



Pilot bronbepaling metalen in PM₁₀ te Bosweg – Wijk aan Zee

In opdracht van:

Omgevingsdienst Noordzeekanaalgebied
T. La Brijn
Adviseur Milieu
Postbus 209, 1500 EE Zaandam

Amsterdam, januari 2024

Auteur: D. de Jonge en J. Meijdam
GGD Amsterdam
LO team Luchtkwaliteit
Postbus 2200
1000 CE AMSTERDAM

Auteur
Projectnr.

D. de Jonge
19-1204

DJ 25/1/24

Blz 17 Incl 4 bijlagen

doc 23-1140

Beoordeeld
Goedgekeurd

H. Helminck 25/01/2024
Sud baan 25/01/21

Aan de totstandkoming van deze rapportage werkten mee:

Jennes Meijdam (Onderhoud Horiba metingen, eerste data analyses)

Peter Koopman (Onderhoud en uitvoering referentiemethode PM)

Dave de Jonge (projectleiding en rapportage)

© GGD, Amsterdam, Nederland. Alle rechten voorbehouden.

GGD Amsterdam en/of de met haar gelieerde maatschappijen zijn niet aansprakelijk voor enige directe indirecte, toekomstige of gevolgschade ontstaan door of bij het gebruik van de informatie of gegevens uit dit document, of door de onmogelijkheid die informatie of gegevens te gebruiken. De inhoud van dit rapport mag aan derden niet anders dan als één geheel worden ontsloten, voorzien van bovengenoemde aanduidingen met betrekking tot auteursrechten en aansprakelijkheid.

Inhoud

Samenvatting	4
1 Inleiding	5
1.1 Doel van het onderzoek	5
1.2 Automatische metalen monitor Horiba PX 375	5
2 Meetlocaties en -methoden	6
2.1 Meetlocatie	6
2.2 Meetmethode filteranalyse	6
2.3 Meetmethode automatische metalen monitor	7
3 Resultaten	8
3.1 Datacapture en werking Horiba monitor	8
3.2 Overeenkomsten concentraties zware metalen	9
3.3 Pollutierozen	10
Bijlage 1: Details metalenanalyse	11
Bijlage 2: Foto's Horiba monitor	12
Bijlage 3: Grafieken	14
Bijlage 4: Pollutierozen	16

Samenvatting

Dit rapport beschrijft de resultaten van een pilot die is gehouden om stof gebonden metalen in de PM₁₀ fractie voor bronbepaling snel te kunnen meten. Achterliggende gedachte hierbij is dat een kort bemonsteringsinterval van bijvoorbeeld een uur, nauwkeuriger kan worden gekoppeld aan de heersende windrichting van dat uur. Een groot voordeel in vergelijking met de huidige filtermethode waarbij hooguit daggemiddelde concentraties worden bepaald. Immers een "daggemiddelde windrichting" is soms lastig te bepalen en te interpreteren.

Gedurende 7 maanden zijn met een automatische monitor (Horiba PX 375) stof gebonden metalen gemeten op het luchtmeetstation Bosweg te Wijk aan Zee. Tegelijkertijd zijn de concentraties metalen gemeten met de filtermethode zoals die al vele jaren in gebruik is.

De automatische metalen monitor maakt het dus mogelijk om uurgemiddelden te bepalen (voordeel voor bronbepalingen). Daarbij meet deze monitor automatisch (minder arbeid) en produceert de monitor uurgemiddelde meetresultaten die binnen enkele uren na monsterneming "on-line" beschikbaar zijn. De traditionele methode, namelijk monsterneming gedurende 24 uur op één filter en laboratorium analyse van metaalgehalten achteraf, heeft een doorlooptijd van enkele maanden en bovendien is de resolutie hooguit een daggemiddelde, waardoor bronbepalingen aanzienlijk minder nauwkeurig zijn.

De meetresultaten van de automatische monitor zijn telkens op daggemiddelde basis vergeleken met de klassieke filtermethode voor het meten van stofgebonden (PM₁₀) metaalconcentraties. Concentraties van 14 verschillende metalen konden nader worden beschouwd.

Uit de pilot blijkt de Horiba PX 375 een goede en functioneel betrouwbare monitor. Er zijn over de testperiode geen storingen opgetreden.

Echter, de meetresultaten zijn voor alle metalen die de Horiba heeft gemeten niet nauwkeurig genoeg om direct gebruikt te worden voor het bepalen van de jaargemiddelde concentraties.

Voor de metalen mangaan, ijzer, zink en lood is een sterke samenhang tussen de metingen met de automatische metalen monitor en de filtermetingen vastgesteld. Daardoor kunnen voor deze vier metalen pollutierozen gemaakt worden. Deze kunnen worden gebruikt voor bronbepalingen.

