

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE  
BILTHOVEN

Rapport nr. 722103001

Luchtverontreiniging door vuurwerk  
tijdens de jaarwisseling van 1992-1993

H. Noordijk

april 1993

Dit onderzoek werd uitgevoerd ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Lucht, in het kader van het project 722101 "De toestand van het milieu/Lucht".

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

## VERZENDLIJST

- 1 Ir. M.E.E. Enthoven, DG Milieubeheer
- 2 Dr.ir. B.C.J. Zoeteman, plv.DG Milieubeheer
- 3 Mr. G.J.R. Wolters, plv.DG Milieubeheer
- 4 Drs. R.J.T. van Lint, DGM, hLK
- 5 Dhr. Blauw, Brandweer Rotterdam
- 6 Dhr. A.P. Blom, DGM/LK
- 7 Dr. P. Bruckmann, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft, NRW
- 8 S. Buitenkamp, DGM
- 9 Dhr. H. Brouwer, IMET-TNO
- 10 Drs. S. Buitenkamp, DGM/LK
- 11 Dhr. H. Cazemier, provincie Friesland
- 12 Dhr. M. Coolen, OMEGAM
- 13 Dhr. C.J. van der Goot, KNMI
- 14 Dhr. G.T. Geertsema, KNMI
- 15 Dhr. A. de Graaf, R.U. Groningen, vakgroep Sociale Geneeskunde en Epidemiologie
- 16 Dhr. W. van Herpen, provincie Utrecht
- 17 Dhr. J. Hulskotte, IMET-TNO
- 18 Dhr. E.C.T Jansen, provincie Flevoland
- 19 Dhr. C. Klick, provincie Noord-Holland
- 20 Dhr. F. Kroonenberg, KNMI
- 21 Dhr. H.A. Kruyt, provincie Zuid-Holland
- 22 Dhr. Kummu, DCMR
- 23 Dhr. J. Kuyper, KNMI
- 24 Dhr. R. Kwint, provincie Drenthe
- 25 Dr. W.N. Lablans, KNMI
- 26 Dhr. L. Leynse, provincie Zeeland
- 27 Dhr. J. Luikens, provincie Overijssel
- 28 Dhr. Van der Most, TNO
- 29 Dhr. Mul, TNO
- 30 Dhr. M.C. Nolet, KNMI
- 31 Ir. Th. Rolle, Astmafonds Leusden
- 32 Drs. M.P. Scheele, KNMI
- 33 Dhr. J.P. Schouten, R.U. Groningen, vakgroep Sociale Geneeskunde en Epidemiologie
- 34 Dhr. M. Severijnen, provincie Limburg
- 35 Dhr. M. Sijmons, Milieudienst Gemeente Eindhoven
- 36 Stichting Belangen Beademingspatiënten, Beilen
- 37 Dhr. T. Tjisse Klasen, Sector Milieuhygiene en Energie Gemeente Arnhem
- 38 Dhr. C.H. Venderbos, provincie Noord-Brabant
- 39 Ir. G.H.L. Verver, KNMI
- 40 Dhr. E.R. de Vreede, DCMR
- 41 Ir. H.R.A. Wessels, KNMI
- 42 Prof.Dr. H.E. Wichmann, Universität Wuppertal

- 43 Dhr. J.H. van Wijnen, GG & GD Amsterdam  
44 Dhr. S. Zonneveld, provincie Gelderland  
45 Dhr. J. van Zweeden, provincie Groningen  
46 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne  
47 Dr. R.M. van Aalst  
48 Drs. J.M.M. Aben  
49 Ing. I.M. van den Anker  
50 Drs. J.A. Annema  
51 Drs. H.J.Th. Bloemen  
52 Dhr. H. Booij  
53 Drs. M. van Bruggen  
54 Dr. L. van Bree  
55 Drs. E. Buysman  
56 Dr. J. Burn  
57 Dr. R.F.M.J. Cleven  
58 Ir. H.S.M.A. Diederer  
59 Mw. ing. M.J. van Doesburg  
60 Dr. J.A.M.A. Dormans  
61 Drs. H.C. Eerens  
62 Ing. B.G. van Elzakker  
63 Ir. P. Fischer  
64 Mw. drs. J.M. Hesse  
65 Ing. J.A. van Jaarsveld  
66 Dr. F.A.A.M. de Leeuw  
67 Dr. E. Lebret  
68 Drs. R.J.M. Maas  
69 Dr. A. van der Meulen  
70 Dr. D. Onderdelinden  
71 Dr. W.A.J. van Pul  
72 Mw. Ir. C.H.A. Quarles van Ufford  
73 Mw. E.C.M. Rentinck  
74 Ir. P.J.A. Rombout  
75 Ir. G.J.H. Schokkin  
76 Mw. ing. M.A.A. Schutte  
77 Dr. W. Slooff  
78 Dhr. D. van Straalen  
79 Dhr. P. Swaan  
80 Drs. K. van Velze  
81 Mw. ing. E.S. de Waal  
82 Bibliotheek LLO  
83 Auteur  
84 Bureau Projecten-en Rapportenregistratie  
85-86 Documentatie en Bibliotheek  
87-120 Reserve-exemplaren

## INHOUDSOPGAVE

	pagina
Verzendlijst	ii
Inhoudsopgave	iv
Summary	v
Samenvatting	vi
Voorwoord	vii
<b>1 Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>2 Emissies door vuurwerk</b>	<b>2</b>
2.1 Grondstoffen	2
2.2 Chemische reacties	3
2.3 Emissieschattingen	4
<b>3 Weersomstandigheden</b>	<b>5</b>
3.1 Het grootschalige weerbeeld	5
3.2 Het weer op oudejaarsavond	6
<b>4 Geschatte concentraties in woonwijken</b>	<b>9</b>
<b>5 Gemeten concentraties</b>	<b>10</b>
5.1 Metingen van fijn stof	10
5.2 Metingen van SO <sub>2</sub>	13
5.3 Metingen van NO	17
5.4 Metingen van NO <sub>2</sub>	18
5.5 Metingen van CO	19
5.6 Metingen van andere stoffen via het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit	19
5.7 Correlaties tussen concentratiestijgingen	20
5.8 Waarnemingen m.b.t. de samenstelling van fijn stof	23
<b>6 Discussie van concentratiebepalingen</b>	<b>28</b>
6.1 Fijn stof	28
6.2 De samenstelling van de deeltjesvormige luchtverontreiniging	32
6.3 Zwaveldioxide	33
6.4 Stikstofoxiden en koolmonoxide	34
6.5 Zwavelwaterstof	34
6.6 Buitenlandse bijdrage aan het concentratieverloop van fijn stof	35
6.7 Variatie van de gemiddelde concentratie in woonwijken	36
<b>7 Zichtvermindering</b>	<b>37</b>
<b>8 Toetsing aan normen</b>	<b>39</b>
<b>9 Gezondheidskundige evaluatie</b>	<b>40</b>
<b>10 Vergelijking met andere jaren</b>	<b>41</b>
<b>11 Conclusies</b>	<b>42</b>
Referenties	43
Bijlagen	
1 - overzicht van concentratieschattingen	45
2 - Emissies door branden	46
3 - Coagulatie van fijn stof	47

## SUMMARY

Various meteorological conditions, especially the presence of a very low and strong temperature inversion and the absence of wind, caused a sharp increase of atmospheric pollutants during the festivities at the turn of the year 1992.

Concentrations of fine particles (PM10) over the first day of the new year were, averaged over rural monitoring sites, more than  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . About  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of this mean value is due to fireworks, bonfires and other polluting festive activities. In the northern part of the country, with a lower population density, the increase in concentrations was a factor of three lower. In the urbanised western part this increase was 50% higher. During the first hour of the new year, the concentration of fine particles in the centres of large cities is estimated to be  $1,000 - 10,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In suburban areas and villages, concentrations are in the same order or much lower. Indoor concentrations may have been three to ten times lower than concentrations outside.

The major components of the particles are carbonates, sulfates and chlorides of potassium. The average concentration of metals in cities in the first hour of the new year is estimated to be about  $100 - 1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Salts of aluminium and magnesium predominate. Minor contributions are observed for strontium, barium and lead. Contributions of other metals are very low or not observed.

Other compounds, such as nitrogen oxides, sulfur dioxide and carbon monoxide, did not noticeably increase after the fireworks.

The high concentration of fine particles may have caused acute health effects, such as tightness of the chest. Especially people with chronic lung or pulmonary diseases may have experienced troubles.

Visibility was reduced due to scattering by the released particles, in combination with moisture in the air. Visibility in or near domestic areas has been reduced to several tens of meters in the first hours of the new year. Locally, further visibility reductions, due to fireworks and fires, are expected. Extreme visibility reductions have been observed indeed.

## SAMENVATTING

Door een aantal meteorologische condities, waaronder windstilte en een zeer sterke en lage temperatuursinversie, hebben vuurwerk en branden tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 tot hoge concentraties van luchtverontreinigende stoffen geleid. De gemiddelde concentratie in woonwijken in het eerste uur na de jaarwisseling was naar schatting ongeveer tien maal hoger dan op dat tijdstip in andere jaren. De daggemiddelde concentraties op nieuwjaar waren ook ongeveer tien maal hoger ten opzichte van andere jaren. Naar verwachting zal hooguit eenmaal per decennium extreme situaties, zoals in dit rapport beschreven, optreden.

Fijn stof is de belangrijkste component van het verontreinigingsmengsel geweest. De concentratie hiervan was in steden naar schatting 1000 tot 10000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in het eerste uur van 1993. Mogelijk zijn plaatselijk nog hogere concentraties opgetreden. In buitenwijken en dorpen waren de concentraties vergelijkbaar of veel lager. Gemiddeld over nieuwjaarsdag was de regionale concentratietoename van fijn stof door vuurwerk 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Gezien de al dagen aanwezige basisbelasting van 80  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , die hierbij moet worden opgeteld, is de grenswaarde van 140  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  voor het daggemiddelde ruim overschreden. In de noordelijke provincies was het effect van vuurwerk op regionale concentraties een factor drie lager, in het westen was dit 50% hoger.

Het stof bestaat voornamelijk uit zouten als kaliumsulfaat, kaliumcarbonaat en kaliumchloride. De concentratie aan metalen in steden was in het eerste uur na de jaarwisseling ongeveer 100 tot 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Deze metalen waren gebonden aan de fijne fractie van het stof. Aluminium en magnesium kwamen het meest voor, waarbij kleinere bijdragen van lood en strontium zijn waargenomen. De concentratietoename van andere stoffen, zoals stikstofdioxide, zwaveldioxide en koolmonoxide, is beperkt gebleven.

De opgetreden concentraties van luchtverontreinigende stoffen kunnen tot acute gezondheidseffecten aanleiding hebben gegeven, zoals ademhalingsproblemen, benauwdheid en longfunctievermindering. Met name personen met aandoeningen aan de luchtwegen, zoals personen met CARA, kunnen hinder hebben ondervonden. In de eerste uren na de jaarwisseling zullen binnenshuis de aanwezige concentraties een factor drie tot tien lager zijn geweest ten opzichte van erbuiten. De daggemiddelde binnenlucht concentraties zullen ten opzichte van buiten minder zijn verlaagd.

