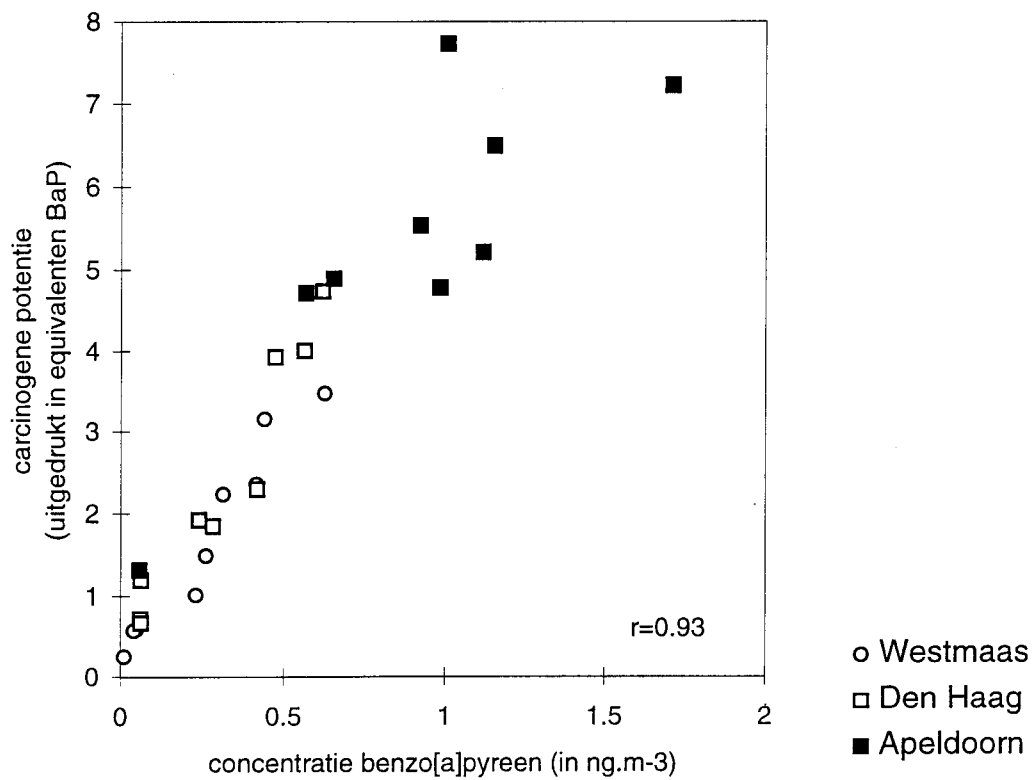
Figuur 3.2a De correlatie tussen een individuele PAK en PAK-totaal uitgezet tegen het



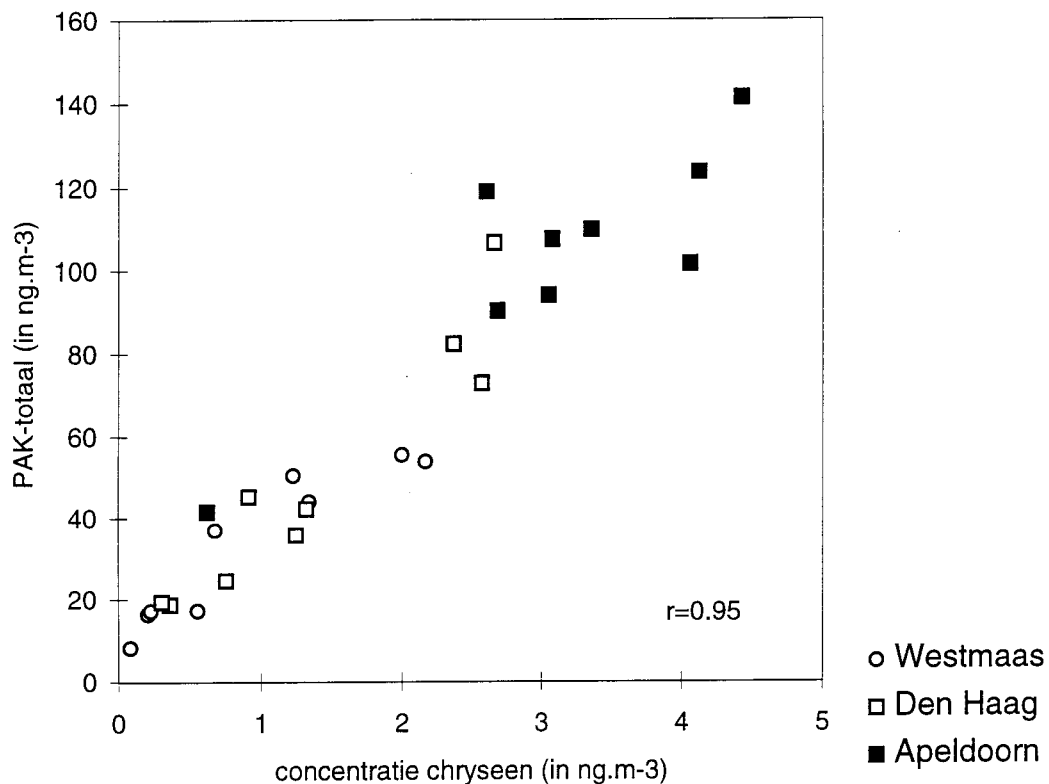
Figuur 3.2b De correlatie tussen een individuele PAK en de carcinogene potentie van het PAK-mengsel uitgezet tegen het aandeel van de component



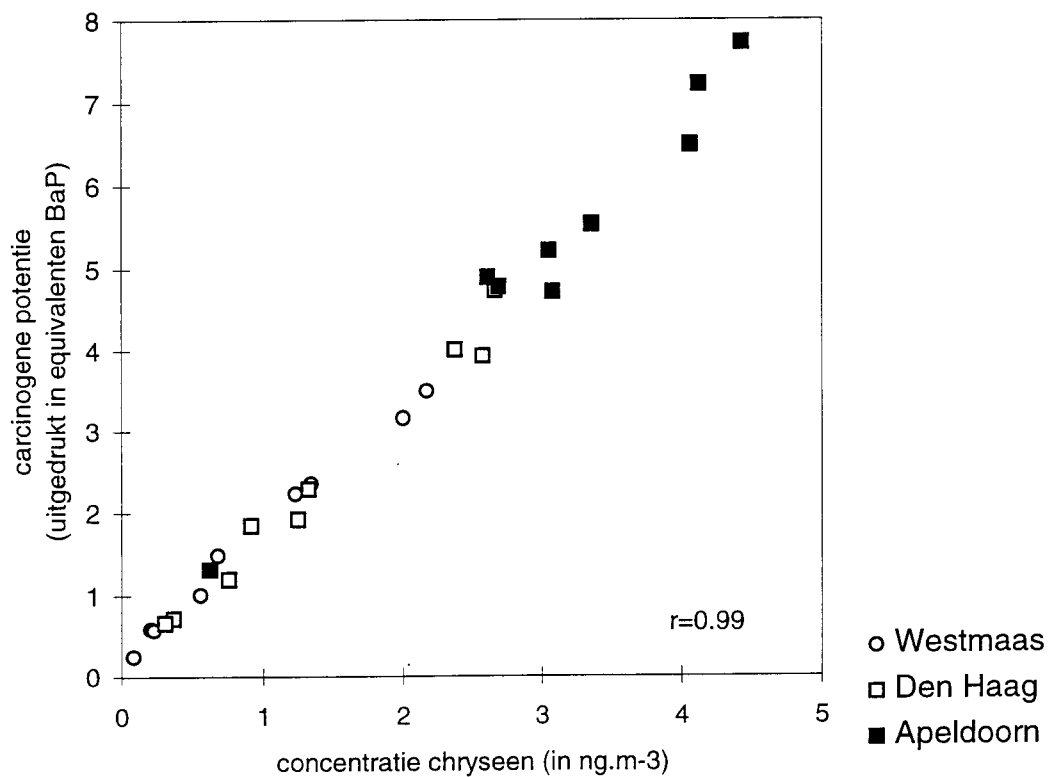
Figuur 3.3a *Correlatiediagram benzo[a]pyreen en PAK-totaal*