Uit de pollutierozen blijkt dat de emissiebronnen voor concentratieverhogingen van deze metalen duidelijk uit zeer specifieke zuidelijke windrichtingen komen. Met deze informatie kan gerichter gezocht worden naar de emissiebron van deze metalen.

Effecten van (mogelijke) reductiemaatregelen aan emissiebronnen kunnen worden geverifieerd door voor en na maatregelen metingen te verrichten. Dit vereist wel dat over langere tijd kan worden vertrouwd op een gelijkblijvende gevoeligheid van het monitorsysteem voor de metalen(reeks) die worden gereduceerd. Het lange termijn gedrag van XRF in deze toepassing is in deze pilot niet onderzocht.

1 Inleiding

1.1 Doel van het onderzoek

Het onderzoek is opgezet om meer details over de bronnen van de verhogingen in de metalenconcentraties in PM₁₀ vast te stellen. Met name bij welke windrichting er verhogingen optreden geeft mogelijk informatie over de ligging van de emissiebron(nen).

Aanleiding voor het onderzoek is (mede)ontstaan door de recente technologische ontwikkelingen op het gebied van monitoring van de luchtkwaliteit. De afgelopen jaren zijn er namelijk automatische monitoren voor de bepaling van metalen direct op een meetlocatie op de markt gekomen.

1.2 Automatische metalen monitor Horiba PX 375

Een van de twee beschikbare merken van automatische monitoren is de Horiba PX 375. In enkele wetenschappelijke publicaties¹ in onder andere Polen, Griekenland en Japan wordt het gebruik van deze monitor beschreven. Bij de Nederlandse meetnetten is er nog geen kennis van dit toestel. De resultaten van dit onderzoek zullen bijdragen in de kennis van het toepassingsbereik van dit toestel.

Deze automatische monitor meet volgens het principe van röntgenfluorescentie ('XRF'). De monitor is van het merk Horiba, type PX 375. De test heeft plaatsgevonden van 27 oktober 2022 tot 22 mei 2023 op het meetstation Bosweg te Wijk aan Zee.

Met XRF zijn de metalenconcentraties in PM₁₀ sneller en met een kleinere tijdsresolutie dan met de filtermethode meetbaar. In de pilot is ook onderzocht wat de betrouwbaarheid en vergelijkbaarheid van XRF ten opzichte van de filtermethode is.

Door de klassieke filtermethode voor de analyse van metalen in fijnstof PM₁₀ te vergelijken met de geautomatiseerde monitor is per metaal een indicatie over de kwaliteit van de meetresultaten van de automatische monitor te geven.

1

http://www.jeeng.net/pdf-152282-77659?filename=Quasi%20Real_Time%20XRF.pdf
<https://www.mdpi.com/2075-163X/11/8/812>

2 Meetlocaties en -methoden

2.1 Meetlocatie

De Horiba monitor heeft van 28 oktober 2022 tot 22 mei 2023 gemeten op meetstation 557 Bosweg – Wijk aan Zee. In 2022 werden op deze locatie voor de meeste metalen de hoogste concentraties gemeten in de regio. Het meetstation is, bij zuidenwind direct “onder de rook” van TATA Steel gesitueerd.

2.2 Meetmethode filteranalyse

De concentraties van verschillende stofgebonden metalen zijn bepaald met de traditionele meetmethode in PM₁₀ op 47mm kwartsvezelfilters van het fabricaat Whatman QMA. Op de meetlocatie Bosweg wordt gewoonlijk elke 2^e dag een filter met PM₁₀ beladen gedurende 24 uur met het doel om daarop de metalenconcentratie te bepalen.

Gewoonlijk worden voor iedere analyse 4 (en in een enkel geval 5) filters bij elkaar gevoegd tijdens de ontsluiting van de metalen. Uit één analyse volgt derhalve 1 concentratiewaarde voor 4 dagen over een periode van 8 dagen. Dit is de zogenaamde ‘poolmethode’ van het RIVM. Speciaal voor dit onderzoek zijn op 29 dagen aanvullende analyses uitgevoerd. Dat zijn analyses van 1 filter die een daggemiddeldeconcentratie opleveren.

Deze filters worden naar een laboratorium gebracht. Dit laboratorium doet een concentratiebepaling van een 30-tal metalen. In bijlage 1 staan enkele details opgenomen over de analyse van metalen in het laboratorium.

Een aantal metalen, waaronder silicium en natrium, komen ook voor in het filtermateriaal. Daardoor is er voor die metalen enige onzekerheid in de concentratiebepalingen van de filtermethode.

In deze pilot is het uitgangspunt gehanteerd dat pollutierozen gemaakt kunnen worden als er een goede relatie bestaat tussen de concentraties gevonden met de klassieke filtermethode en de automatische bepaling met de XRF monitor. Die kwaliteit van die relatie is uitgedrukt in de determinatiecoëfficiënten (R^2). Determinatiecoëfficiënten hoger dan 0,9 zijn in dit onderzoek beoordeeld als een goede relatie.