Het zicht is vlak na de jaarwisseling in en nabij woonwijken op veel plaatsen tot tientallen meters gereduceerd, met plaatselijk nog sterkere zichtreducties. Deze waargenomen zichtvermindering is waarschijnlijk het gevolg van de hoge concentraties fijn stof in de atmosfeer, afkomstig van brandjes en het afsteken van vuurwerk, gecombineerd met een hoge luchtvochtigheid en afkoeling.

## VOORWOORD

Hierbij wil ik al diegenen bedanken die een bijdrage hebben geleverd aan de totstandkoming van dit rapport. Ik denk daarbij speciaal aan de welwillendheid waarmee gegevens zijn verstrekt door de heren Blauw (brandweer Rotterdam), Coolen (OMEGAM), Kummu (DCMR) en Sijmons (milieudienst gemeente Eindhoven) en aan de plezierige samenwerking met de heren Van der Goot en Nolet (KNMI) die een groot deel van de meteorologische bijdrage hebben verzorgd.

Binnen het RIVM wil ik mijn dank uitspreken voor de hulp bij de gezondheidskundige evaluatie door de heren Rombout en Fischer, voor de electronenmicroscopische analyses van de heer Dormans, de snelle aanlevering van fijn-stoffilters door de heer Van Straalen en de inzet van LAC voor de elementenanalyse van de filters. Hierbij moet zeker worden vermeld dat de stimulerende sfeer en de goede suggesties en hulp van vele medewerkers van het Laboratorium voor Luchtonderzoek in belangrijke mate hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit rapport.

## 1 Inleiding

Tijdens iedere jaarwisseling wordt een grote hoeveelheid vuurwerk in korte tijd afgestoken, waarbij aanzienlijke hoeveelheden luchtverontreinigende stoffen vrijkomen. Een aantal meteorologische condities tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 hebben geleid tot een sterk verminderde verspreiding van luchtverontreiniging. Vooral de zeer geringe hoogte van de atmosferische menglaag en de windstilte hebben er toe bijgedragen dat, na het afsteken van vuurwerk en het verbranden van afval, hoge concentraties van verontreinigende stoffen in de bebouwde kom voorkwamen.

De luchtverontreiniging kan aanleiding hebben gegeven tot gezondheidsklachten. Daarnaast is er in de uren na de jaarwisseling sprake geweest van lokale zichtreducties tot enkele meters, hetgeen veroorzaakt kan zijn door de emissie van fijne stofdeeltjes, afkomstig van vuurwerk.

Naar aanleiding van deze omstandigheden heeft het RIVM een onderzoek naar de luchtverontreiniging tijdens de jaarwisseling uitgevoerd.



## 2 Emissies door vuurwerk

### 2.1 Grondstoffen

Er wordt jaarlijks enkele duizenden tonnen vuurwerk (legaal) geïmporteerd, waarbij de totale omzet een duidelijke stijging vertoont [Terwel, 1991] [Brouwer, 1993]. In 1991 bedroeg de totale geregistreerde omzet van vuurwerk 3800 ton. Ongeveer 900 ton hiervan is buskruit [Terwel, 1991] [Brouwer, 1993]. Naar schatting wordt hiernaast ongeveer 1000 ton illegaal vuurwerk geïmporteerd, de samenstelling hiervan kan anders zijn dan die van het legale vuurwerk.

De emissie van luchtverontreinigende stoffen door vuurwerk wordt bijna volledig bepaald door de reactieproducten van buskruit met de toevoegingen die voor licht- of kleureffecten zorgen. De overige materialen die bij de fabricage van vuurwerk zijn toegepast, papier, karton, kunststof en hout, worden verondersteld geen significante bijdrage aan de emissie naar de atmosfeer te leveren.

Buskruit bestaat voor bijna 75% uit  $\text{KNO}_3$ , waaraan ongeveer 15% houtskool en 10% zwavel is toegevoegd [Menke, 1978] [Conkling, 1981] [Stout, 1990]. Ook is er wat water aanwezig. Naast de ongeveer 900 ton buskruit die in het legale vuurwerk verwerkt zal zijn, bevat het geregistreerde (sier)vuurwerk ook metalen, chloorverbindingen en andere organische stoffen, voornamelijk ten behoeve van lichteffecten. Onduidelijk is hoeveel van deze stoffen in het vuurwerk voorkomen. Eveneens is niet duidelijk of het illegale vuurwerk belangrijke hoeveelheden van andere stoffen, zoals cadmium, bevat. De twee hier gegeven benaderingswijzen komen tot verschillende resultaten. Het verschil tussen de beide benaderingsmethoden wordt voornamelijk veroorzaakt door de veronderstelde totale hoeveelheid pyrotechnisch materiaal in het afgestoken vuurwerk.

Uitgaande van 10 miljoen stuks siervuurwerk met gemiddeld 15 gram pyrotechnisch materiaal (sas) per stuk, kan een schatting van de hoeveelheid metalen worden gemaakt [Mul, 1993]. Ongeveer 25% van de sas bestaat uit metalen en metaalzouten. Waarschijnlijk zijn dit voornamelijk barium- en strontiumzouten. Metalen als magnesium, aluminium, koper, cadmium en arseen zullen naar verwachting niet in grote hoeveelheden in het vuurwerk voorkomen. De emissie van metaalzouten zal ongeveer 20 tot 100 ton bedragen.

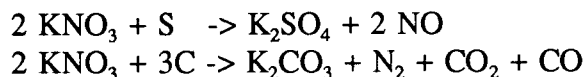
Uitgaande van de bekende recepturen van siervuurwerk en het totale gewicht van het geïmporteerde siervuurwerk, kan een schatting van de gemiddelde samenstelling van het vuurwerk worden gegeven via de gemiddelde samenstelling van alle recepten. Elk recept wordt dan even zwaar gewogen. Via deze methode wordt de emissie geschat op ongeveer 500 ton metaalzouten, 40 ton organische stoffen en 240 ton kaliumperchloraat ( $\text{KClO}_4$ ) [Brouwer 1993]. De belangrijkste metalen en metaalzouten zijn bariumnitraat (200 ton), aluminium en magnesium (160 ton), strontiumcarbonaat (50 ton), koperoxide (40 ton) en ijzer (40 ton). Verder wordt volgens deze schatting nog ongeveer 12 ton titaan en 5 ton antimoonsulfide verwerkt.

## 2.2 Chemische reacties

Afgezien van de onzekerheid in de schatting van de grondstoffen waaruit vuurwerk is vervaardigd, is er een extra onzekerheid in de uiteindelijke emissie doordat de chemische reacties die tijdens de explosie optreden niet volledig bekend zijn.

Het in buskruit aanwezige zwavel en koolstof wordt geoxideerd door zuurstof, afkomstig van kaliumnitraat. In eerste benadering zou men verwachten dat hierbij  $\text{SO}_2$  en  $\text{CO}_2$  vrijkomen, en dat kaliumnitraat reageert tot stoffen als  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2$  en kaliumcarbonaat [Groothuizen, 1985] [Onderdelinden, 1990]. In deze benadering zou de emissie van zwaveldioxide 300 ton bedragen. De emissie van stikstofoxiden zou dan maximaal enkele honderden tonnen kunnen bedragen.

Bij nader inzien blijken vrij veel chemische reacties tijdens de explosieve verbranding van buskruit een rol te spelen. De samenstelling van de emissie is daardoor geheel anders dan hetgeen in eerste benadering wordt verwacht. Kruit is een inhomogeen mengsel van deeltjes kaliumnitraat, zwavel en koolstof. Daardoor kan  $\text{KNO}_3$  plaatselijk in eerste instantie reageren met koolstof of zwavel afzonderlijk. Deze reacties zijn in grote lijnen samen te vatten als [Menke, 1978] [Van Zuylen, 1990]:



Tijdens het reageren van buskruit is er sprake van een grote warmte-ontwikkeling, waarbij vaste stoffen reageren, smelten, verdampen of als deeltjes in de atmosfeer geworpen worden, zouten en gassen ontstaan die ten dele weer verder reageren [Menke, 1978] [Conkling, 1990]. Zo vormen de vrijkomende gassen  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  en  $\text{CO}$  onder deze omstandigheden een explosief mengsel. Het grootste deel van de energie die vrijkomt bij de explosie van buskruit, is afkomstig van de gasreacties. Er is niet voldoende nitraat aanwezig om een volledige verbranding van koolstof en zwavel te bewerkstelligen, zuurstof uit de omringende lucht speelt bij deze explosieve reacties geen rol van betekenis.

Uiteindelijk komt er bij de explosieve reactie van buskruit per kg ongeveer 600 gram vaste stof en ruim 3000 liter gassen vrij [Menke, 1978] [Conkling, 1981] [Stout en Ten Boer 1990]. Uitgaande van een redelijk volledige verbranding zal, gezien de aard van de reactie, het grootste deel van de vaste reactieproducten een diameter in de orde van grootte van 1  $\mu\text{m}$  hebben. In de schattingen in deze rapportage wordt alle gevormde vaste stof als fijn stof beschouwd. Dit fijn stof bestaat, indien zuiver buskruit wordt ontstoken, voornamelijk uit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{KSCN}$  en  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  met als molverhouding 19:7:8:2:2:1. Ook is er ongeveer één tot enkele procenten onverbrand  $\text{KNO}_3$ , koolstof en zwavel in de stofvormige fractie aanwezig. De vrijkomende gassen zijn dan samengesteld uit  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{H}_2$  in de molverhouding 35:56:14:3:2:4 [Menke, 1978] [Conkling, 1981] [Stout en Ten Boer, 1990]. De diverse bronnen verschillen enigszins in de opgegeven molverhoudingen. Als tussenproduct tijdens de reactie ontstaan er ook vele tientallen tonnen  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{CO}$ . Deze stoffen reageren echter grotendeels onderling verder. Door het tekort aan zuurstof lijkt slechts weinig  $\text{NO}_2$  en  $\text{SO}_2$  te worden gevormd. Menke verwijst naar metingen uit de vorige eeuw waarbij ongeveer 0,5% van het gevormde gas als  $\text{SO}_2$  aanwezig was.

Siervuurwerk vormt het grootste deel van het afgestoken vuurwerk. De metalen en organische stoffen, die voor de optische effecten aan het siervuurwerk zijn toegevoegd, kunnen enige invloed hebben op het reactieverloop [Stout en Ten Boer 1990]. De metalen zullen na de reacties voornamelijk als nitraten, oxiden, hydroxiden en chloriden voorkomen.

### 2.3 Emissieschatting

Hier wordt een benadering gegeven van de emissie van luchtverontreinigende stoffen door vuurwerk gedurende het eerste uur van 1993. Voor de emissieberekening wordt er van uitgegaan dat al het legale vuurwerk in het eerste uur van 1993 werd ontstoken en dat de explosieve inhoud ervan geheel tot verbranding/explosie overging. Aangenomen wordt dat de hoeveelheid die buiten dit uur werd aangestoken of die niet tot ontbranding overging, globaal gecompenseerd wordt door de hier niet beschouwde bijdrage van illegaal vuurwerk. Ook emissies van branden worden niet verder beschouwd omdat er vrijwel geen informatie is over de hoeveelheid en de aard van het verbrande materiaal (bijlage 2).