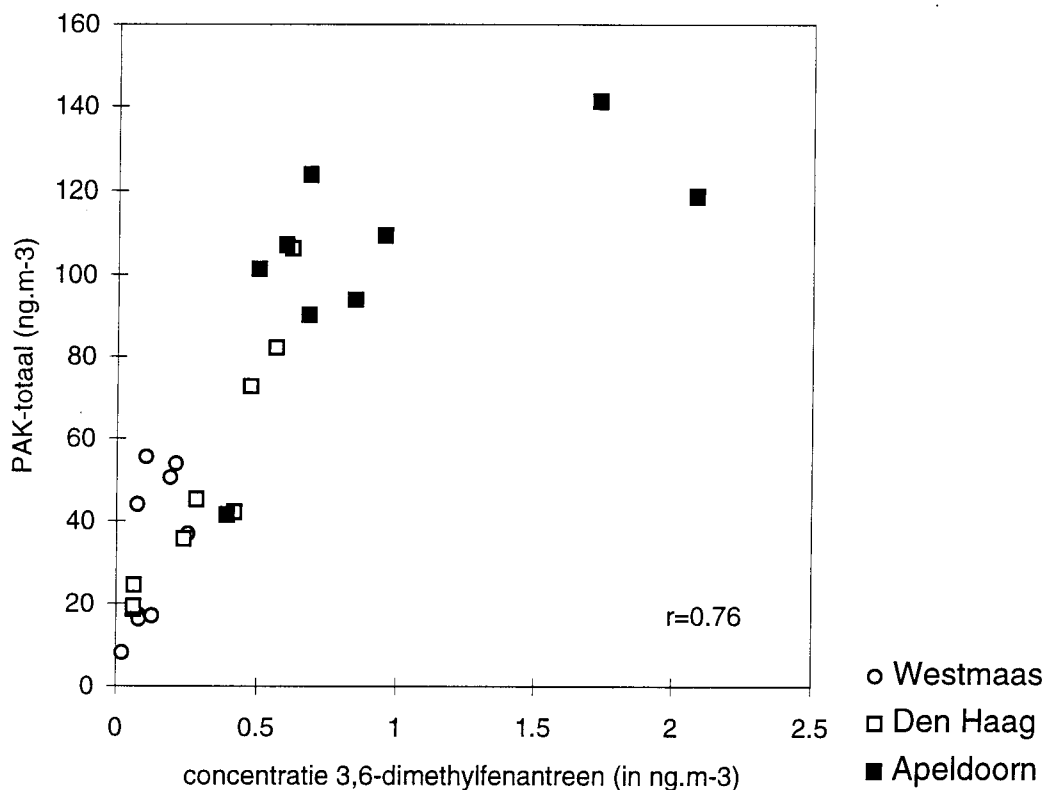
Figuur 3.3b *Correlatiediagram benzo[a]pyreen en carcinogene potentie*



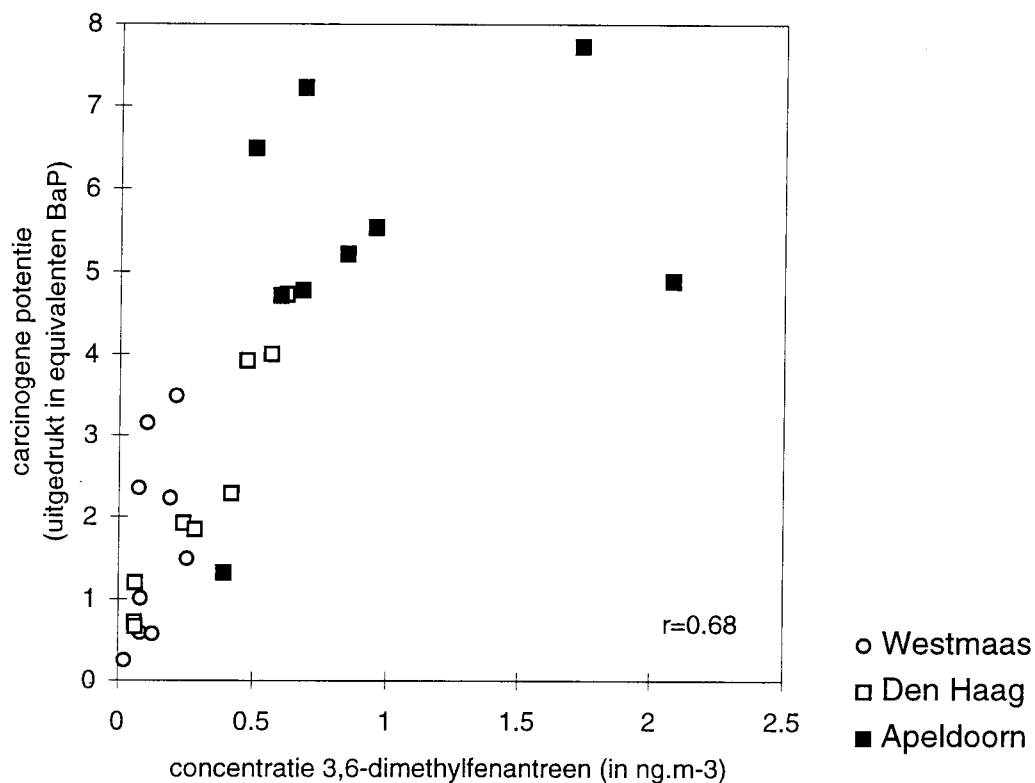
Figuur 3.4a Correlatiediagram chryseen en PAK-totaal, voorbeeld van een goede correlatie met PAK-totaal



Figuur 3.4b Correlatiediagram chryseen en carcinogene potentie

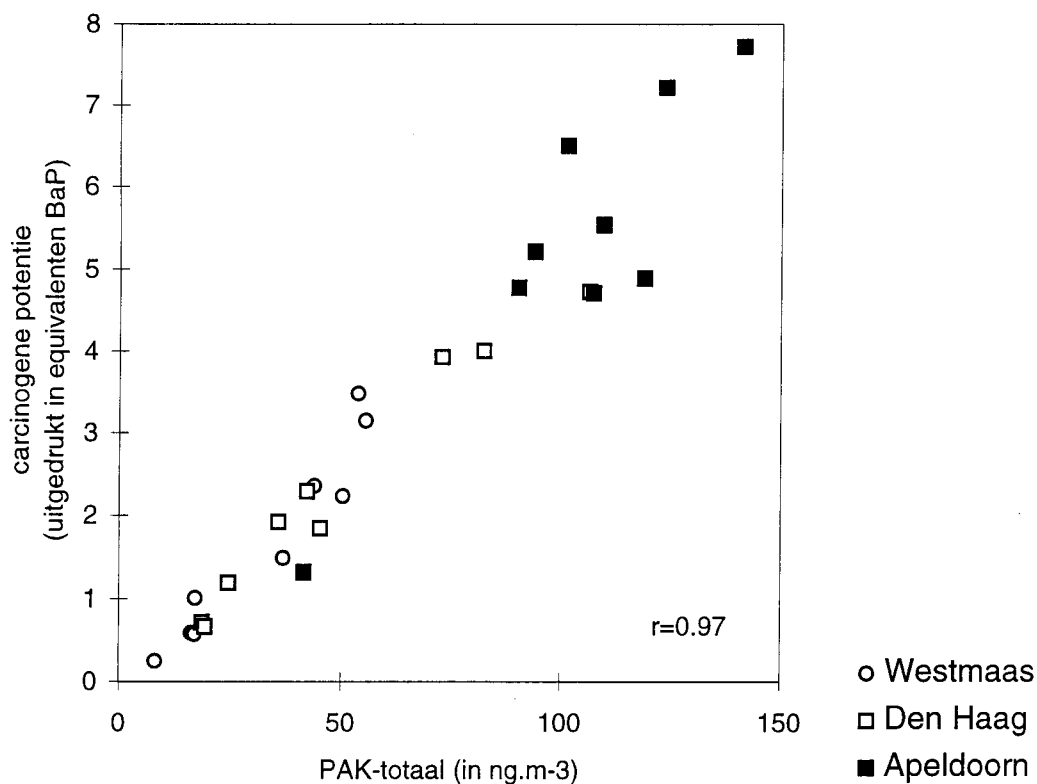


Figuur 3.5a *Correlatiediagram 3,6-Dimethylfenantreen en PAK-totaal, voorbeeld van slechte correlatie met PAK-totaal*



Figuur 3.5b *Correlatiediagram 3,6-Dimethylfenantreen en carcinogene potentie*

Last but not least kan worden opgemerkt dat de correlatie tussen de carcinogene potentie en de totale concentratie in alle situaties, inclusief de verkeersstraat, goed is, zie **Figuur 3.6**.



Figuur 3.6 Correlatiediagram PAK-totaal en carcinogene potentie

3.4 Nitro-PAK langs een drukke verkeersstraat

Op de lokatie in de verkeersstraat (Apeldoorn) zijn naast de PAK-monsters tevens nitro-PAK monsters genomen. Bij de analyse bleken de concentraties van nitro-PAK onder de detectiegrens van de analysemethode te liggen (5). Daarbij wordt vermeld dat dit in overeenstemming is met een recente publikatie (6). In dit artikel worden concentraties nitro-PAK van 0,1 tot 15 % van de overeenkomstige niet-gederiveerde PAK gerapporteerd. In het artikel wordt voorts geconcludeerd dat nitro-PAK tijdens zomersmog episodes overwegend ontstaat door fotochemische reacties en 's nachts door reacties met N_2O_5 . Tijdens wintersmog episodes zijn directe emissies de belangrijkste oorzaak. Voorts is de levensduur van nitro-PAK langer dan van de oorspronkelijke PAK.