2.3 Meetmethode automatische metalen monitor

De automatische metalen monitor Horiba PX-375 meet volgens het principe van röntgenfluorescentie. De inlaat van deze monitor is voorzien van een PM₁₀ afscheider. De PM₁₀ fractie van fijnstof wordt neergeslagen op een speciale filtertape.

Een aantal variabelen zijn instelbaar. De belangrijkste daarvan is de tijdsresolutie waarin de metingen uitgevoerd moeten worden. Deze kan ingesteld worden van enkele minuten tot dagen. In deze test is de Horiba monitor afwisselend ingesteld op uur- of daggemiddelde. Met name als de concentraties laag waren (met wind uit noordelijke richtingen, ongeveer op 70 van de 186 dagen) is de tijdsresolutie ingesteld op daggemiddelde. Op andere momenten was de monitor ingesteld op uurgemiddelden. Er is geen onderzoek gedaan naar de effecten op de meetresultaten van deze instelling.

Voor de vergelijking met de filtermethode zijn uit de uurgemiddelden daggemiddelden berekend. Voor de pollutierozen zijn alleen uurgemiddelden gebruikt (in totaal circa 3000 uur). In bijlage 2 zijn enkele foto's van de Horiba PX-375 monitor weergegeven.

3 Resultaten

3.1 Datacapture en werking Horiba monitor

De Horiba monitor heeft operationeel nauwelijks problemen gekend. Een nadeel van de monitor is dat na een wijziging van de instelling van de (tijds)resolutie, een aantal uur tot een aantal dagen geen meetresultaten beschikbaar zijn. Op inzicht (van bijvoorbeeld de heersende windrichting en dus de potentiële belastbaarheid door de industrie) is de tijdsresolutie een aantal keren aangepast. De reden om de instelling aan te passen is omwille van kostenreductie. De tape voor de automatische monitor is erg kostbaar. Bij een instelling van daggemiddelden is het verbruik van deze tape veel minder dan bij een instelling op uurgemiddelde.

Ook na onderhoud van de monitor ontstaat uitval van meetdata van minstens enkele uren tot enkele dagen.

Een en ander heeft gevolgen voor de datacapture. Tijdens de meetperiode van eind oktober 2022 tot eind mei 2023 heeft de monitor door instellingswijziging of onderhoud 7 maal een of meerdere dagwaarden geproduceerd die niet bruikbaar zijn voor het vergelijkingsonderzoek. Bijvoorbeeld doordat een te kort gedeelte van de dag metingen zijn gedaan met de monitor. Dit is het gevolg van het feit dat de Horiba monitor geen analyse meer kan uitvoeren van de desbetreffende dag na onderhoud bij de instelling op daggemiddelden.

Van de 186 meetdagen missen hierdoor 19 dagen. De datacapture (dagbasis) van de Horiba monitor komt daarmee uit op 90%, maar zal naar verwachting onder gewone praktijkomstandigheden -dus geen onderzoeksdoelstelling- aanzienlijk beter zijn.

3.2 Overeenkomsten concentraties zware metalen

De resultaten van de Horiba monitor zijn vergeleken met die van de filteranalyses. Van de 30 verschillende metalen die door het laboratorium worden bepaald, meet de Horiba er 15. De Horiba monitor meet ook het element zwavel, dit wordt niet door het laboratorium gemeten. Daarmee kunnen voor 14 metalen vergelijkingen gemaakt worden.

In tabel 1 is weergegeven wat de gemiddelde concentraties zijn voor de Horiba monitor en die van de analyses in het laboratorium. Dat gaat om in totaal voor 44 vergelijkingen van 29 enkelvoudige filters (29 daggemiddelden) en 15 vergelijkingen met (4 of 5) gepoolde filters (in totaal 63 dagen).

Tevens zijn voor beide situaties de determinatiecoëfficiënten (R^2) bepaald. Indien deze hoger uitkomt dan 0,9 is de waarde groen gekleurd. Dit geeft aan dat er een sterk verband is tussen de metingen met de automatische Horiba monitor en de filtermetingen (zie tabel 1).

Tabel 1: De gemiddelden, de verhouding van de gemiddelde en R^2 van de meetwaarden met de Horiba monitor en de filter analyses. Gehaltes zijn weergegeven in ng/m^3

	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
Gemiddelde Horiba	136	1485	217	204	93	9	23	67	2373	13	37	188	5	35
Gemiddelde filters	461	292	562	36	6	3	4	37	1773	3	5	106	2	20
% (Horiba/filters)	29	508	38	566	1550	280	567	180	134	437	720	177	297	177
R^2	0,15	0,00	0,27	0,11	0,32	0,10	0,48	0,90	0,95	0,10	0,50	0,92	0,34	0,97

Voor de meeste van de 14 vergeleken metalen blijken de absolute concentratieniveaus een groot verschil te kennen tussen de filtermethode en de Horiba. De Horiba meet concentraties tussen de 29 en 1550 % hoger ten opzichte van de filtermethode. De verhouding van de gemiddelden en de determinatiecoëfficiënten zijn vergelijkbaar bij bemonstering op een dag en die bij de (4 of 5 daags)gepoolde filters.