Uit de gegevens in de voorgaande paragrafen kan worden afgeleid dat rond de jaarwisseling een aanzienlijke hoeveelheid fijn stof door vuurwerk ontstaat. Het lijkt aannemelijk dat er in totaal ongeveer 900 ton buskruit werd ontstoken, waaruit ongeveer 500 ton fijn stof kon ontstaan.

Veel onzekerder is de schatting van de metaalzouten die vrijkomen. De emissie van metalen wordt via de methode van het gemiddelde van de bekende recepturen hoog ingeschat; 500 ton metaalzouten worden dan geëmitteerd, voornamelijk als fijn stof. Dit stof is dan samengesteld uit ongeveer 100 ton barium, 40 ton koper, 30 ton strontium, 10 ton titaan en 5 ton antimoon. De globale inschatting van Mul levert daarentegen een emissie op van 20 ton metalen, voornamelijk barium en strontium. De metalen zullen voornamelijk aanwezig zijn als oxiden, hydroxiden, nitraten of chloriden. Onbekend is of relevante hoeveelheden van andere metalen via illegaal vuurwerk in de atmosfeer terecht komt.

Samenvattend varieert de emissieschatting van fijn stof van 500 tot 1000 ton, afhankelijk van de emissies van metaalzouten. Indien er weinig metalen vrijkomen, lijkt een emissieschatting van 500 ton het meest waarschijnlijk, waarvan ongeveer 10% uit metaalzouten zal bestaan. Indien er veel metalen in het vuurwerk voorkomen, ontstaat er ongeveer 1000 ton fijn stof, waarvan de helft metaalzouten.

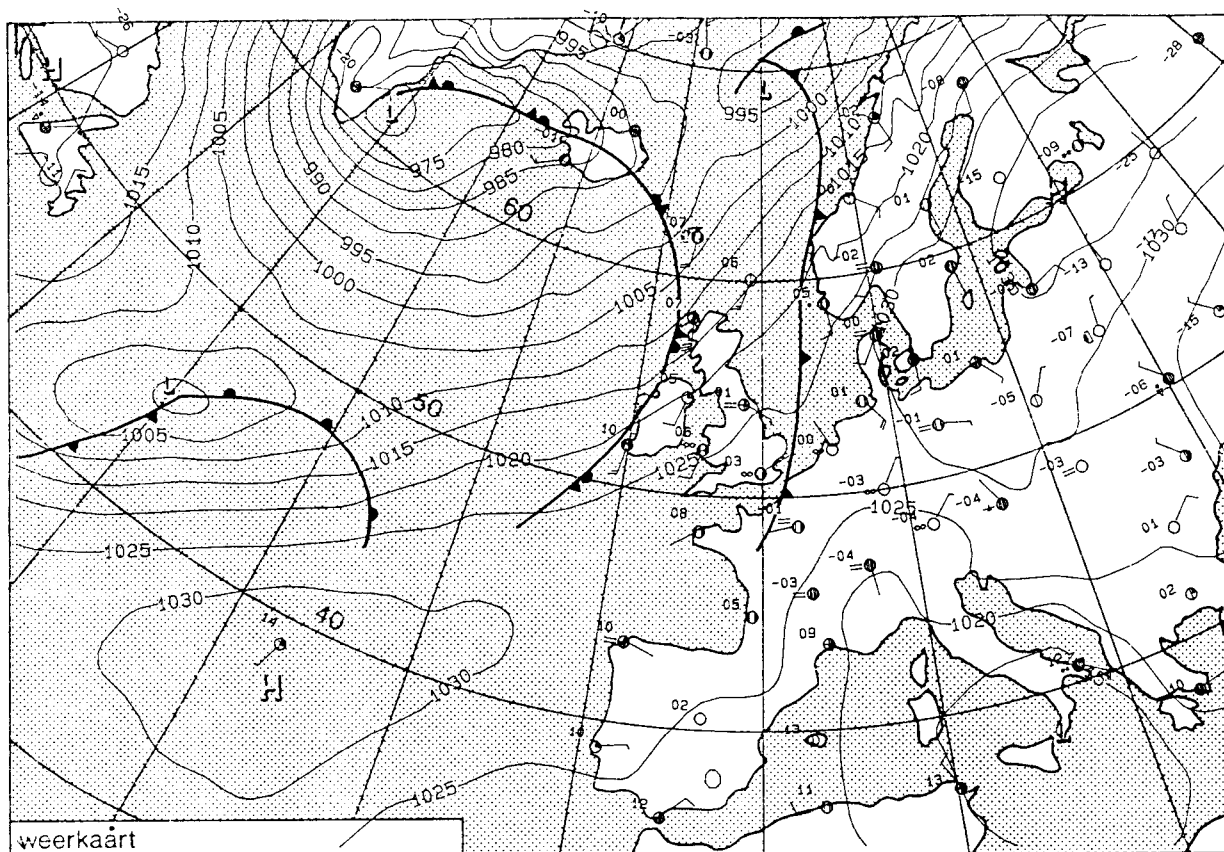
Gezien de chemische reacties die waarschijnlijk optreden, is de emissie van  $\text{SO}_2$  beperkt tot enkele tonnen. De hoeveelheid  $\text{NO}$  die vrijkomt is onduidelijk. Als tussenproduct tijdens de reacties lijkt er sprake te zijn van de vorming van tientallen tonnen  $\text{NO}$ . Mogelijk komt slechts een klein deel hiervan in de atmosfeer terecht. In de geraadpleegde literatuur wordt geen melding gemaakt van vrijkomend  $\text{NO}_2$  bij vuurwerk; deze emissie is waarschijnlijk verwaarloosbaar of beperkt tot enkele tonnen. Koolmonoxide wordt verondersteld een belangrijk tussenproduct tijdens de reacties te zijn, en het is mogelijk dat enkele tientallen tonnen hiervan in de atmosfeer wordt gebracht. Verder kunnen enkele tonnen  $\text{H}_2\text{S}$  geëmitteerd worden. Er lijken geen grote hoeveelheden voor de gezondheid schadelijke stoffen te worden geëmitteerd die hier nog niet zijn vermeld.

Ter illustratie worden hier de geregistreerde jaargemiddelde emissies naar de atmosfeer van diverse metalen gegeven [Anonymus 1992]. De jaarlijkse emissies van grote bronnen is in de vierde registratieronde voor aluminium- en magnesiumverbindingen geschat op meer dan 3000 ton per jaar. Voor titaanoxide, bariumverbindingen en strontiumverbindingen is deze geschat op respectievelijk 200, 3 en 0,03 ton per jaar. De emissies in 1988 van koper en antimoon bedroegen respectievelijk 60 en 11 ton. Indien de hoge schatting van de emissies door vuurwerk juist is, zou de jaargemiddelde emissie naar de atmosfeer van barium en strontium en mogelijk ook die van koper en antimoon worden gedomineerd door de bijdrage van het vuurwerk.

### 3 Weersomstandigheden

#### 3.1 Het grootschalige weerbeeld

Gedurende de laatste dagen van december werd het weerbeeld in grote delen van het vasteland van West-Europa in hoofdzaak bepaald door krachtige en omvangrijke hogedrukgebieden. De weerkaart van oudejaarsdag 13 uur toont twee hogedrukcentra; één in de omgeving van de Azoren, het andere boven het Ladogameer in noordwest Rusland (figuur 1). Beide drukcentra zijn verbonden door een as van hoge luchtdruk die over ons land liep en vrijwel niet van plaats veranderde. Een zwak koufront was aanwezig boven de Noordzee. Deze verplaatste zich vrijwel niet en vertoonde ook geen noemenswaardige activiteit. De weerkaart van een dag later was vrijwel ongewijzigd.

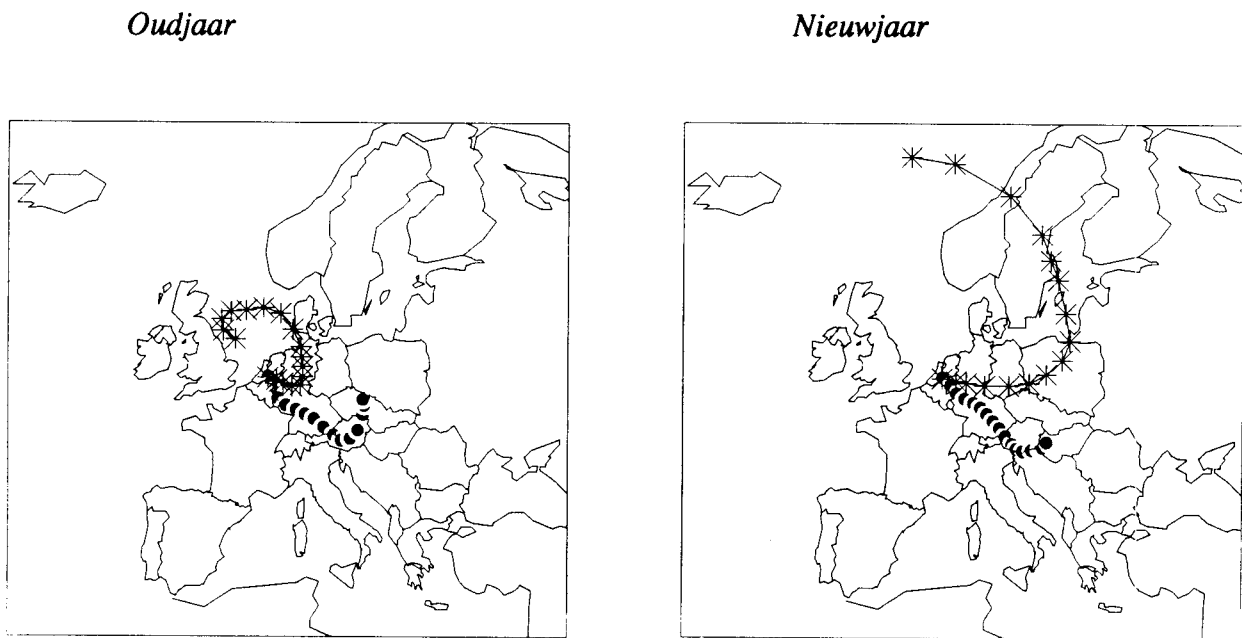


Figuur 1 De weerkaart van oudejaarsdag 13 uur (12 uur UTC). Aangegeven zijn de isobaren en temperaturen van dit tijdstip [KNMI, 1993].

Als gevolg van de langdurige aanwezigheid van het hogedrukgebied had zich in de onderste lagen van de atmosfeer een sterke subsidentie-inversie gevormd, een karakteristiek kenmerk van een aanhoudende hogedruksituatie. Doordat de as van hoge luchtdruk over ons land liep, waren de drukverschillen nihil en was er nauwelijks wind. De geostrofische wind, gemiddeld over oudejaarsdag, was in de randstad 1,5 meter per seconde uit noordelijke

richting. Op nieuwjaarsdag was deze gemiddeld 3 meter per seconde uit oost-zuidoostelijke richting.

In de dagen rond de jaarwisseling was er sprake van verhoogde concentraties van luchtverontreinigende stoffen. Enerzijds was de verwijdering van luchtverontreiniging uit de leefomgeving beperkt als gevolg van de aanwezigheid van een inversie en het ontbreken van wind. Verder was er sprake van aanvoer van vervuilde lucht uit het buitenland. De berekende trajectoriën geven aan dat tijdens de jaarwisseling de lucht op leefnivo afkomstig was uit het oosten, waaronder het verontreinigde grensgebied van Polen, Tsjechië en de voormalige DDR (figuur 2).