3.5 Resumé en conclusie

In **Tabel 3.5** staan de resultaten van voorgaande paragrafen samengevat. Het algemene beeld dat van PAK in de buitenlucht gegeven kan worden is dat de samenstelling afhankelijk is van het type lokatie. Voor enkele componenten lag de concentratie onder de detectiegrens of werd de analyse verstoord door andere componenten. Hoewel er variaties voorkomen in het PAK-profiel tussen verschillende lokaties blijken enkele PAK-componenten toch een redelijk constant aandeel te hebben in het PAK-profiel. De correlatie met PAK-totaal (de totale concentratie van 22 componenten in het PAK-mengsel) is beter voor de laagmoleculaire componenten, de correlatie met de totale carcinogene potentie is beter voor de hoogmoleculaire componenten. Door middel van een sterkte-zwakke analyse kunnen vijf van de 22 beschouwde componenten als geschikt worden gekwalificeerd om te dienen als indicator voor de carcinogene potentie van PAK in de buitenlucht, zie Tabel 3.5. Benzo[a]pyreen, de huidige gidsstof voor PAK, blijkt voldoende geschikt als indicator. De beste resultaten zijn gevonden voor benzo[e]pyreen en chryseen.

Tabel 3.5 *Kwalitatieve samenvatting van de resultaten uit hoofdstuk 3*

	Nauwkeurigheid analyse-resultaten	Aandeel in PAK-profiel onafhankelijk van meetlokatie	Correlatie met PAK-totaal (22 componenten)	Correlatie met de carcinogene potentie	Sterkte-zwakke analyse
<i>Fenantreen</i>		-	+		
Antraceen		-	+	-	
<i>Fluorantheen</i>			+		
Pyreen			+		
3,6-Dimethylfenantreen	+	-	-	-	
Trifenyleen	-		-	-	
Benzo[b]fluoreen	-	-		-	
<i>Benzo[a]antraceen</i>	+		+	+	+
<i>Chryseen</i>		+	+	+	++
Benzo[e]pyreen	+	+	+	+	++
Benzo[j]fluorantheen	-	+	-	-	
Peryleen	-		-	-	
Benzo[b]fluorantheen				+	
<i>Benzo[k]fluorantheen</i>			+	+	+
<i>Benzo[a]pyreen</i>	+			+	+
Dibenzo[aj]antraceen	-	-	-	-	
Dibenzo[al]pyreen	+	++	-		
<i>Benzo[ghi]peryleen</i>	+	+	-		
Dibenzo[ah]antraceen	-	+	-	-	
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyreen</i>					
3-Methylcholantreen	-	-	-	-	
Antantreen	+				

cursief: carcinogeen of mogelijk carcinogeen

Voor deze beschouwing is gebruik gemaakt van een veilige, pessimistische, schatting van de relatieve carcinogene potentie van de componenten ten opzichte van benzo[a]pyreen (bovengrenzen van ranges in Tabel 1.1). Indien het aandeel van de andere componenten dan benzo[a]pyreen in de carcinogene potentie in werkelijkheid lager is, dan scoort benzo[a]pyreen als indicator van de carcinogene potentie gelijk of beter. De andere componenten zullen dan mogelijk slechter correleren met de carcinogene potentie.

De resultaten van dit onderzoek geven géén aanleiding om de keuze voor benzo[a]pyreen als gidsstof te herzien. Dit geldt eveneens voor de keuze van de hoogte van de grenswaarde voor benzo[a]pyreen als gidsstof voor benzo[a]pyreen (1 ng.m^{-3}) in verhouding tot de advieswaarde voor benzo[a]pyreen als individuele stof (5 ng.m^{-3}).

4. BENZO[A]PYREEN IN RELATIE TOT ANORGANISCHE GASVORMIGE LUCHTVERONTREINIGING EN ZWEVEND STOF

In dit hoofdstuk wordt de relatie tussen benzo[a]pyreen (BaP), de gidsstof voor PAK, en andere luchtverontreinigende stoffen beschouwd. In 4.1 wordt een overzicht van de meetresultaten gegeven. In 4.2 wordt op basis van gevonden correlaties aangegeven welke andere luchtverontreinigende stoffen als indicator voor PAK in aanmerking komen. Vervolgens wordt in 4.3 aan de hand van meetnetgegevens een schatting gemaakt van de jaargemiddelde concentratie BaP op de drie meetlocaties en van de te verwachten range van concentraties BaP voor stations in het meetnet. In 4.4 komt de ruimtelijke correlatie van benzo[a]pyreen aan de orde en in 4.5 wordt nader ingegaan op BaP op de verkeerslocatie en een schatting gemaakt van emissiefactoren voor verkeer. In 4.6 worden de bevindingen kort samengevat.

4.1 Concentraties benzo[a]pyreen en andere luchtverontreinigende stoffen

PAK-monsters zijn genomen op drie typen locaties, te weten in een regionale achtergrond, in een stadsachtergrond en in een drukke verkeersstraat, allen op of zeer nabij een meetpunt uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML). Het betreft de meetpunten LML-437 Westmaas (regio), LML-404 Den Haag (stad) en LML-728 Apeldoorn-Stationsstraat (straat). In de verkeersstraat zijn PAK-monsters genomen bij de gevel van de bebouwing nabij het reguliere meetpunt. De resultaten van de PAK-monsters zijn vergeleken met de resultaten van de gelijktijdig uitgevoerde reguliere metingen. **Tabel 4.1** geeft een overzicht van de daggemiddelden voor benzo[a]pyreen (BaP) en andere luchtverontreinigende stoffen als koolstofmonoxyde (CO), zwaveldioxyde (SO₂), stikstofoxyden (NO, NO₂, NO_x), zwarte rook (BS) en fijn stof (PM-10).

Per type lokatie zijn negen monsters genomen voor PAK-analyse. Opvallend is dat de gemeten concentraties benzo[a]pyreen normaal verdeeld zijn. Dit geldt zowel voor het totaal van de drie meetseries, zie **Figuur 4.1**, als voor de meetseries afzonderlijk. Doorgaans vormt een log-normaalverdeling de beste benadering voor een serie meetwaarden.

Tabel 4.1 24-uursgemiddelde concentraties van een aantal componenten gemeten in 1992 (concentraties in $\mu\text{g.m}^{-3}$, m.u.v. BaP in ng.m^{-3} en NO_x in ppb)

LML-437 Westmaas	7-2	11-2	17-2	28-2	5-3	11-3	23-3	3-4	9-4	gem	s.d.
BaP	0,63	0,31	0,23	0,44	0,42	0,01	0,05	0,04	0,26	0,27	0,21
BS	29	16	9	39	31	5	5	8	31	19	13
PM-10	49	22	17	85	59	23	16	23	55	39	24
CO	730	600	470	830	710	330	410	400	540	558	172
SO ₂	17	12	3	25	11	7	8	10	13	12	6
NO	37	32	32	31	37	2	2	4	38	24	16
NO ₂	51	37	30	55	48	15	28	43	46	39	13
NO _x	57	46	42	54	56	10	17	26	55	40	18
LML-404 Den Haag	7-2	11-2	17-2	28-2	5-3	11-3	23-3	3-4	9-4	gem	s.d.
BaP	0,24	0,56	0,42	0,47	0,62	0,06	0,06	0,06	0,28	0,31	0,22
BS	-	-	-	36	39	6	11	8	27	21	15
PM-10	45	34	21	90	70	31	20	20	56	43	25
CO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₂	23	15	4	35	19	9	9	4	11	14	10
NO	18	51	17	42	70	1	4	4	21	25	24
NO ₂	57	52	43	71	74	26	25	27	53	48	19
NO _x	45	69	37	72	96	15	17	18	45	46	28
LML-728 Apeldoorn	7-2	11-2	17-2	20-2	27-2	28-2	5-3	11-3	23-3	gem	s.d.
BaP	1,15	0,92	0,98	1,12	1,71	0,57	1,01	0,06	0,65	0,91	0,46
BS	39	34	-	-	-	-	34	11	29	29	11
PM-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	1510	1280	1130	1090	1570	1730	1160	770	1620	1318	311
SO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO	123	84	71	66	100	124	62	23	86	82	32
NO ₂	61	45	35	51	70	75	63	36	55	55	14
NO _x	133	92	76	81	119	141	84	38	99	96	32

4.2 Correlaties tussen luchtverontreinigende stoffen en benzo[a]pyreen

Onderzocht is of tussen de 24-uursgemiddelde concentraties van de andere luchtverontreinigende stoffen en de PAK-indicator benzo[a]pyreen een correlatie bestaat,

zie **Tabel 4.2**. In de tabel zijn tevens kolommen opgenomen met de som van concentraties zwarte rook en CO (BS+CO) en van zwarte rook en de stikstofoxyden (BS+NO, BS+NO₂ en BS+NO_x). Hierbij is het bereik van CO aangepast aan dat van zwarte rook. Ter vergelijking is ook gekeken naar de correlaties met PAK-totaal (som van 22 componenten) en de carcinogene potentie van het PAK-mengsel.