Voor 4 metalen, namelijk mangaan, ijzer, zink en lood, zijn er determinatiecoëfficiënten hoger dan 0,9. Dat wil zegen dat voor deze metalen de Horiba monitor het metaal wel in een voldoende vaste verhouding meet met de filteranalyses. In bijlage 3 zijn voor deze 4 metalen, waarvan bij alle de R^2 boven de 0,9 ligt, de meetresultaten als x-y weergegeven. In bijlage 4 zijn voor deze 4 metalen pollutierozen weergegeven.

De combinatie van een afwijkend gemiddelde tussen de monitor en de filteranalyses (alle 14 metalen) en een lage tot zeer lage determinatiecoëfficiënt (10 van de 14 metalen) geeft aan dat deze automatische monitor zonder aanpassingen niet ingezet kan worden ter vervanging van de filtermethode. Voor de 4 metalen met een hoge(re) determinatiecoëfficiënt kan de monitor ingezet worden voor bronherkenning. Door de meetwaarde van de automatische monitor aan te passen op basis van de verhouding met de filtermethode kan er een indicatie worden verkregen van de concentraties. Deze methode maakt het mogelijk om voor deze 4 metalen onderzoek te doen in het verloop van de concentraties in de tijd. Bijvoorbeeld door deze pilot te herhalen op een later moment. Aandachtspunt in dat vervolg is de stabiliteit van de verhouding van de concentraties tussen de automatische monitor en de filtermethode.

3.3 Pollutierozen

Uit tabel 1 blijkt dat de Horiba monitor voor de 4 metalen mangaan, ijzer, zink en lood de concentraties voldoende vergelijkbaar met de filtermethode kan vaststellen.

Dit maakt het mogelijk om t.b.v. bronherkenning een gemiddelde per windrichting (per uur per sector van 10° afkomstig van het KNMI station IJmuiden 225) te bepalen. Uit deze gemiddelden per windrichting kan een zogenaamde pollutieroos gemaakt worden. Deze staan weergegeven in bijlage 4. Daaruit blijkt dat de emissiebronnen voor concentratieverhogingen duidelijk uit, ten opzichte van de meetlocatie, specifieke zuidelijke windrichtingen komen.

Bijlage 1: Details metalenanalyse

Metalenanalyse aan PM₁₀ op kwartsvezelfilters

In de *Regeling Beoordeling Luchtkwaliteit 2007* wordt voor de metalen lood, arseen, cadmium, en nikkel metingen (de 4 metalen met een wettelijke grens- of richtwaarde) verwezen naar de EN 14902:2005. De analyse van de metalen op filters wordt door SGS Antwerpen uitgevoerd. SGS Antwerpen heeft hiervoor wel een [EN ISO/IEC 17025:2017 accreditatie BELAC nummer 005-TEST](#), maar is niet geaccrediteerd volgens EN 14902:2005. SGS verwijst in de analyserapporten naar haar meetmethode "ICP-OES of ICP-MS na micro-golf geassisteerde zuurdigestie". Deze meetmethode is voor het ICP-MS gedeelte gelijk aan de EN 14902:2005². In Nederland is geen enkel laboratorium conform EN 14902:2005 geaccrediteerd voor analyse van metalen.

² ICP-OES is ingezet voor de metalen Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Sn en Zn. De overige metalen, waaronder Ni, Pb, As en Cd wordt conform de wetgeving ICP-MS gebruikt.

Bijlage 2: Foto's Horiba monitor

Afbeelding 1: foto van de binnenkant van de automatische metalen monitor Horiba PX-375