Figuur 2 De herkomst van de lucht die op oudjaar en nieuwjaar in het midden van Nederland aanwezig was. Terugwaartse trajectoriën over 96 uur.

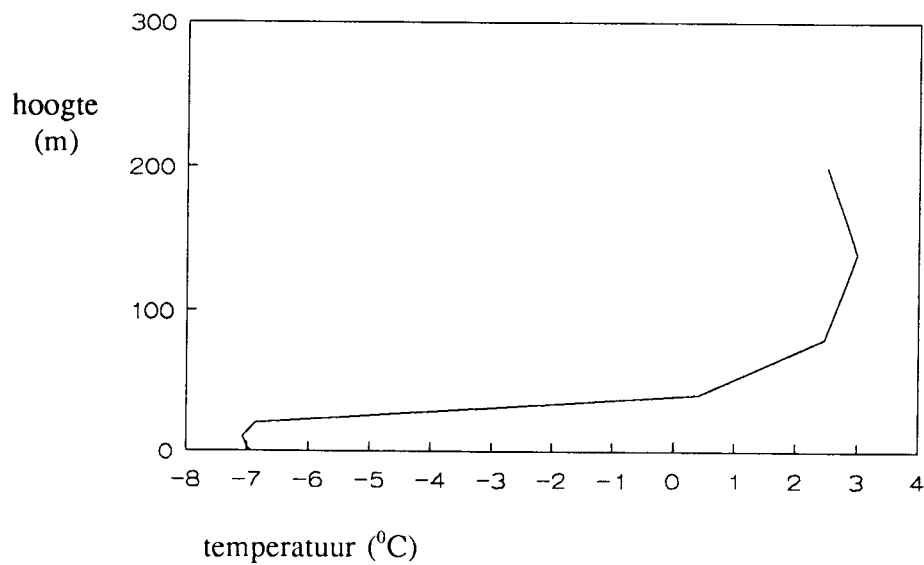
- luchtpakket op 1000 mBar (nabij het aardoppervlak)
- \* luchtpakket op 850 mBar (hogere luchtlaag)

### 3.2 Het weer op oudejaarsavond

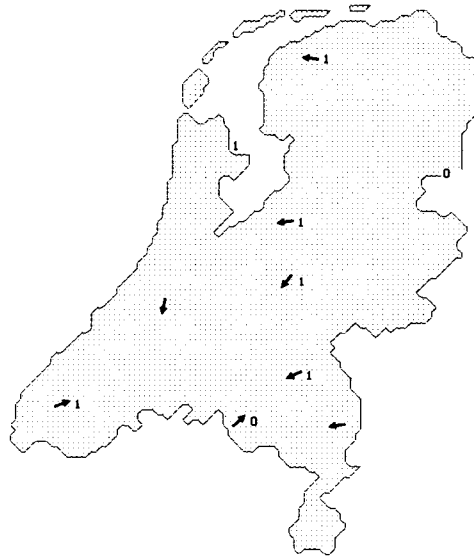
Door het heldere vriesweer werd op oudejaarsavond een sterke temperatuursinversie op 10 tot 20 meter boven het aardoppervlak gevormd (tabel 1, figuur 3). In de uren rond de jaarwisseling was de windsnelheid zeer gering, minder dan 1 meter per seconde, met enige voorkeur voor oostelijke richtingen (figuur 4). De windsnelheid boven de inversie was eveneens gering; 1 tot 2 meter per seconde. Doordat er overdag wat aanvoer van vochtiger lucht van zee plaatsvond, werd tijdens de sterke afkoeling 's avonds mist gevormd met een zichtvermindering tot onder de 100 meter. In het westen was het zicht plaatselijk nog veel minder. In het eerste uur van 1993 liep het zicht op vele plaatsen over het hele land flink terug; lokaal was het zicht minder dan vijf meter.

Tabel 1 Hoogte en sterkte van de inversie rond de jaarwisseling bij Cabauw [KNMI, 1993]. Inversiesterkte weergegeven via de temperatuur op een meter hoogte en de temperatuur vlak boven de inversie

	uur	inversiesterkte [ $^{\circ}\text{C}$ ]	hoogte inversie [m]
31-12-1992	0	-7 / +5	10 - 30
	6	-9 / +4	100 - 200
	12	-2 / +5	500
	18	-5 / +3	100
	24	-8 / +3	10 - 20
1-1-1993	6	-7 / +2	150
	12	-3 / +4	300 - 400
	18		200
	24		200



Figuur 3 De temperatuur in de onderste 200 meter van de atmosfeer bij Cabauw op oudjaar, 21.40 uur tot 21.50 uur [KNMI, 1993].



Figuur 4 De windsnelheid (m/s) en windrichting in het eerste uur van 1993

## 4 Geschatte concentraties in woonwijken

Op basis van de verwachte emissies en het weer wordt hier een schatting gemaakt van de uurgemiddelde concentraties direct na de jaarwisseling. De verspreiding van de luchtverontreiniging door vuurwerk wordt voornamelijk bepaald door de windsnelheid en de hoogte van de inversie. De emissies door vuurwerk worden verondersteld gedurende het eerste uur van 1993 homogeen gemengd te zijn in de onderste laag van de atmosfeer boven steden. Gemiddeld over Nederland was de menglaaghoogte 10 tot 20 meter. In steden zal de menglaaghoogte groter zijn door de invloed van bebouwing en de warmteontwikkeling in steden. In deze schatting wordt uitgegaan van een menglaaghoogte boven woonwijken van 50 meter. In Nederland beslaat het oppervlak van de woonwijken ongeveer 200.000 ha [CBS, 1991]. Het volume van de beschouwde luchtlaag boven de woonomgeving komt hiermee op  $10^{11}$  m<sup>3</sup>. Gezien de geringe windsnelheid wordt horizontale verspreiding gedurende het eerste uur verwaarloosd. Onder deze aannamen hebben de berekende concentraties alléén betrekking op het gemiddelde van het eerste uur van 1993 in die stadsdelen waar vrijwel geen aanvoer van minder verontreinigde lucht plaatsvond. In dorpen en aan de rand van steden kan, door aanvoer van lucht van buitenaf, de concentratie veel lager zijn. In nauwe straten en op plaatsen waar veel vuurwerk wordt afgestoken, kunnen de concentraties mogelijk veel hoger zijn dan hier berekend.

Als hoge inschatting van de stofvormige emissies kan worden uitgegaan van 1000 ton fijn stof, waaronder 100 ton barium, 30 ton strontium en 30 ton koper. De resulterende uurgemiddelde concentraties komen hiermee voor fijn stof, barium, strontium en koper op respectievelijk ongeveer 10.000, 1000, 300 en 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

De lagere inschatting van de stofemissie is gebaseerd op 500 ton fijn stof, waaronder 20 ton barium en strontium. Boven steden wordt voor het eerste uur dan een concentratie van gemiddeld 5000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  fijn stof berekend, waaronder 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  barium en strontium.

Als tussenproducten van de explosieve reactie ontstaan CO, NO en N<sub>2</sub>O. Per stof gaat het hierbij om vele tientallen tonnen. Indien deze stoffen niet verder zouden reageren, kunnen de resulterende uurgemiddelden van deze stoffen mogelijk honderden  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bedragen. De werkelijke emissies, en daarmee de bijdrage aan deze concentraties, zullen veel lager zijn.

Betreffende de emissies van SO<sub>2</sub> en NO<sub>2</sub> zijn vrijwel geen gegevens bekend. Het lijkt aannemelijk dat het geen belangrijke tussen- of eindproducten van de buskruitreacties zijn. De emissie van SO<sub>2</sub> kan enkele tonnen bedragen, evenals die van H<sub>2</sub>S. Dit zal tot een gemiddelde concentratie van enkele tientallen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  leiden.



## 5 Gemeten concentraties

De hier gepresenteerde gegevens zijn allen afkomstig uit het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) van het RIVM. Uurwaarden hebben betrekking op het gemiddelde van het voorafgaande uur. Meetwaarden van het laatste uur van 1992 zijn niet beschikbaar om een computertechnische reden.

Metingen aan luchtverontreiniging door andere instanties, zoals de DCMR en OMEGAM, wijken niet wezenlijk af van hetgeen in het landelijk meetnet is waargenomen [Kummu, 1993] [Coolen, 1993]. In enkele steden binnen het Ruhrgebied werden, onder min of meer vergelijkbare weersomstandigheden, maximale half-uursgemiddelden van totaal atmosferisch stof (TSP) tot  $2 \text{ mg/m}^3$  waargenomen [Bruckmann, 1993].

### 5.1 Metingen van fijn stof

Het meetnet voor fijn stof bestond eind 1992 uit 13 stations, waarvan er twee in grote steden (Utrecht en Den Haag) zijn gelegen. Ook is er een meetpunt in Vlaardingen. De andere meetpunten staan op regionaal representatieve locaties.

Een deel van de meetwaarden in Utrecht en Den Haag is niet beschikbaar doordat de bovenste detectielimiet van  $1000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  is overschreden. De metingen gaan onder deze omstandigheden wel op de normale wijze door. Per uur wordt  $1 \text{ m}^3$  lucht aangezogen. Bij een belading van het filter van ongeveer  $2400 \text{ } \mu\text{g}$  wordt het filter gewisseld. Naast het beladen filter wordt dan het tijdstip van filterwisseling afgedrukt. Met uitzondering van de monitor in Den Haag wordt ook dagelijks om 23.56 uur van filter gewisseld. Indien het filter op meerdere malen per dag is gewisseld, kan uit het tijdsinterval tussen twee filterwisselingen een schatting van de concentratie fijn stof in die periode worden afgeleid. De op deze wijze geschatte concentraties zijn gegeven in tabel 2.

De metingen in de grote steden en het gemiddelde regionale verloop van de concentratie fijn stof rond de jaarwisseling is weergegeven in figuur 5. De metingen in de grote steden en Vlaardingen zijn uitgesloten bij het bepalen van het regionale gemiddelde. Ook de metingen bij Wageningen en Braakman zijn hierin niet meegenomen. Deze meetreeksen bleken, waarschijnlijk door de nabijheid van lokale emissies, op een aantal uren veel hogere waarden te bevatten dan het landelijk gemiddelde.

De dagen voor de jaarwisseling werden gekenmerkt door koud, windstil en helder winterweer waarbij de concentraties van diverse luchtverontreinigende stoffen konden oplopen. Zo was de gemiddelde concentratie van fijn stof in deze periode ongeveer  $80 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ , een verdubbeling van de jaargemiddelde waarde. In de steden was deze concentratie nog tien tot twintig  $\mu\text{g/m}^3$  hoger. In de loop van oudejaarsdag loopt de concentratie op de regionale stations verder op van  $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  tot ongeveer  $130 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  in de laatste uren van 1992. Op het station in Vlaardingen wordt eenzelfde stijging gemeten als op de regionale stations.