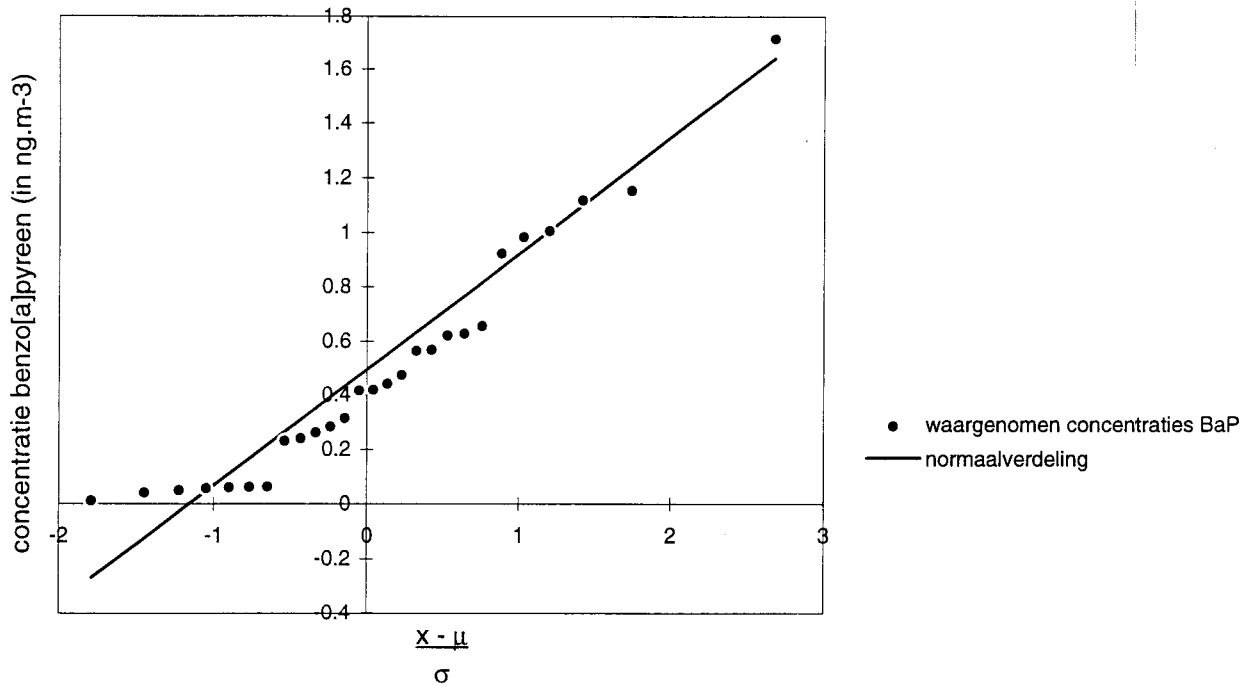
Tabel 4.2 *Correlaties r tussen anorganische luchtverontreinigende stoffen en benzo[a]pyreen, chryseen, de PAK-totaal en de carcinogene potentie van het PAK-mengsel op lokaties Westmaas (regionale achtergrond, n=9), Den Haag (stadsachtergrond, n=6) en Apeldoorn (verkeersstraat, n=5)*

BaP	BS	PM-10	CO	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	BS+CO ¹	BS+NO	BS+NO ₂	BS+NO _x
Westmaas	0,82	0,67	0,92	0,64	0,84	0,76	0,89	0,85	0,88	0,82	0,88
Den Haag	0,98	0,90	-	0,75	0,99	0,98	0,99	-	0,99	0,98	0,99
Apeldoorn	0,99	-	0,67	-	0,83	0,82	0,87	0,92	0,89	0,95	0,91
alle metingen	0,82	0,76	0,85	0,68	0,92	0,73	0,93	0,90	0,94	0,79	0,93
PAK-totaal	BS	PM-10	CO	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	BS+CO	BS+NO	BS+NO ₂	BS+NO _x
Westmaas	0,86	0,72	0,94	0,80	0,78	0,81	0,86	0,89	0,86	0,87	0,89
Den Haag	0,94	0,83	-	0,69	0,99	0,95	0,99	-	0,99	0,95	0,99
Apeldoorn	0,81	-	0,64	-	0,52	0,82	0,60	0,80	0,60	0,86	0,67
alle metingen	0,78	0,78	0,92	0,74	0,86	0,77	0,89	0,86	0,88	0,80	0,89
carcinogene potentie	BS	PM-10	CO	SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	BS+CO	BS+NO	BS+NO ₂	BS+NO _x
Westmaas	0,84	0,73	0,96	0,79	0,77	0,80	0,85	0,88	0,85	0,85	0,87
Den Haag	0,95	0,88	-	0,80	0,98	0,96	0,98	-	0,98	0,96	0,98
Apeldoorn	0,92	-	0,58	-	0,65	0,90	0,73	0,85	0,73	0,96	0,79
alle metingen	0,81	0,81	0,88	0,80	0,88	0,77	0,90	0,88	0,90	0,81	0,91

¹ het bereik van CO-concentratie is aangepast aan die van zwarte rook: concentratie BS + concentratie CO / 50 - niet gemeten

Bij de interpretatie en onderlinge vergelijking van de correlatie coëfficiënt moet rekening worden gehouden met het aantal waarnemingen. Het blijkt dat zowel in regionale als in stadsachtergrond de correlaties met benzo[a]pyreen goed zijn met een significantie niveau van 5% (voor regionale bij $r > 0,67$, resp. voor stadsachtergrond bij $r > 0,81$) met uitzondering van SO₂. In de drukke verkeersstraat is de correlatie alleen goed met significantie niveau van 5% (bij $r > 0,88$) voor zwarte rook, voor NO_x en voor zwarte rook gecombineerd met CO, NO, NO₂ of NO_x. Voor het totaal van de drie lokaties hebben de combinaties mogelijk zelfs een betere correlatie. De vraag is of een kleine winst in significantie opweegt tegen de nadelen van de noodzaak om beide componenten te meten. De stoffen PM-10 en SO₂ zijn niet gemeten op de verkeerslokatie.

Hoge concentraties en normoverschrijdingen kunnen worden verwacht in drukke verkeersstraten. Uit de waarnemingen blijkt dat in de drukke verkeersstraat de correlatie voor zwarte rook het beste is, terwijl deze component over de hele linie goed scoort. Geconcludeerd kan worden dat zwarte rook de beste keus is als algemeen toepasbare indicator voor BaP. De beste tweede keus is NO_x .



Figuur 4.1 Verdeling van concentraties benzo[a]pyreen gemeten in Westmaas, Den Haag en Apeldoorn

Uit de meetwaarden voor benzo[a]pyreen en andere luchtverontreinigende stoffen kunnen de regressiecoëfficiënten worden geschat. De berekende waarden voor de coëfficiënten zijn voor de drie lokaties afzonderlijk en gezamenlijk weergegeven in **Tabel 4.3**. De regressielijnen voor de regionale achtergrond en de stadsachtergrond vertonen per stof een goede overeenkomst, de regressielijn voor de verkeerssituatie wijkt in het algemeen af, met name voor zwarte rook en NO_2 . Vooralsnog lijkt het erop dat in drukke verkeerssituaties ten opzichte van zwarte rook en NO_2 relatief meer benzo[a]pyreen voorkomt. Gezien het beperkte onderzoek is de rol van artefacten niet uit te sluiten. Zo kan ook een oorzaak zijn dat in Apeldoorn (verkeersstraat) de PAK monsters niet zijn genomen op het meetnetstation maar vanuit een nabij gelegen pand. Mogelijk hebben luchtcirculaties op micro-niveau, ten gevolge van de bebouwing, de PAK-niveaus (systematisch) beïnvloed (verhoogd). Het effect wordt echter niet bij alle componenten even sterk waargenomen. Een andere verklaring kan worden gezocht in de deeltjesgrootteverdeling van het door verkeer geëmitteerd aërosol. Dicht bij de bron bestaat het mengsel nog uit zeer fijne deeltjes. Op grotere afstand tot de weg (ordegrootte tientallen tot honderden meters) treedt door coagulatie (samenvloeiën) en agglomeratie (vlokvorming) een verschuiving op in de deeltjesgrootteverdeling (7, 8). Om de afwijkende regressielijn voor de verkeerslokatie te

kunnen verklaren zou de zwarte rook methode dicht bij een straat relatief te weinig licht absorberen. Dit is echter in tegenspraak met de theorie dat bij vers diesel-aërosol een hogere absorptie optreedt dan bij verouderd aërosol, zie (7).