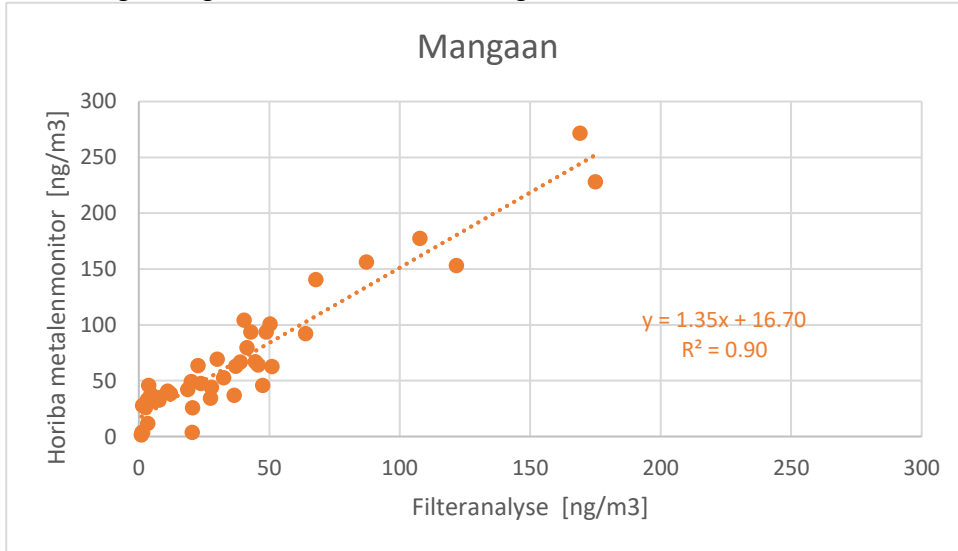


Afbeelding 2: foto van de buitenkant van de automatische metalen monitor Horiba PX-375

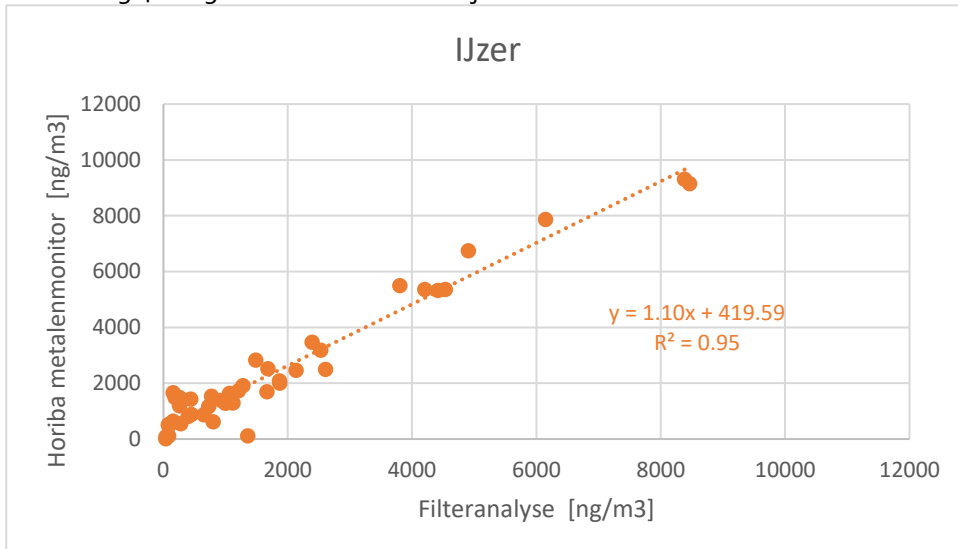


Bijlage 3: Grafieken

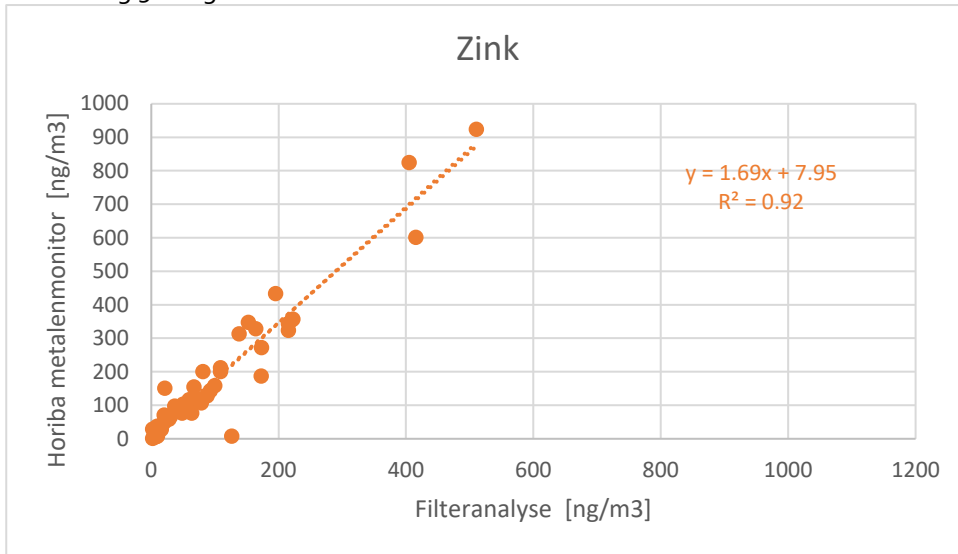
Afbeelding 3: De gemeten concentratie mangaan met de filtermethode en die van de Horiba PX-375