Ook in de grote steden zijn er op oudejaarsdag hogere concentraties waargenomen dan in de dagen ervoor. Bij het meetpunt in Den Haag loopt de concentratie 's ochtends op tot  $159 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ , in de middag is deze concentratie ruim gehalveerd, maar in de avond loopt de concentratie snel op en wordt na tien uur de bovenste detectielimiet van ongeveer  $1000 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  overschreden (figuur 5). Pas op nieuwjaarsdag na 2 uur daalt de concentratie weer onder deze waarde. Rond het meetpunt in Utrecht blijft de concentratie tot aan het begin van de middag van oudejaarsdag op een vergelijkbaar nivo als de dagen ervoor. Daarna stijgt de concentratie tot  $200 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  aan het eind van de middag en ruim  $300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  vanaf 19 uur. In de eerste drie

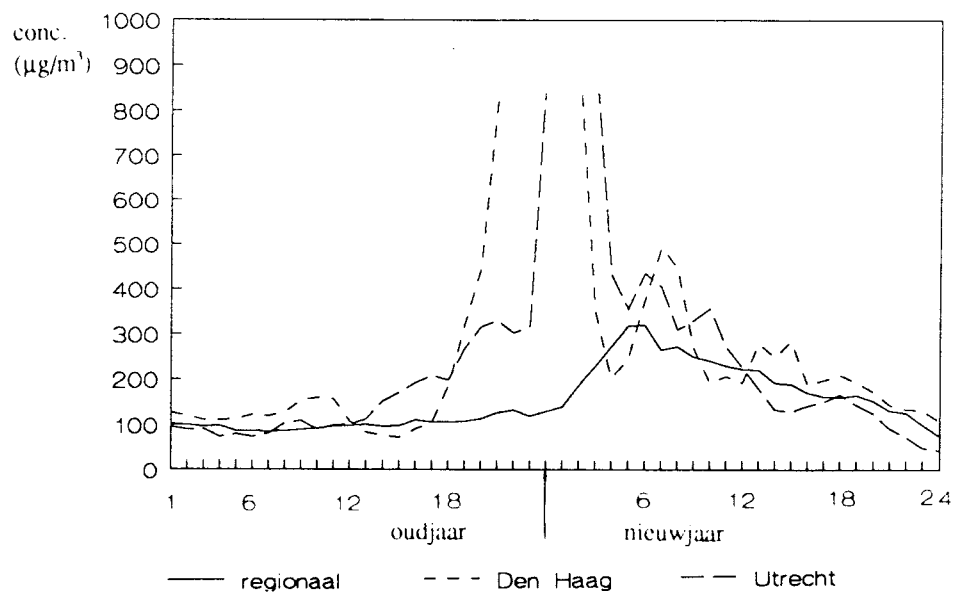
uren na de jaarwisseling is de bovenste detectielimiet bij het meetpunt in Utrecht overschreden.

Tabel 2 Tijden waarop de fijn stof monitors in Utrecht en Den Haag van filter wisselden, met de daaruit afgeleide concentratieschatting van fijn stof.

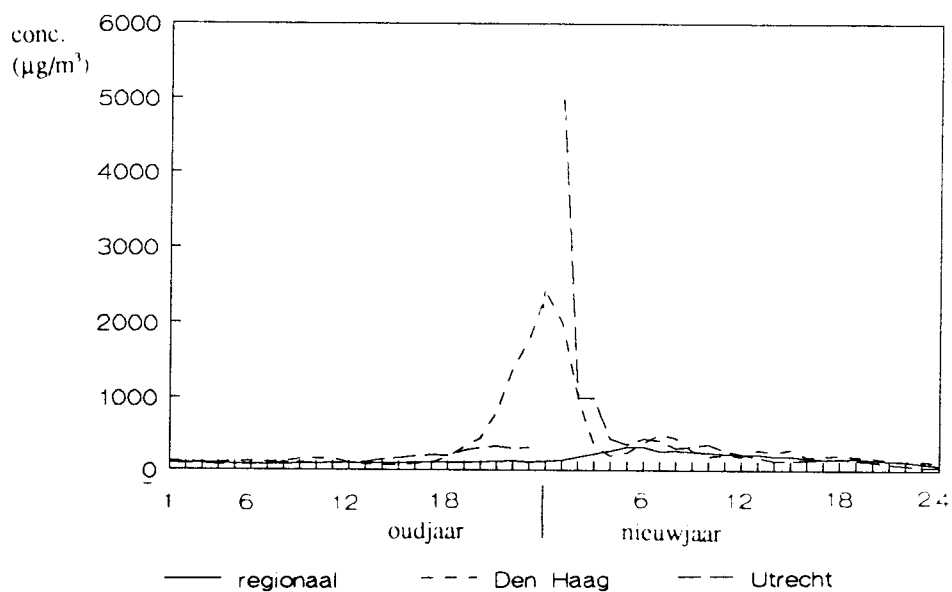
Locatie	Datum	Tijdstip	Concentratieschatting
Den Haag	92-12-31	19.38 - 23.19	Tot 21 uur $\pm 1000 \mu\text{g}$ belading (meting LML), Totale belading tot 23.19 is $\pm 4800 \mu\text{g}$ . Gemiddeld voor 22 en 23 uur zal de concentratie dan $\pm 1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zijn.
	93-1-1	0.18 2.06	Concentratie voor 24 uur; $2400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Gemiddelde concentratie voor uren 1 en 2; $\pm 1300 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Utrecht	92-12-31	23.56	
	93-1-1	0.30 0.59 4.14	Concentratie over eerste en tweede helft van uur 1: $\pm 5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Gemeten belading van uur 4: $\pm 400 \mu\text{g}$ (LML). Gemiddelde concentratie voor uren 2 en 3: $\pm 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$

\* Het afgedrukte tijdstip bij dit filter was onleesbaar

### A Gemeten concentraties



### B Gemeten en via filterwisseling geschatte concentraties



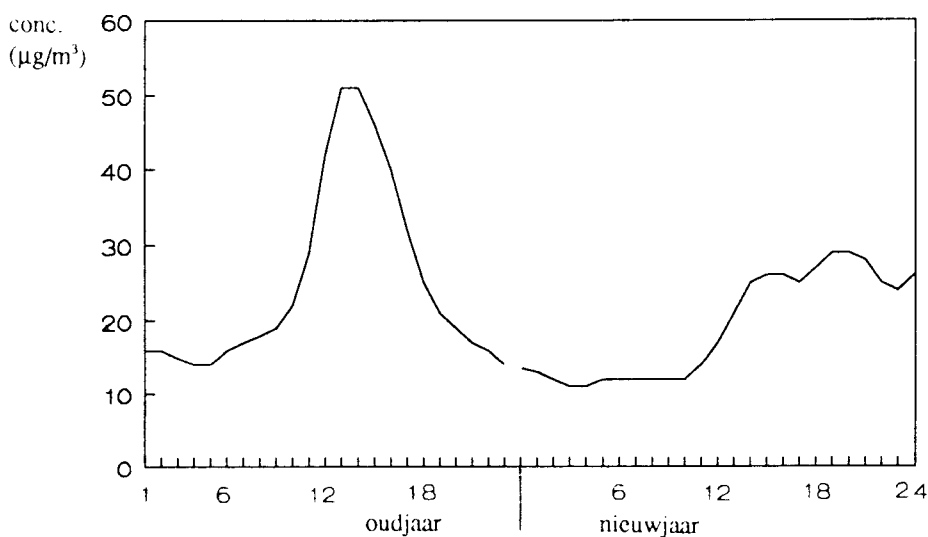
Figuur 5 De gemeten regionale concentratie fijn stof en de concentratie in steden rond de jaarwisseling. Meetreeksen die sterk beïnvloed zijn door lokale emissies (Wageningen en Braakman) zijn weggelaten bij de bepaling van de regionale concentratie.

## 5.2 Metingen van SO<sub>2</sub>

Het meetnet voor SO<sub>2</sub> bestond in 1992 uit ruim 80 meetstations, voornamelijk op regionaal representatieve locaties. Via het landelijk meetnet worden slechts op enkele plaatsen SO<sub>2</sub>-metingen binnen de bebouwde kom verricht. Als aanvulling is een overzicht van de metingen van de DCMR en OMEGAM gegeven (tabellen 4 en 5).

In figuur 6 is het verloop van de regionale SO<sub>2</sub>-concentratie weergegeven. Dit is het gemiddelde van de meetreeksen van 75 locaties die niet door plaatselijke emissies lijken te zijn beïnvloed. De concentratie van SO<sub>2</sub> op 30 en 31 december 1992 was lager dan verwacht bij het heersende weertype en de aanwezige concentratie fijn stof. Op enkele meetlocaties werd een daggemiddelde van rond de 50 µg/m<sup>3</sup> bereikt, maar over alle stations gemiddeld was dit slechts 25 µg/m<sup>3</sup>. Hierbij was het uurgemiddelde aan het begin van de middag het hoogst, ongeveer 50 µg/m<sup>3</sup>. Tegen middernacht was dit gemiddelde teruggelopen tot 14 µg/m<sup>3</sup>. In Den Haag neemt de concentratie in de avond duidelijk toe, tot 84 µg/m<sup>3</sup>, andere steden laten een afname in de avond zien.

Na middernacht is op enkele locaties, gelegen in de bebouwde kom of in de buurt ervan, een sterke stijging in de concentratie van SO<sub>2</sub> waargenomen (tabellen 3,4 en 5). Op de 75 regionale LML-stations die verder van de bebouwde kom lagen en enkele andere stations in steden is in de hele nacht geen merkbare stijging in de SO<sub>2</sub>-concentratie waargenomen (figuur 6, tabellen 3,4 en 5).



Figuur 6 De regionale concentratie van SO<sub>2</sub> rond de jaarwisseling. Meetreeksen met een duidelijke lokale beïnvloeding zijn niet bij de bepaling van het gemiddelde meegenomen.

Tabel 3 Metingen van SO<sub>2</sub> rond de jaarwisseling in µg/m<sup>3</sup>. Alleen stations in de bebouwde kom en regionale stations met verhoogde waarden zijn weergegeven.

meetstation	23 uur oudjaar	1 uur nieuwjaar	2 uur nieuwjaar
404 Den Haag	84	297	101
416 Vlaardingen	20	164	190
418 Rotterdam	56	384	128
425 Spijkenisse	12	83	168
433 Vlaardingen	29	20	31
439 Schiedam	18	40	62
443 Naaldwijk	25	225	99
511 Velsen	14	326	205
520 Amsterdam	14	15	13
724 Wageningen	6	7	12
903 Delfzijl	31	61	42
913 Sappemeer	10	18	97

Tabel 4. Uurgemiddelde concentraties van SO<sub>2</sub> in of nabij de bebouwde kom in het Rijnmondgebied [Kummu, 1993].  
Uurgemiddelden van het laatste uur van oudjaar en de eerste twee uren van nieuwjaar in µg/m<sup>3</sup>.