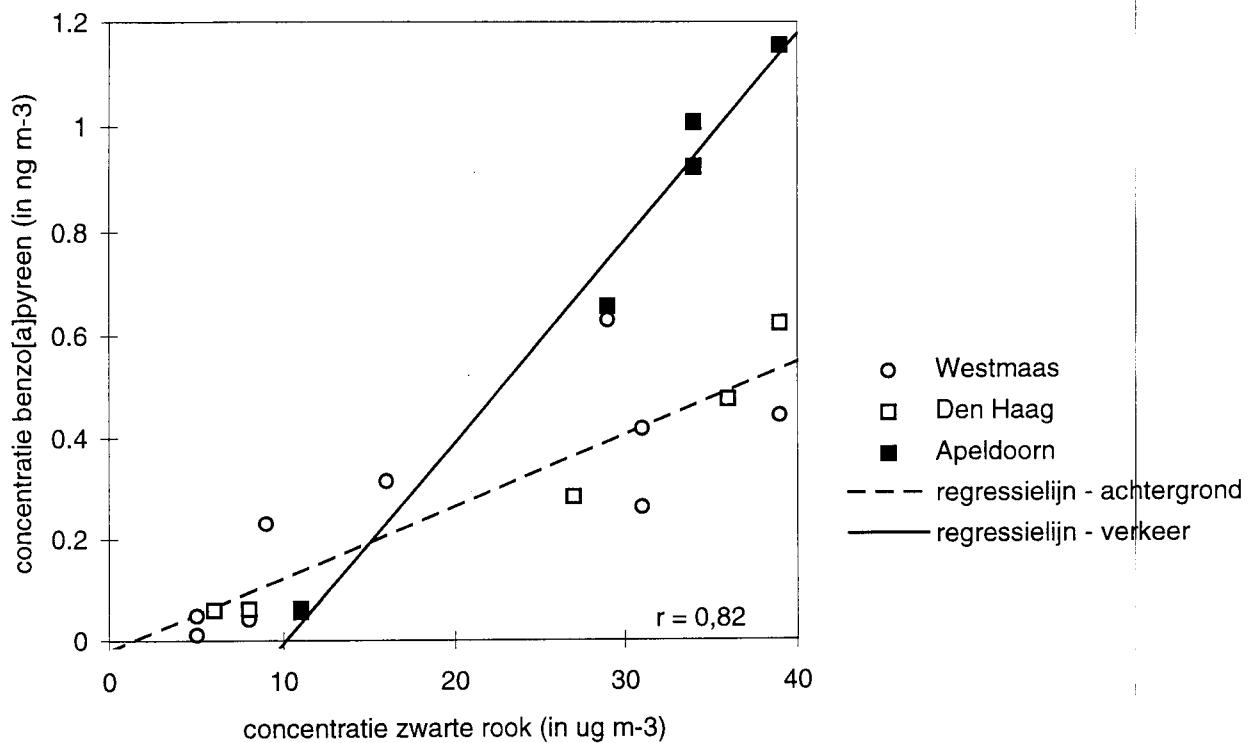
Tabel 4.3 Regressie coëfficiënten voor de relatie tussen BaP en andere gemeten luchtverontreinigende stoffen

	Westmaas		Den Haag		Achtergrond		Apeldoorn		Alle metingen	
	y = ax + b		y ax + b				y = ax + b		y = ax + b	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)	(x 10 ⁻⁶)
BS	12,9	17,7	16,1	-81,5	14,2	-20,7	39,4	-400,0	21,7	-97,2
PM-10	5,8	39,9	5,2	85,6	5,5	60,7	-	-	5,5	60,7
CO	1,1	-359,3	-	-	1,1	-359,3	0,87	-341,1	0,8	-162,5
SO ₂	21,3	14,6	10,6	156,1	13,8	107,3	-	-	13,8	107,3
NO	11,0	3,5	8,6	89,9	9,4	55,9	6,6	364,6	9,6	75,6
NO ₂	12,3	-215,9	10,3	-216,2	10,3	-160,8	31,1	-858,8	15,5	-303,5
NO _x	10,1	-141,7	7,1	-50,6	8,1	-61,2	11,0	-224,7	9,6	-127,0
BS+CO ¹	10,8	-63,4	-	-	10,8	-63,4	24,2	-568,1	17,1	-228,0
BS+NO	6,7	-22,1	5,8	-1,6	6,2	-7,2	8,2	-106,8	7,4	-48,7
BS+NO ₂	6,7	-130,6	6,3	-165,4	6,4	-130,7	19,4	-823,4	9,6	-253,1
BS+NO _x	6,0	-94,2	5,0	-64,5	5,4	-68,0	8,9	-302,0	7,1	-152,7

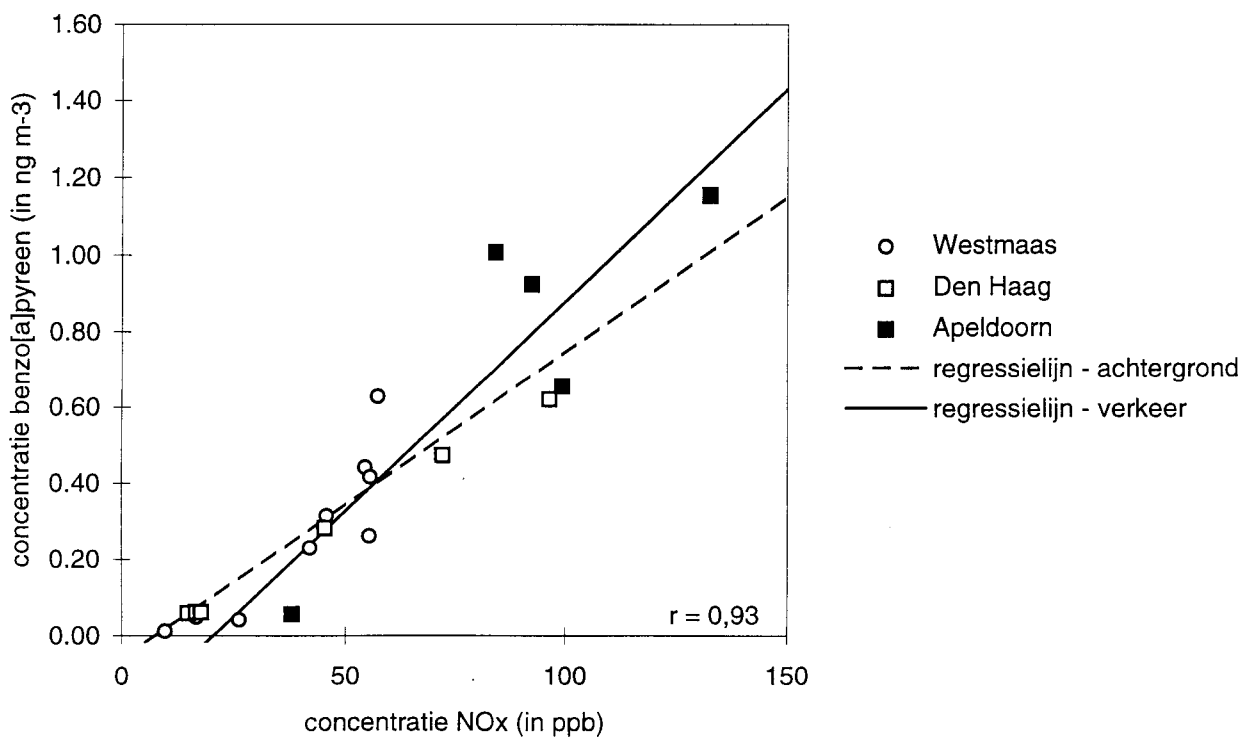
¹ het bereik van CO-concentratie is aangepast aan die van zwarte rook: concentratie BS + concentratie CO / 50

Voor achtergrondlocaties met lage concentraties zal de regressielijn bepaald uit resultaten van de drie lokaties samen een goede indicatie geven, voor verkeersstraten gaat de voorkeur uit naar gebruik van de regressielijn welke in een verkeersstraat is bepaald.