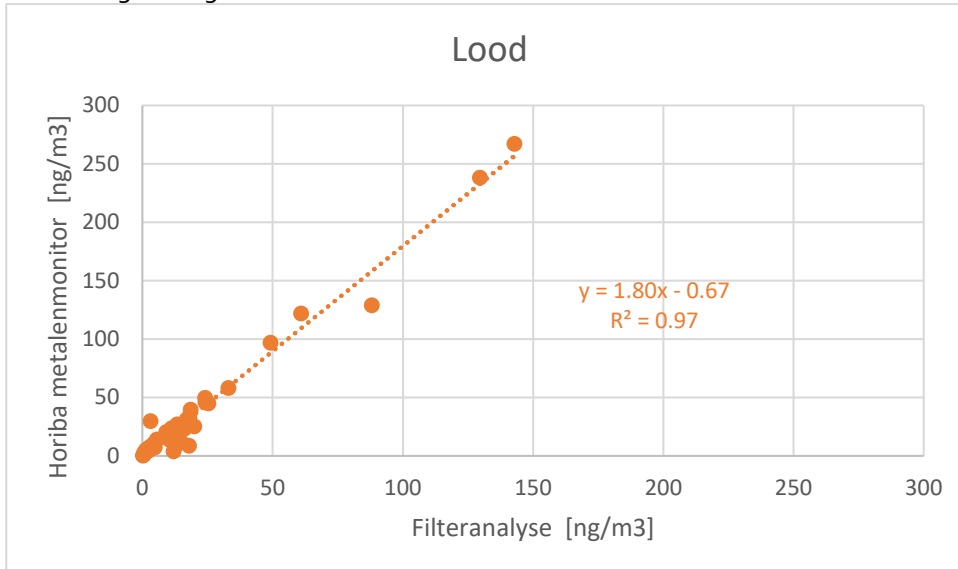
Afbeelding 4: De gemeten concentratie ijzer met de filtermethode en die van de Horiba PX-375



Afbeelding 5: De gemeten concentratie zink met de filtermethode en die van de Horiba PX-375



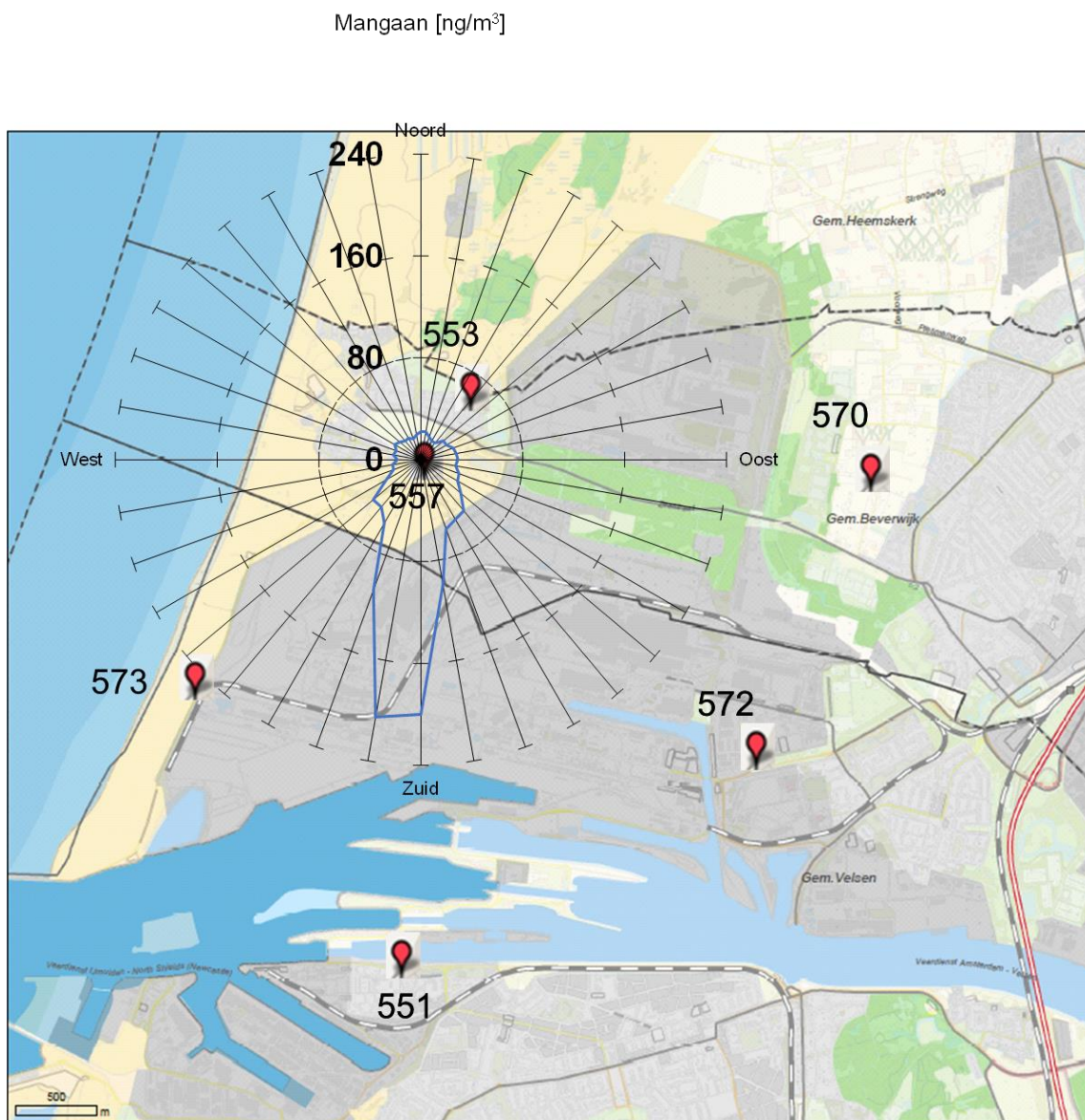
Afbeelding 6: De gemeten concentratie lood met de filtermethode en die van de Horiba PX-375