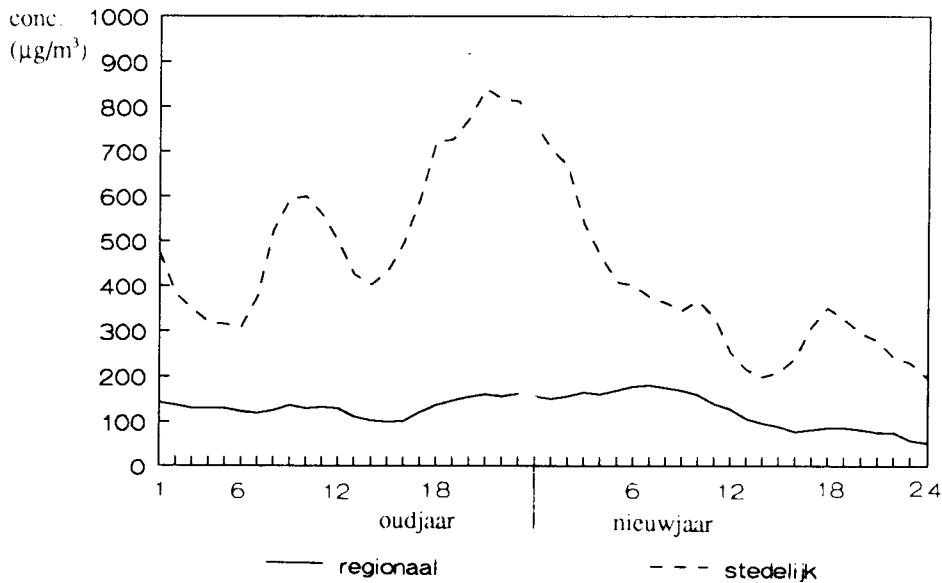
Aard van de locatie	DCMR-station	24 uur	1 uur	2 uur
Stedelijk	6	43	276	153
	7	14	82	31
	8	18	49	38
	9	9	80	115
	11	13	198	236
	12	12	201	73
	22	29	148	41
	Dorp / rand stad	2	16	70
3		3	11	5
4		11	72	30
5		1	5	18
13		5	23	69
14		8	85	239
17		15	22	20
18		8	122	85
19		13	59	49
20		1	6	2
Industriegebied	10	8	20	13
	15	11	15	13
Landelijk	1	0	10	0
	16	0	6	3
	21	0	21	3

Tabel 5. Uurgemiddelde concentraties van SO<sub>2</sub> in of nabij de bebouwde kom in Amsterdam [Coolen, 1993].  
Uurgemiddelden van het laatste geregistreerde uur van oudjaar en de eerste twee uren van nieuwjaar in µg/m<sup>3</sup>.

Aard van de locatie	OMEGAM-station	23 uur	1 uur	2 uur	3 uur
Binnenstad	5	35	307	137	71
Nabij woonwijken	6		16	20	25
	8		20	33	39
	10		76	145	116
	12		25	31	63
Buiten, nabij stad	1	16	50	81	58
	3	8	16	22	19
	4	8	19	17	16

### 5.3 Metingen van NO

Op bijna vijftig plaatsen wordt NO gemeten, waarvan ruim de helft op regionaal representatieve locaties. In figuur 7 is de gemiddelde concentratie van de regionale stations en de stadsstations op oud- en nieuwjaar weergegeven.



Figuur 7 De regionale en stedelijk gemiddelde concentratie van NO rond de jaarwisseling.

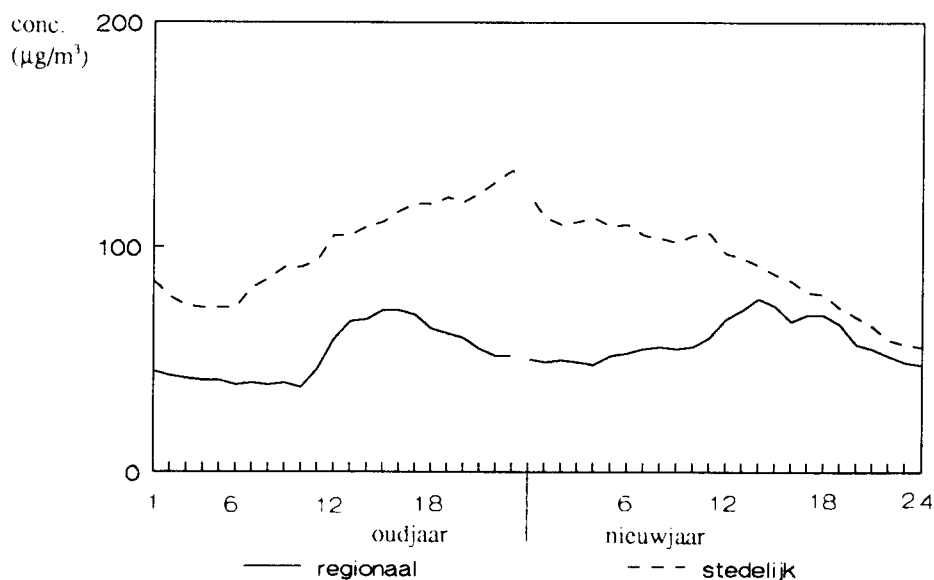
De regionale meetreeksen rond de jaarwisseling geven waarden aan die gemiddeld tussen 100 tot 160  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  variëren. Een effect van het afsteken van vuurwerk is hierin niet te ontdekken.

Op oudejaarsdag is tot het begin van de avond op stads- en straatstations een concentratie gemeten van 200 tot 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in de avond is dit ongeveer 800  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . In de eerste uren van het nieuwe jaar is deze concentratie gemiddeld 700  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , waarna de concentratie verder daalt. Lokaal zijn er in de avond en in de eerste twee uren van het nieuwe jaar uurwaarden gemeten die enkele honderden  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  hoger zijn dan de waarden op dezelfde locatie in de uren ervoor en erna.



## 5.4 Metingen van NO<sub>2</sub>

Metingen van NO<sub>2</sub> vinden plaats op dezelfde locaties als die van NO. In figuur 8 is de gemiddelde concentratie van de regionale stations en de stadsstations op oud- en nieuwjaar weergegeven.



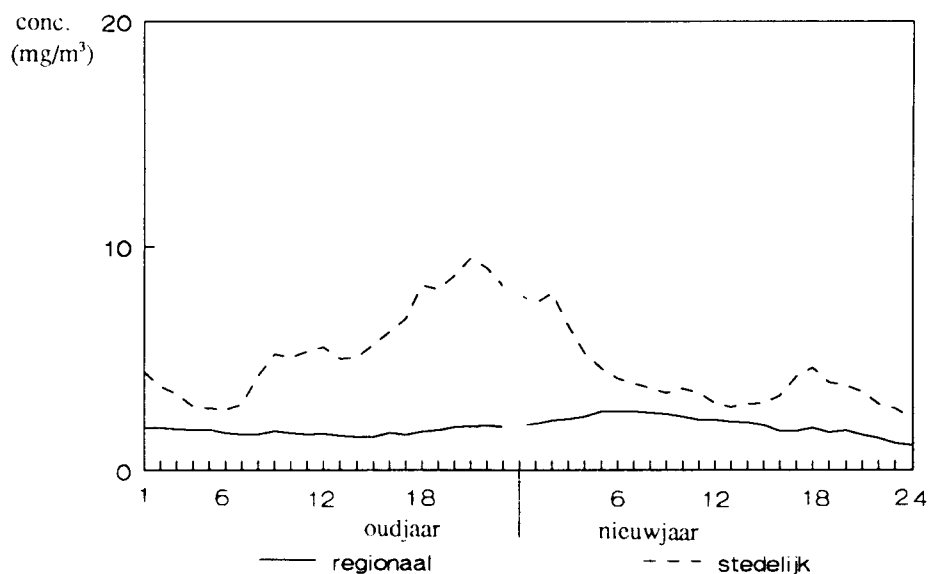
Figuur 8 De regionale en stedelijk gemiddelde concentratie van NO<sub>2</sub> rond de jaarwisseling.

Op regionale meetstations was op oudejaarsdag en nieuwjaarsdag de gemiddelde NO<sub>2</sub>-concentratie overdag 70, en in de nacht 50 µg/m<sup>3</sup>. Hierin is geen effect van vuurwerkemissies te onderkennen.

Bij stads- en straatstations is de concentratie gemiddeld 100 µg/m<sup>3</sup>. Tijdens de laatste uren van 1992 is deze het hoogst, gemiddeld 130 µg/m<sup>3</sup>. Op enkele locaties worden waarden boven 200 µg/m<sup>3</sup> bereikt. In het eerste uur van het nieuwe jaar zijn deze concentraties ongeveer 20% lager dan in de uren ervoor. Er zijn lokaal geen uurwaarden die duidelijk afwijken van de waarden die in de uren ervoor en erna zijn gemeten.

## 5.5 Metingen van CO

Op ruim twintig locaties wordt CO gemeten, de meeste van deze meetstations liggen in een stedelijke omgeving. In figuur 9 is de gemiddelde concentratie van de regionale stations en de stadsstations op oud- en nieuwjaar weergegeven.



Figuur 9 De regionale en stedelijk gemiddelde concentratie van CO rond de jaarwisseling.

De gemiddelde concentratie bij regionale meetlocaties was ongeveer  $2 \text{ mg/m}^3$ . In de loop van de nacht van de jaarwisseling neemt de concentratie toe met  $0,5 \text{ mg/m}^3$ .

Binnen de steden is de concentratie overdag op oudjaar ongeveer  $5 \text{ mg/m}^3$ . Op oudejaarsavond neemt deze concentratie toe tot  $9 \text{ mg/m}^3$ . Tijdens de jaarwisseling zakt de concentratie naar  $8 \text{ mg/m}^3$ . In de uren erna neemt deze nog verder af tot overdag waarden van 3 tot  $4 \text{ mg/m}^3$  zijn bereikt. Op oudejaarsavond zijn er lokaal uurwaarden gemeten die tot  $6 \text{ mg/m}^3$  hoger waren dan tijdens de uren ervoor en erna.

## 5.6 Metingen van andere stoffen via het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit

De metingen van andere componenten, zoals zwarte rook, stoffen in regenwater, zware metalen etc. zijn hier niet beschouwd. Redenen hiervoor zijn onder andere dat de monsternamen tot een te grote middelingstijd leiden en dat meetwaarden met een grote tijdsvertraging beschikbaar komen. Verder lijken, met uitzondering van zware metalen, de andere gemeten componenten geen bijdrage te kunnen leveren die tot een duidelijke verbetering van het inzicht kan leiden.

## 5.7 Correlaties tussen concentratiestijgingen

De meest opvallende concentratiestijging tijdens de jaarwisseling is die van fijn stof. Voor  $\text{SO}_2$  is het effect van vuurwerkemissies op de concentratie aanmerkelijk kleiner, en voor stoffen als CO, NO en  $\text{NO}_2$  is het effect van vuurwerk niet direct in de meetreeksen zichtbaar. Gelijktijdige metingen van een aantal stoffen op dezelfde locatie kunnen extra informatie geven.

Concentraties van fijn stof,  $\text{SO}_2$ , NO en CO blijken vaak gelijktijdig te stijgen of te dalen. In tabel 6 zijn de meetwaarden gegeven van locaties waar sterke stijgingen optraden en waar meer dan één van bovengenoemde componenten worden gemeten.  $\text{NO}_2$  is niet in deze tabel opgenomen omdat hiervan geen concentratiestijgingen werden waargenomen die verband vertonen met toenames in de concentraties van de andere stoffen. In tabel 7 zijn de verhoudingen tussen de concentratietoenames van de verschillende stoffen aangegeven.