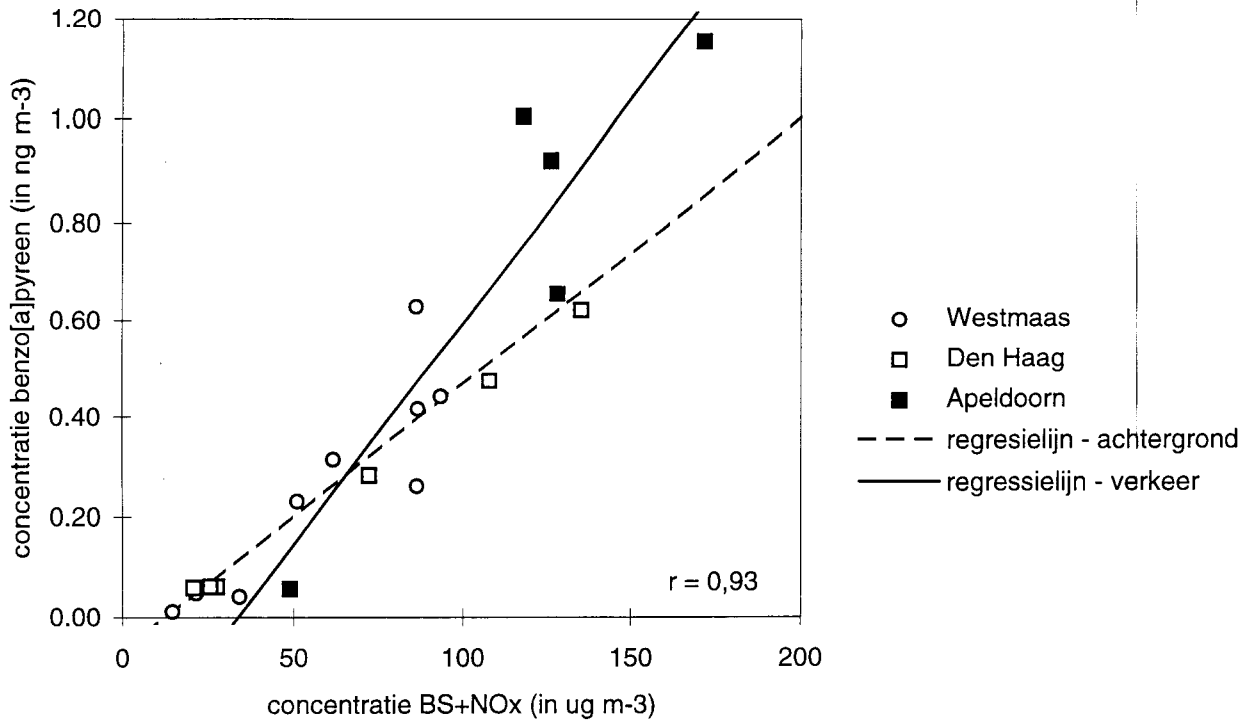
In **Figuur 4.2** is het correlatiediagram weergegeven voor zwarte rook en benzo[a]pyreen, in **Figuur 4.3** idem voor NO_x en in **Figuur 4.4** voor zwarte rook plus NO_x (BS+NO_x). Ter vergelijking is in **Figuur 4.5** het correlatiediagram afgebeeld voor PM-10 en BaP. De correlatiediagrammen voor NO of NO₂, en voor zwarte rook plus NO of NO₂ zijn vergelijkbaar met die van NO_x en zwarte rook plus NO_x.



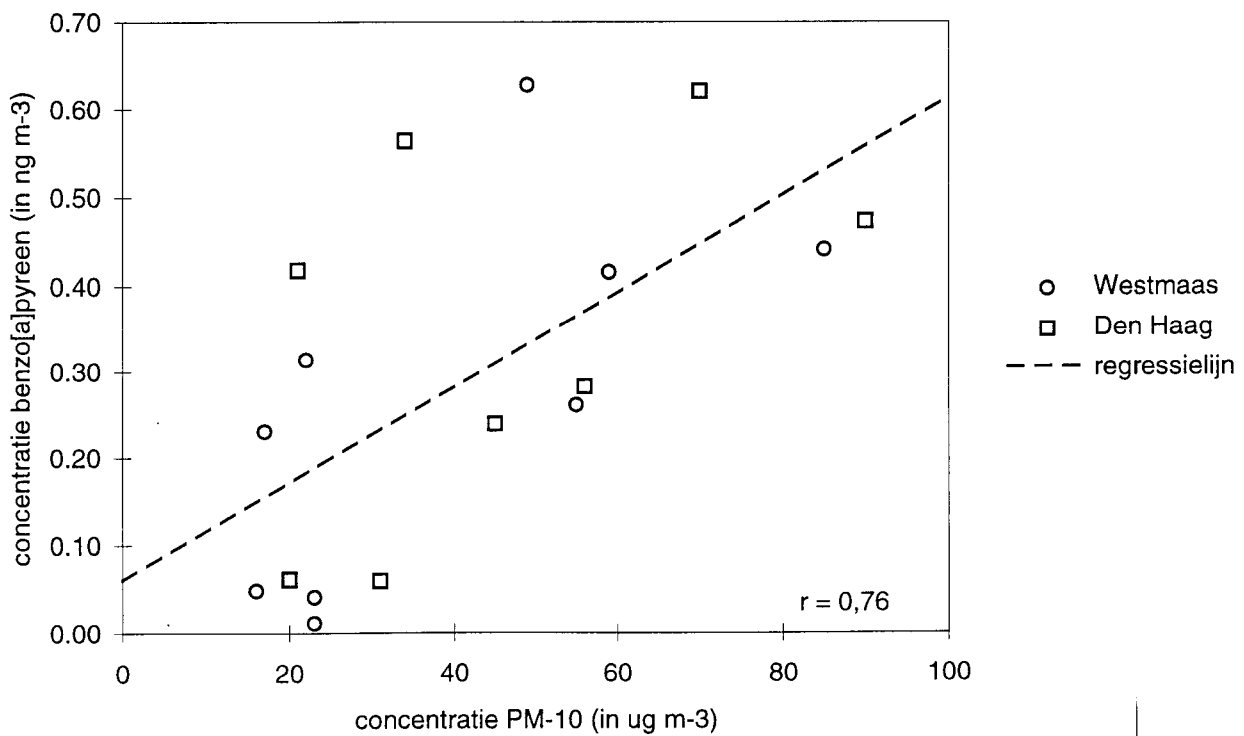
Figuur 4.2 Correlatiediagram zwarte rook en benzo[a]pyreen



Figuur 4.3 Correlatiediagram NO_x en benzo[a]pyreen



Figuur 4.4 Correlatiediagram zwarte rook plus NO_x en benzo[a]pyreen



Figuur 4.5 Correlatiediagram PM-10 en benzo[a]pyreen

4.3 Schatting jaargemiddelde concentraties benzo[a]pyreen

Een schatting van de jaargemiddelde concentratie benzo[a]pyreen kan worden gemaakt met behulp van de in de vorige paragraaf afgeleide regressiecoëfficiënten voor BaP en een andere luchtverontreinigende stof plus de jaargemiddelde concentratie van die andere stof. Een geheel andere methode om een schatting te maken van de jaargemiddelde concentratie BaP maakt gebruik van de verhouding tussen de gemiddelde concentraties BaP en een andere component tijdens de meetdagen en de jaargemiddelde concentratie van de andere component welke standaard op het meetpunt wordt gemeten. Met behulp van deze factor wordt de gemiddelde concentratie BaP tijdens de 9 meetdagen geëxtrapoleerd naar een jaargemiddelde waarde. **Tabel 4.4** geeft een overzicht van resultaten van beide methoden. De tabel illustreert de verschillen die optreden bij de verschillende methoden van schatten. Een factor die aan de gevonden verschillen bijdraagt zal onder meer zijn dat de concentraties uit de steekproef (in winterseizoen) niet voor alle stoffen in gelijke verhouding tot het jaargemiddelde staan. Op basis van de goede correlatie voor zwarte rook met BaP gaat de voorkeur uit naar een schatting aan de hand van zwarte rook.

Een schatting van de te verwachten concentraties benzo[a]pyreen in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit is eveneens te maken. Met behulp van zwarte rook en NO_x concentraties gemeten in 1992 op de drie type lokaties en de regressielijnen wordt de volgende te verwachten jaargemiddelde concentraties benzo[a]pyreen berekend: op regionale achtergrondstations 0,1 tot 0,25 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, op stadstations circa 0,2 tot 0,4 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ en op straatstations 0,4 tot 2 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Deze indicatieve ranges stemmen overeen met jaargemiddelde concentraties BaP (0,2 tot 0,8 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) waargenomen in de provincie Noord-Holland en Rotterdam (9). Geconcludeerd kan worden dat in regionale en stadsachtergrondsituaties de norm van 1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ voor BaP niet op grote schaal zal worden overschreden. Als aandachtspunt kan hier opgemerkt worden dat in wijken waar veelvuldig open haarden worden gestookt, lokaal de concentraties BaP door "neerslaande" pluimen verhoogd kunnen zijn, zie ook (10). In een aantal drukke verkeersstraten treedt overschrijding van de norm op.