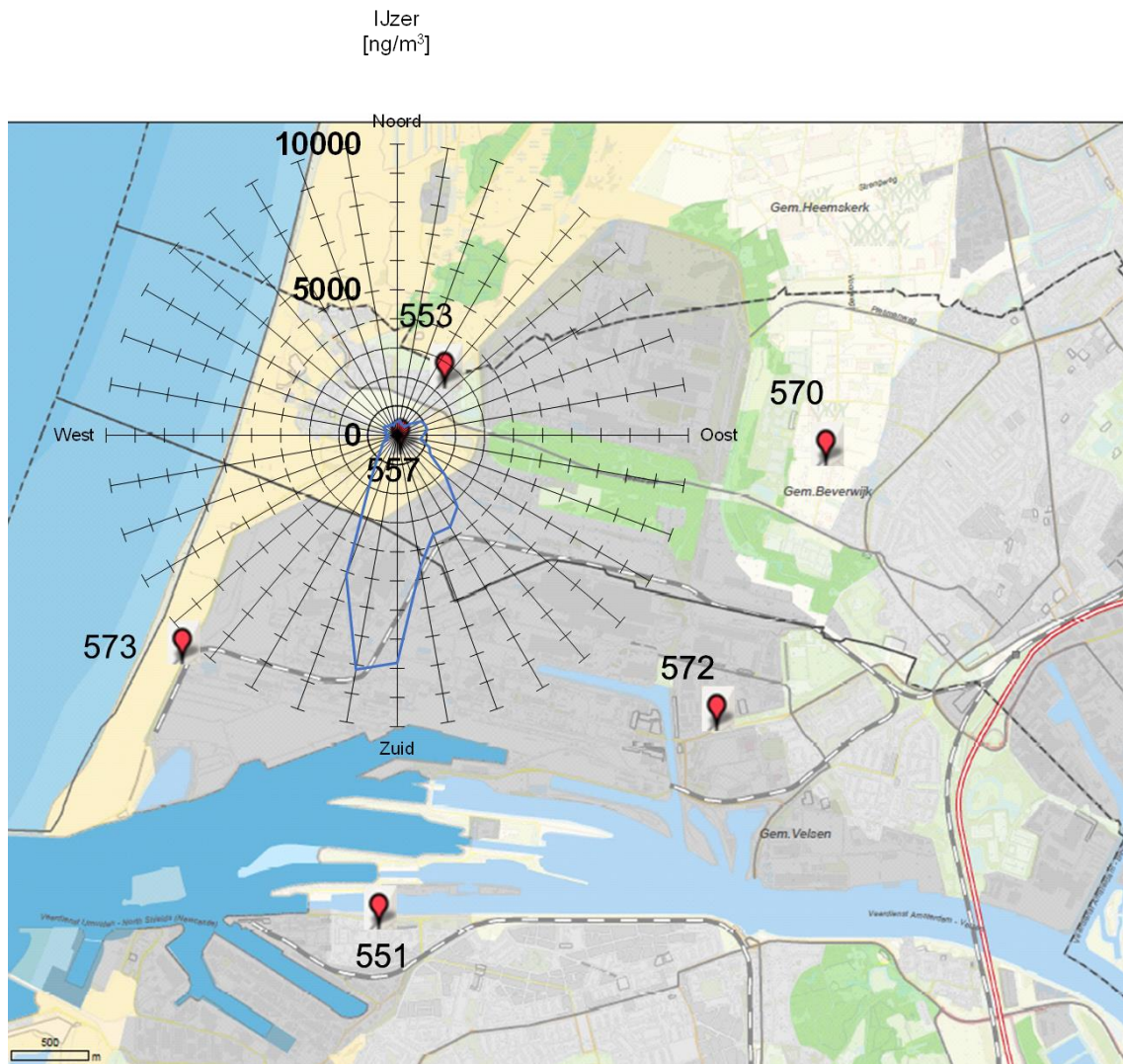
Bijlage 4: Pollutierozen

De (gemiddelde) gemeten concentraties zijn in de pollutierozen van afbeelding 7 tot en met 10 aangepast op basis van de richtingscoëfficiënt ('a' in $y=ax+b$) van de regressielijnen. Dat zijn de volgende factoren: voor mangaan 0,74, ijzer 0,91, zink 0,59 en lood 0,56.