Tabel 6 Lokale concentratieverhogingen van fijn stof, SO<sub>2</sub>, CO en NO in µg/m<sup>3</sup>  
Uurwaarden van oudejaarsavond 18 uur tot nieuwjaarsnacht 2 uur

Locatie		18	19	20	21	22	23	1	2
236 Eindhoven	CO			11010	13330	13730			
	NO			800	918	1034			
404 Den Haag	FS	185	320	445	821	±2000	±2000	±2000	
	SO <sub>2</sub>	37	36	43	50	54	84	297	
	NO	377	456	602	754	896	1284	537	
418 Rotterdam	SO <sub>2</sub>						56	384	
	CO						4790	6240	
	NO						416	733	
433 Vlaardingen	FS							184	576
	SO <sub>2</sub>							20	31
	NO							483	748
437 Westmaas	FS							78	252
	SO <sub>2</sub>							5	7
	CO							1360	1640
	NO							59	97
443 Naaldwijk	SO <sub>2</sub>						25	225	
	NO						467	457	
638 Utrecht	CO			9810	16230	16530			
	NO			980	1439	1339			
639 Utrecht	FS	198	268	315	330	302	317	±5000	
	CO	10000	12430	15350	17370	12380	12230	16640	
	NO	1357	1375	1622	1801	1483	1363	1732	
724 Wageningen	FS							216	737
	SO <sub>2</sub>							7	12
2* Maassluis	SO <sub>2</sub>						16	70	
	NO						170	427	
12* Hoogvliet	SO <sub>2</sub>						12	201	
	NO						286	494	
22* Schiedam	SO <sub>2</sub>						29	148	
	NO						590	629	

\* Deze gegevens zijn afkomstig van de DCMR [Kummu, 1993], meetwaarden van 24 en 1 uur.

Tabel 7 Verhoudingen tussen concentratiestijgingen van fijn stof, SO<sub>2</sub>, CO en NO. FS/CO geeft het quotiënt van de concentratiestijgingen uit tabel 6 van fijn stof en CO over de aangegeven uren. Daar waar de concentratie van één van de componenten vrijwel niet stijgt of zelfs daalt is het quotiënt weergegeven als " - " (andere factoren dan emissies van vuurwerk overheersen dan de verhouding).

Locatie	uren	FS/SO <sub>2</sub>	FS/CO	FS/NO	SO <sub>2</sub> /CO	SO <sub>2</sub> /NO	CO/NO
236 Eindhoven	20/21 20/22						20 10
404 Den Haag	18/19 18/20 18/21 18/22-23 21/22-23 23/1	- 40 50 60 60 -		2 1 2 3 3 -		- 0,03 0,03 0,04 0,06 -	
418 Rotterdam	23/1				0,2	1	
433 Vlaardingen	1/2	40		2		0,04	
437 Westmaas	1/2	90	0,6	5	0,01	0,05	7
443 Naaldwijk	23/1					-	
638 Utrecht	20/21 20/22						10 20
639 Utrecht	18/19 18/20 18/21 23/1		0,03 0,02 0,02 1	- 0,4 0,3 10			- 20 20 10
724 Wageningen	1/2	100					
2 Maassluis	24/1					0,2	
12 Hoogvliet	24/1					1	
22 Schiedam	24/1					3	

## 5.8 Waarnemingen m.b.t. de samenstelling van fijn stof

De filters van de fijn-stof monitoren in Utrecht en Den Haag zijn nader onderzocht. Er was een opvallend kleurverschil waarneembaar tussen het stof in de eerste uren na de jaarwisseling en dat op andere dagen. Normaal heeft het filter een zwarting die aan houtskoolachtig materiaal doet denken. Net na de jaarwisseling zijn de filters grijzer, in het eerste uur van 1993 is het opgevangen materiaal in Utrecht lichtgrijs. Met behulp van een microscoop werd in dit materiaal voornamelijk een lichte massa waargenomen met enkele helder witte deeltjes en enkele zwarte deeltjes.

De filters van de monitoren bij Westmaas en Leiduin kunnen als indicatie van de regionale belasting in het westen van Nederland dienen. Op oudejaarsavond 24 uur werd de dagelijkse filterwisseling uitgevoerd. Aan het eind van de nacht, rond 7 uur, werden op beide stations de filters gewisseld wegens maximale stofbelading. Het ingevangen stof van nieuwjaarsnacht bleek dezelfde kenmerkende grijzige kleur te hebben als die in Utrecht en Den Haag in de eerste uren na de jaarwisseling. De filters van oudejaarsdag waren gitzwart.

Enkele filters uit Utrecht werden nader bestudeerd onder een electronenmicroscoop met EDAX-elementenanalyse. Het beladen filter van 24 december 1992 uit Utrecht werd vergeleken met die van Utrecht met materiaal van het derde en vierde uur van nieuwjaarsdag en met die uit Den Haag met stof uit het tweede uur van 1993. Het filter uit Den Haag lijkt op het eerste gezicht minder met stof beladen te zijn dan de andere filters. De vezelstructuur van het filter is nog duidelijk waarneembaar en plaatselijk zijn holtes in het filter waarneembaar (figuur 10). Dezelfde vezelstructuur was ook geconstateerd bij de filters uit Den Haag van 30-12 (15 uur) en oudejaarsdag 21 en 23 uur. Van de locatie in Utrecht was een extra filter van nieuwjaarsdag 12 uur onderzocht, deze had hetzelfde dicht beladen uiterlijk als de andere filters uit Utrecht.

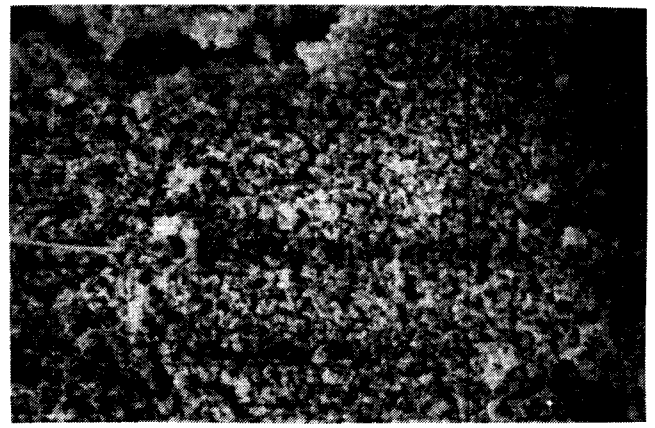
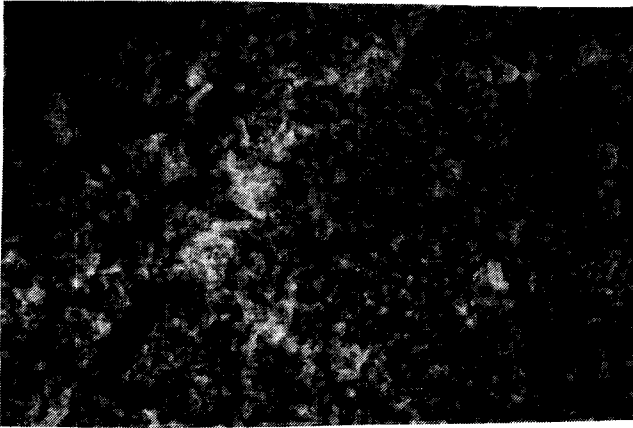
Uit de structuur van de monsters bleek dat de meeste deeltjes een diameter tot ongeveer een micrometer hebben. De structuur is erg fijnkorrelig, gladde bolvormige deeltjes werden vrijwel niet waargenomen (figuur 10). Deze waarnemingen geven aanleiding om te veronderstellen dat het verbrandingsproducten zijn. Het lijkt daarom aannemelijk dat de waargenomen concentraties fijn stof voornamelijk ontledingsproducten van vuurwerk zijn, onverbrande vuurwerkmaterialen lijken in dit stof vrijwel niet voor te komen.

Met behulp van EDAX kon een indicatie worden verkregen van de belangrijkste aanwezige elementen in het fijn stof. Het filtermateriaal zelf bevatte voornamelijk silicium, met daarnaast wat kalium, calcium, barium en zink (figuur 11). Het filter uit Utrecht van 24 december gaf hier bovenop een grote piek van zwavel en een kleine van ijzer. De monsters van nieuwjaarsnacht gaven grote pieken van zwavel, chloor en kalium naast die van silicium te zien. De kleine pieken van barium en zink lijken afkomstig van het filtermateriaal.

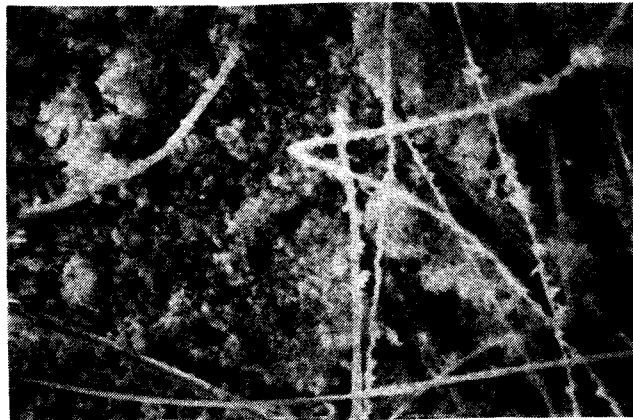
Enkele filters van de meetapparatuur voor fijn stof zijn nader geanalyseerd via de veel nauwkeurigere ICP-MS techniek [Van der Velde-Koerts, 1993]. Doordat het glasvezelfilter waarop het monster is ingevangen zelf aanzienlijke concentraties van diverse elementen bevat, konden veel elementen niet of slechts onnauwkeurig worden bepaald. De concentraties van kalium, magnesium, aluminium, strontium en lood in het stof konden redelijk tot goed worden bepaald (tabel 8). De concentraties van barium, boor, natrium, zink en calcium zullen elk niet groter zijn geweest dan hooguit enkele procenten van het in het filter aanwezige fijn stof. Koper en titaan dragen hooguit voor enkele tienden van procenten bij, en de bijdragen van cadmium, antimoon, arseen, rubidium, yttrium en lanthaan liggen hooguit in de orde van honderdsten van procenten. Waarschijnlijk zijn voor veel van deze stoffen de werkelijke bijdragen veel kleiner dan de hier geschatte bovengrenzen.

*Utrecht 24 december*

*Utrecht 1 januari*

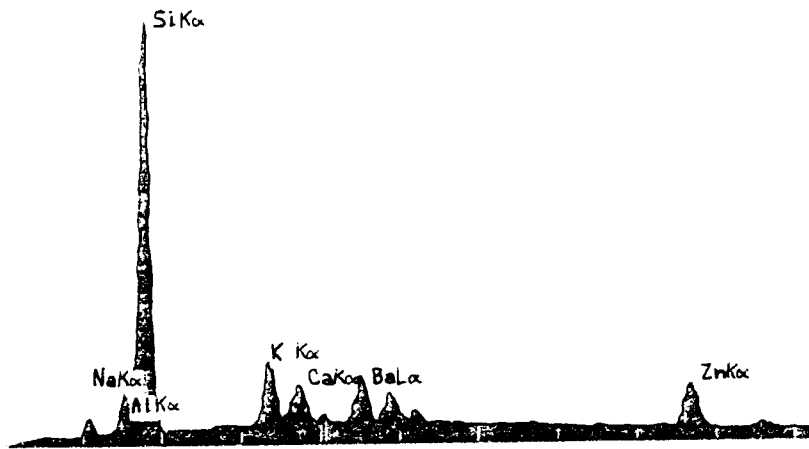


*Den Haag 1 januari*

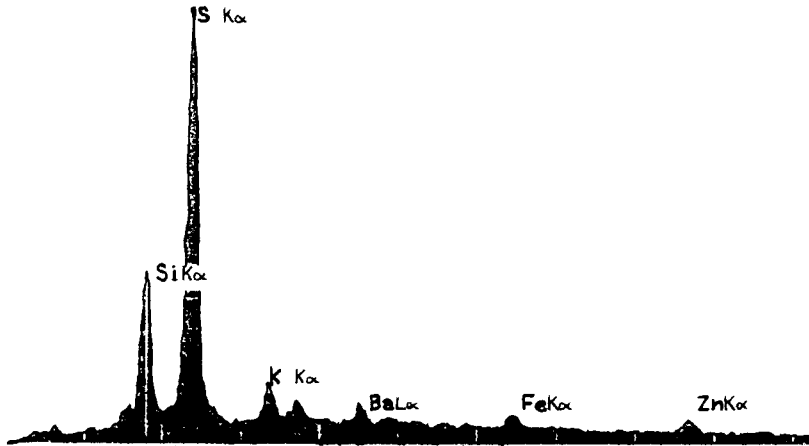


**Figuur 10** Opnamen met behulp van een scanning electronenmicroscop van enkele filters met fijn stof. Vergroting 900 maal.