Tabel 4.4 Schattingen jaargemiddelde concentratie benzo[a]pyreen (in $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

Jaargemiddelde concentratie BaP op de meetpunten, afgeleid uit de regressie tussen BaP en een andere component en het jaargemiddelde voor die andere stof jaargemiddelde (BaP) = a·jaargemiddelde(component) + b			
	Westmaas	Den Haag	Apeldoorn
zwarte rook	0,16	-	0,55
PM-10	0,23	0,25	-
CO	0,18	-	0,64
SO ₂	0,26	0,30	-
NO	0,22	0,29	0,62
NO ₂	0,20	0,39	0,48
NO _x	0,18	0,29	0,57
BS+CO ¹	0,12	-	0,53
BS+NO	0,15	-	0,56
BS+NO ₂	0,14	-	0,48
BS+NO _x	0,13	-	0,53

Jaargemiddelde concentratie BaP op het meetpunt Apeldoorn, afgeleid uit de verhouding tussen BaP en een andere component gemeten tijdens meetcampagne, en het jaargemiddelde voor die andere stof jaargemiddelde(BaP) = jaargemiddelde(component) · gemiddelde(BaP)/gemiddelde(component)			
	Westmaas	Den Haag	Apeldoorn
zwarte rook	0,17	-	0,74
PM-10	0,21	0,22	-
CO	0,20	-	0,70
SO ₂	0,25	0,26	-
NO	0,17	0,23	0,63
NO ₂	0,20	0,22	0,72
NO _x	0,18	0,24	0,34

¹ het bereik van CO-concentratie is aangepast aan die van zwarte rook: concentratie BS + concentratie CO / 50

4.4 Ruimtelijke representativiteit in stadsachtergrond

In Den Haag zijn op de 9 meetdagen gelijktijdig monsters getrokken op het LML-meetpunt en op de meetwagen welke op elke dag op een andere lokatie in de stad, binnen een straal van 2 km, was gestationeerd. De monsternameduur van elk paar monsters varieerde van vijf tot zeven uur. In de meetresultaten, zie **Tabel 4.5**, is tussen het station en de meetwagen een correlatie van $r = 0,90$ gevonden. Ondanks de korte monsternameduur en het buiten beschouwing laten van de invloed van de windrichting is sprake van een goede ruimtelijke correlatie. De gemiddelden van de meetwagen en station 404 wijken echter ca 25% af en afgevraagd kan worden of de concentratie BaP op station 404 representatief is voor de stadsachtergrond. Uit de statistische analyse blijkt dat de afwijking van ca 25%

niet significant is. Er is dus geen reden om aan te nemen dat het meetpunt 404 niet representatief is.

Tabel 4.5 Meetwaarden van BaP op LML-404 en in meetwagen, overdag gemeten

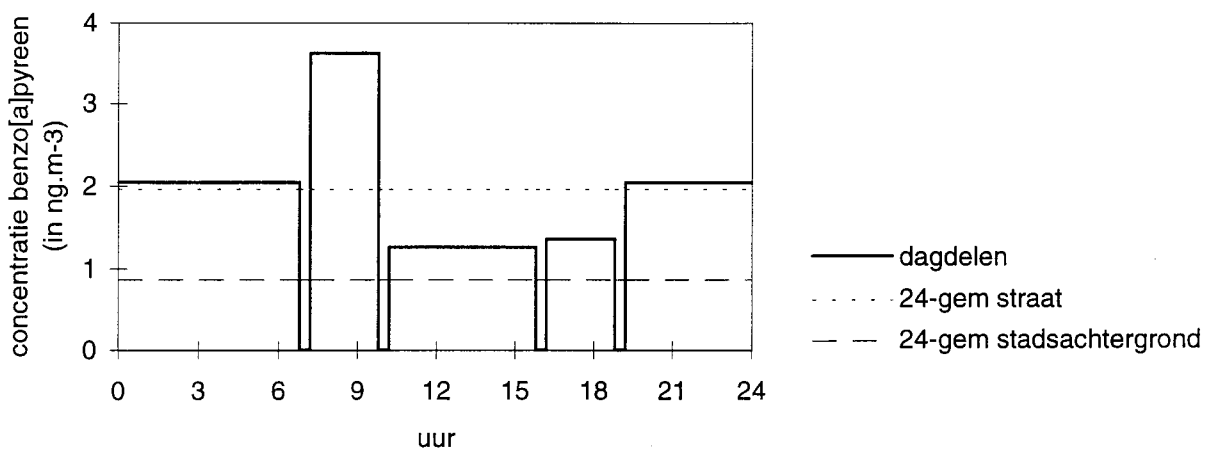
datum	tijd	LML-404	meetwagen	verschil
7-2	11-16 h	0,13	0,16	0,03
11-2	10-16 h	0,46	0,58	0,11
17-2	11-17 h	0,58	0,87	0,29
28-2	9-16 h	0,65	0,95	0,30
5-3	10-17 h	0,57	0,47	-0,09
11-3	10-17 h	0,07	0,17	0,09
23-3	10-17 h	0,15	0,07	-0,08
3-4	10-16 h	0,11	0,24	0,13
9-4	10-17 h	0,26	0,52	0,26
gem.		0,33	0,45	0,11
s.d.		0,23	0,32	0,15
correlatie r		0,90		
a		1,23		
b		0,04		
s		0,148		
s _a		0,225		
s _b		0,093		
t _{v=7,97,5}		2,365		

4.5 Benzo[a]pyreen in straten met druk verkeer

In Apeldoorn zijn in de Stationstraat gedurende twee dagen (20 en 27 februari) verscheidene monsters, gespreid over het etmaal, genomen. Op een tijdelijk ingericht meetpunt nabij het LML-station 728 werd een monster 's nachts (0-7 plus 19-24 h) en een monster overdag (7-19 h) getrokken. Met de meetwagen werd ter plaatse van de trottoirband drie monsters in de dagperiode genomen (7-10 h, 10-16 h en 16-19 h). Met de verhouding tussen dagwaarden gemeten bij de trottoirband en bij de gevel, is de nachtwaarde gemeten bij de gevel geëxtrapoleerd naar de rand van de stoep. Op deze wijze is een dagverloop voor de rand van het trottoir bepaald. In **Figuur 4.6** is het gemiddelde dagverloop van twee meetdagen weergegeven. Uit het dagverloop blijkt dat gedurende de ochtendspits de concentratie aanmerkelijk toeneemt en vervolgens daalt. De rest van de dag blijft de concentratie relatief laag, maar is wel hoger dan de gemiddelde stadsachtergrondconcentratie. De toename moet waarschijnlijk aan verkeersemisies worden toegeschreven, de afname aan minder hoge emissies buiten de spits gecombineerd met een betere verdunning overdag (een hogere menglaag en een hogere windsnelheid). 's Nachts

ligt de concentratie iets boven het gemiddelde.

Met behulp van de resultaten van de waarnemingen en CAR-berekeningen voor de Stationstraat in Apeldoorn kan een schatting gemaakt worden van de emissiefactor benzo[a]pyreen voor verkeer. Gebruik is gemaakt van de 2 meetdagen met uitgebreide metingen. Op die dagen zijn ook achtergrondconcentraties PAK (in Apeldoorn Noord) gemeten. CAR-berekeningen zijn uitgevoerd met CAR-7.0 en parameters $N=16000$ motorvoertuigen per etmaal, 10% vrachtverkeer, straattypen 3A, snelheid 22 km/h, regiofactor 1,32, bomfactor 1,00, afstand tot wegas 10 m. In **Tabel 4.6** zijn gemeten en berekende concentraties voor NO_x (uitgedrukt in $\mu\text{g NO}_2$ per m^3) en CO voor het meetstation LML-728 weergegeven.



Figuur 4.6 Dagverloop van benzo[a]pyreen, gemeten op twee dagen in een drukke verkeersstraat

Tabel 4.6 Concentraties en verkeersbijdragen NO_x (in $\mu\text{gNO}_2.\text{m}^{-3}$, CO (in $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) en BaP (in $\text{ng}.\text{m}^{-3}$) in Apeldoorn Stationstraat, gebruikte achtergrondmeetpunten LML-722 voor NO_x en CO en Apeldoorn-Noord voor BaP

		NO_x	CO	BaP
jaargemiddelde	straat	245	1010	-
concentratie	achtergrond	60	380	-
1992	verkeersbijdrage	185	630	-
gemiddelde concentratie van 2 meetdagen	straat	354	1330	1,42
	achtergrond	62	645	0,87
	verkeersbijdrage	292	685	0,55
CAR-7.0	verkeersemissie E_s	462	1732	
	verkeersbijdrage	292	498	

- is niet gemeten

Tabel 4.7 Emissiefactoren (in $\mu\text{g km}^{-1}$) voor PAK componenten, geschat voor verkeer binnen de bebouwde kom en 10% vrachtverkeer