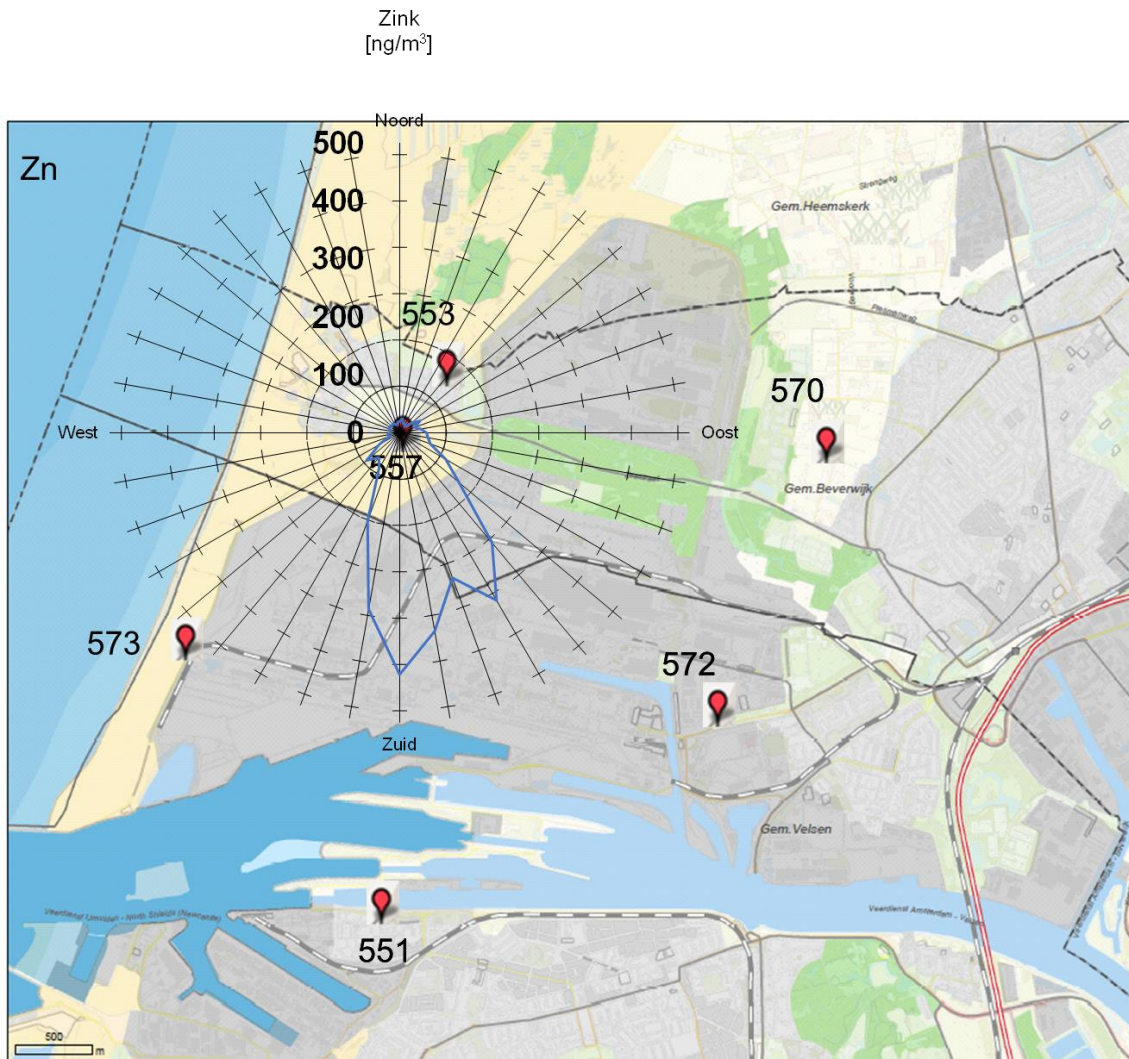
Afbeelding 7: De mangaanconcentratie per windrichting



Afbeelding 8: De ijzerconcentratie per windrichting



Afbeelding 9: De zinkconcentratie per windrichting



Afbeelding 10: De loodconcentratie per windrichting