<i>Fenantreen</i>	177	Benzo[b]fluorantheen	7,7
Antraceen	41	<i>Benzo[k]fluorantheen</i>	3,6
<i>Fluorantheen</i>	92	<i>Benzo[a]pyreen</i>	6,7
Pyreen	103	Dibenzo[al]pyreen	4,4
3,6-Dimethylfenantreen	7,7	<i>Benzo[ghi]peryleen</i>	14
<i>Benzo[a]antraceen</i>	8,3	Dibenzo[ah]antraceen	6,2
<i>Chryseen</i>	23	<i>Indeno[1,2,3-cd]pyreen</i>	6,5
Benzo[e]pyreen	8,1	Antantreen	2,0

cursief: carcinogeen of mogelijk carcinogeen

De verhouding tussen verkeersemisies BaP en NO_x is gelijk aan de verhouding tussen de toename van de concentraties BaP en NO_x . Dit betekent dat de gemiddelde emissiefactor per motorvoertuig voor BaP, $E_{\text{mvt}}(\text{BaP})$, kan worden berekend uit de emissiefactor voor NO_x , $E_{\text{mvt}}(\text{NO}_x)$, en de gemeten verkeersbijdragen voor BaP en NO_x . Daarbij wordt $E_{\text{mvt}}(\text{NO}_x)$ bepaald met de emissiefactoren uit het CAR-model en de veronderstelling dat het aandeel vrachtverkeer in deze straat 10% is. Het zelfde geldt voor CO. Resultaten verkregen met behulp van NO_x en van CO leiden tot een emissiefactor voor BaP van gemiddeld 9 ng km^{-1} (zonder onderscheid tussen personenauto's en zwaar verkeer). Het verschil tussen de resultaten van de NO_x - en CO-benadering bedraagt 15% ten opzichte van het gemiddelde. De gevonden emissiefactor voor BaP is een factor 3 hoger dan door de Emissieregistratie wordt aangegeven voor verkeer binnen de bebouwde kom (11). Daarbij kan van invloed zijn dat de metingen in het winterseizoen zijn uitgevoerd. In **Tabel 4.7** zijn de geschatte emissiefactoren van benzo[a]pyreen en andere PAK weergegeven. Ook voor de andere PAK zijn de geschatte emissiefactoren in een aantal gevallen hoger, circa een factor 2 tot 5 hoger, dan in (11). In de Stationstraat rijdt relatief veel zwaar verkeer (autobussen). Een mogelijke verklaring voor de gevonden verschillen kan zijn dat de emissiefactoren voor zwaar verkeer in (11) (veel) te laag zijn. Zo wordt bijvoorbeeld voor BaP een emissiefactor voor zwaar verkeer van nul aangegeven.

4.6 Resumé en conclusie

De resultaten van deze meetcampagne wijzen erop dat zwarte rook en NO_x een goede correlatie hebben met benzo[a]pyreen, zowel in achtergrondlocaties (niet nabij bronnen gelegen) als in drukke verkeersstraten. De correlatie zijn voor zwarte rook beter dan voor NO_x . Op grond hiervan komen zwarte rook en NO_x in aanmerking als alternatieve indicator

van PAK, waarbij zwarte rook de voorkeur heeft.

De relatie tussen BaP en zwarte rook komt goed overeen voor regionale en stadsachtergrondlocaties. Voor locaties nabij verkeerswegen wijken de regressiecoëfficiënten af. Het zelfde geldt voor NO_x . Voor een schatting van de concentratie benzo[a]pyreen kan daarom het beste gebruik worden gemaakt van twee regressielijnen, een voor achtergrondlocaties met coëfficiënten bepaald met meetresultaten op regionale en stadsachtergrond locaties, en een voor verkeersstraten met coëfficiënten bepaald met meetresultaten van drukke verkeersstraten.

Aanbevolen wordt om bij invoering van het gebruik van een indicator-stof eerst een voor het jaargemiddelde representatieve steekproef te houden om de relatie tussen BaP en de indicator-stof vast te stellen.

Met de gegevens uit dit onderzoek wordt geschat dat de concentraties benzo[a]pyreen in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit op regionale en stadsachtergrondstations onder de $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ en op de straatstations tussen $0,4 - 2 \text{ ng.m}^{-3}$ liggen.

In straten komen overschrijdingen voor van de norm van 1 ng.m^{-3} voor benzo[a]pyreen. Vermoedelijk treedt overschrijding met name op in een- of tweezijdig bebouwde straten met veel en regelmatig stagnerend verkeer.

Het is aan te bevelen bij toekomstig gebruik van het LML-meetpunt in Den Haag de representativiteit voor PAK in de stadsachtergrond nader te onderzoeken.

De emissiefactoren PAK voor verkeer binnen de bebouwde kom, bepaald op basis van de metingen, is voor benzo[a]pyreen circa een factor drie hoger dan in (11). Ook voor enkele andere componenten werd een hogere emissiefactor gevonden (factor twee tot vijf).

5. CONCLUSIES

De belangrijkste conclusies uit dit onderzoek naar luchtverontreiniging op drie typen lokaties, regionale achtergrond (Westmaas), stadsachtergrond (Den Haag, De Constant Rebequestraat) en drukke verkeersstraat (Apeldoorn, Stationstraat), luiden als volgt:

1. Van de 22 onderzochte componenten zijn benzo[e]pyreen, chryseen en benzo[a]antracene het meest geschikt als indicator voor PAK, de componenten benzo[b]fluorantheen, benzo[k]fluorantheen en benzo[a]pyreen zijn eveneens geschikt als indicator.
2. Benzo[a]pyreen dient momenteel als gidsstof voor PAK. Dit onderzoek geeft geen aanleiding om deze keuze te herzien.
3. De hoogte van de grenswaarde voor benzo[a]pyreen als gidsstof voor benzo[a]pyreen (1 ng m^{-3}) in verhouding tot de advieswaarde voor benzo[a]pyreen als individuele stof (5 ng m^{-3}) stemt overeen met de resultaten van dit onderzoek.
4. De gemiddelde concentraties van zwarte rook en NO_x correleren goed met benzo[a]pyreen, zowel in regionale en stadsachtergrond als in een drukke verkeersstraat. Zwarte rook heeft een betere correlatie dan NO_x . Zowel voor zwarte rook als NO_x geldt dat de relatie met benzo[a]pyreen voor de regionale en stadsachtergrond lokaties goed overeenkomen. Voor de lokatie nabij de drukke verkeersweg gelden afwijkende regressiecoëfficiënten. Zowel de concentratie zwevend stof gemeten volgens de zwarte rook methode als de concentratie NO_x komen in aanmerking als alternatieve indicator voor de concentratie benzo[a]pyreen, waarbij zwarte rook de voorkeur heeft vanwege de betere correlatie.
5. Op basis van de gegevens uit dit onderzoek wordt geschat dat de te verwachten jaargemiddelde concentraties benzo[a]pyreen in het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit op regionale en stadsachtergrondstations onder $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ en op straatstations tussen $0,4 - 1,8 \text{ ng.m}^{-3}$ liggen. Overschrijding van de norm van 1 ng.m^{-3} voor benzo[a]pyreen komt in Nederland voor langs een aantal drukke verkeersstraten.
6. De resultaten van dit onderzoek wijzen op een emissiefactor voor benzo[a]pyreen op wegen binnen de bebouwde kom die een factor drie hoger is dan de Emissie Registratie vermeld (11).

REFERENTIES

- 1 Ministerie van VROM, Basisdocument Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (en advies Gezondheidsraad), 's-Gravenhage: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Publicatiereeks Milieubeheer nr 8, maart 1989
- 2 Gezondheidsraad, Beraadsgroep Toxicologie en ecologie van de Gezondheidsraad, Polycyclische aromatische koolwaterstoffen, toetsing van een basisdocument, advies uitgebracht aan de Minister en Staatssecretaris van Welzijn, Volksgezondheid en Cultuur en de Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Den Haag: advies No 1990/23, 7 december 1990
- 3 Milieuprogramma 1992-1995, Den Haag: Tweede Kamer, vergaderjaar 1991-1992, 22 302, nrs. 1-2
- 4 Anker I.M. van den, K. van Velze, Fijn stof concentratie in Den Haag tijdens meetcampagne 1992, Bilthoven: RIVM rapport 723301004, november 1996
- 5 Hollander J.C.Th., PAK en fijn-stof concentraties in steden: Resultaten van PAK-metingen winter 91/92, Delft: IMW-TNO rapport no IMW-R 94/013, januari 1994
- 6 Wortham H., G. Mouvier en Masclet P., Étude de conditions de formation des nitro-HAP dans l'atmosphère parisienne durant une période fortement polluée. Pollution Atmosphérique, Juillet-Septembre 1992, 28
- 7 Hoekstra B.W., Oriënterend onderzoek naar de relatie tussen fijn stof, roet en PAK in de buitenlucht, Bilthoven: RIVM rapport nr 722601001, november 1993
- 8 Leensen M.W.B.M., Relaties tussen verschillende indicatieve meetmethoden voor de koolstofhoudende fractie van fijn stof in de buitenlucht, een oriënterend onderzoek, Bilthoven: RIVM rapport nr 722601002, augustus 1996
- 9 Luchtkwaliteit Jaaroverzicht 1993, Bilthoven: RIVM rapport nr. 722101014, december 1994
- 10 Hollander J.C.Th., Invloed van allesbranders en open haarden op PAK en fijn-stofconcentraties in steden, Delft: IMW-TNO rapport no IMW-R 93/217, 1993

- 11 Ministerie van VROM, Emissiefactoren Vluchtige organische stoffen uit verbrandingsmotoren, 's-Gravenhage: Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, Publicatiereeks Emissieregistratie rapport nr 10, april 1993