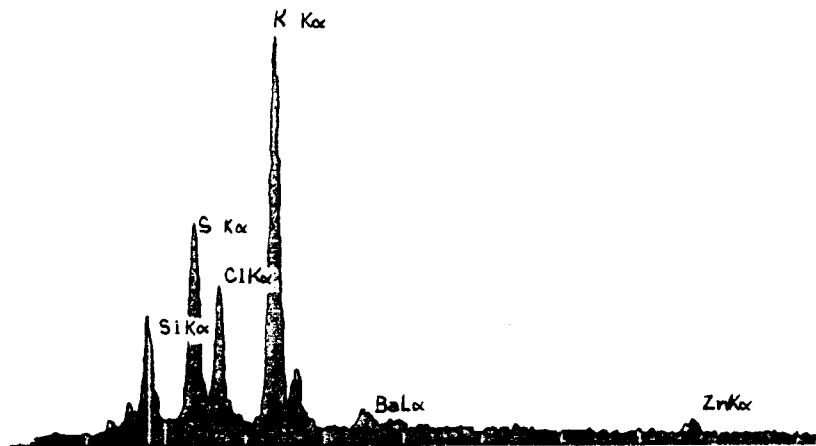
*Filtermateriaal*



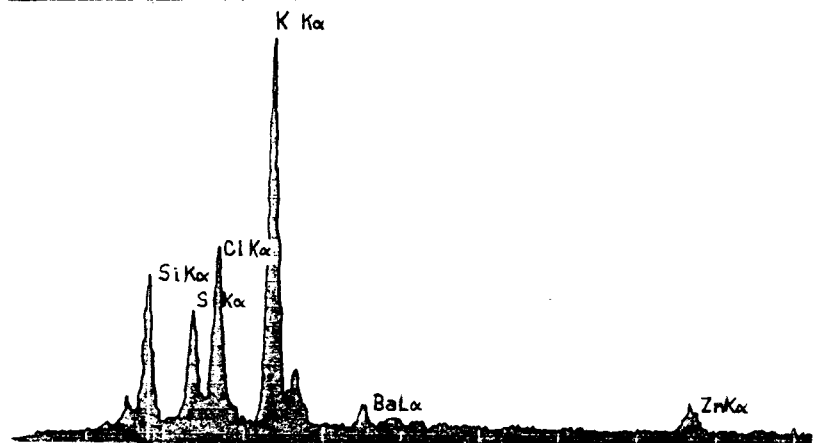
*Utrecht 24 december*



*Utrecht 1 januari*



*Den Haag 1 januari*



Figuur 11 EDAX-analyse van enkele filters met fijn stof



Tabel 8 Concentraties van enkele elementen in diverse filters met fijn stof. De concentraties zijn gegeven als massapercentage van de totale hoeveelheid fijn stof in het filter, na correctie voor de concentratie afkomstig van het gedestrueerde filtermateriaal.

Locatie	Utrecht	Utrecht	Westmaas	Den Haag	Leiduin	Utrecht 23 dec	concentraties gedestruerd filter  [µg]
tijdsduur monstername [uur] ingevangen stof [µg]	0,5 ± 2400	0,5 ± 2400	6,5 ± 2400	1,0 ± 2400	7,8 ± 2400	24 ± 1800	
Kalium	44	60	24	16	16	± 0	1200 ± 100
Strontium	0,3	0,3	0,25	0,2	0,15	± 0	9,5 ± 1,0
Magnesium	3	4	3	1,5	2	± 0	41 ± 6
Aluminium	3	5	3	1	2	± 0	360 ± 20
Lood	0,45	0,4	0,3	0,25	0,3	0,3	< 1

De gemeente Eindhoven heeft een filter van een high volume sampler (HVS) laten onderzoeken, eveneens via de ICP techniek [Sijmons, 1993]. Het onderzochte filter bevat stof (grof en fijn) van nieuwjaarsdag van een binnenplaats bij een politiebureau, gelegen in een woonwijk. Daggemiddeld was er 208  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  stof aanwezig, de achtergrondconcentratie was op deze dagen rond de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De concentraties die in het stof werden gemeten, zijn omgerekend naar daggemiddelde concentraties in de buitenlucht. Deze concentraties zijn gegeven in tabel 9.

Tabel 9 Concentraties van diverse elementen in luchtstof in Eindhoven in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  [Sijmons, 1993]

Element	Daggemiddelde	Achtergrond
Arseen	0,02	
Antimoon	1,5	
Cadmium	< 0,002	
Chroom	0,003	
Koper	0,2	$\pm 0,06$
Aluminium	1,3	
Barium	1,6	
Cobalt	< 0,002	
IJzer	0,5	
Kalium	25	
Magnesium	2,5	
Natrium	3,4	
Strontium	0,44	
Titaan	0,015	
Zwavel	102	
Totaal stof	208	$\pm 100$

## 6 Discussie van concentratiebepalingen

### 6.1 Fijn stof

De concentratie van fijn stof kan zowel direct door metingen als indirect via emissieschattingen worden bepaald. Voor de beschrijving van de hoogste uurgemiddelde concentraties in steden zijn er, door overschrijding van de bovenste detectielimiet, geen directe meetwaarden beschikbaar. Om hier toch een schatting van te maken zijn er diverse methoden toegepast. Deze worden hieronder besproken.

#### Concentratieschattingen uit filterwisseling

Uit tabel 2 blijkt dat in Utrecht en Den Haag uurgemiddelde concentraties van 2400 tot 5000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  tijdens de jaarwisseling zijn voorgekomen. Dit is een redelijk betrouwbare schatting voor de twee locaties waarop tabel 2 betrekking heeft. In Vlaardingen werd een maximum concentratie van bijna 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  waargenomen. De meetwaarde van het derde uur in Vlaardingen ontbreekt, niet duidelijk is of dit veroorzaakt wordt door overschrijding van de bovenste detectiegrens van 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De spreiding in de concentraties in woonwijken kan aanzienlijk zijn, waardoor gegevens van deze beperkte groep locaties alleen indicatief kunnen zijn voor een schatting van opgetreden stedelijke concentraties. De waarnemingen uit Den Haag zijn mogelijk minder representatief voor het algemene stedelijke beeld, onder meer door het afwijkende verloop van de concentratie fijn stof in de avond (figuur 5), het ontbreken van de op andere locaties gevonden correlaties tussen concentratiestijgingen van diverse stoffen in het uur rond de jaarwisseling (tabel 7) en het traditioneel grote aandeel van brandjes in de feestelijke activiteiten (bijlage 2).

#### Concentratieschattingen uit emissies

De verspreiding van de luchtverontreiniging onder de gegeven - extreme - omstandigheden laat geen schatting via de op het RIVM aanwezige atmosferische verspreidingsmodellen toe. Daarom is voor de schattingsmethode uit hoofdstuk 4 gekozen. Deze berekening van de stedelijke concentratie fijn stof via emissiegegevens gaat uit van een aantal vereenvoudigingen die er toe leiden dat de berekende stedelijke concentratie van 5000 à 10.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  slechts een grove benadering van de werkelijkheid is.

Zo wordt de geschatte hoeveelheid vuurwerk van 3800 ton verondersteld tussen 0 en 1 uur van nieuwjaarsdag te worden afgestoken. Tevens wordt aangenomen dat al het vuurwerk tot volledige ontbranding overgaat, dat alle emissies binnen de menglaag van 50 meter plaatsvinden en dat alle reactieproducten die hierbij ontstaan een uur lang niet horizontaal verspreiden. Ondanks het windstille karakter van het weer is de aanname dat de stoffen minstens een uur in de woonomgeving blijven hangen veelal niet gerechtvaardigd voor kleinere bewoonde gebieden en buitenwijken van steden. Alle vaste reactieproducten worden verondersteld volledig als fijn stof te zullen voorkomen. Deze aannamen leiden tot een overschatting in de berekende concentraties.

Andere vereenvoudigingen kunnen tot een onderschatting van de de concentraties op straatnivo leiden. Zo wordt de - onbekende - bijdrage van illegaal vuurwerk niet in de berekeningen meegenomen. De emissie door branden wordt niet in de berekening opgenomen,

hoewel deze lokaal, bijvoorbeeld in bepaalde wijken in Den Haag, mogelijk een factor van belang zal zijn geweest. De berekeningen zijn gebaseerd op verkoopcijfers van voorgaande jaren. Gezien de stijgende tendens in de vuurwerkimporten zal de werkelijk verkochte hoeveelheid over december 1992 wat hoger zijn dan hier verondersteld. Verder gaan de berekeningen uit van een homogene menging in de onderste 50 meter van de atmosfeer. Doordat de meeste emissies op straatniveau plaatsvinden, zal in het eerste uur na de jaarwisseling de concentratie in straten hoger zijn dan het gemiddelde in de menglaag van 50 meter.

Duidelijk is dat de concentratieschatting via emissies slechts tot een indicatie van de opgetreden concentraties leidt. Er is geen duidelijke aanwijzing dat de concentratie in grote steden via deze methode systematisch wordt over- of onderschat. In kleinere plaatsen en aan de windopwaarts gelegen rand van steden zal de concentratie over het algemeen worden overschat. Voor een dorp met een doorsnede van enkele kilometers kan de overschatting door bijmenging van schonere lucht van buitenaf ongeveer een factor twee zijn, in kleine dorpskernen kan de overschatting een factor tien bedragen.

#### Concentratieschattingen voor woonwijken via gemeten regionale concentraties

Uit de metingen blijkt dat, gemiddeld over de regionale meetstations, aan het eind van de nacht de concentratie fijn stof een maximum bereikte van ruim  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ervan uitgaande dat de basisbelasting - veroorzaakt door andere bronnen dan vuurwerk en brandjes - eenzelfde verloop toonde als de dagen ervoor, is van deze piekwaarde in het landelijk gemiddelde ongeveer 200 tot  $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$  afkomstig van vuurwerk en brandjes. Deze verhoging van het landelijk gemiddelde kan als indicatie dienen voor de hoeveelheid fijn stof die in het eerste uur van 1993 boven woonwijken hing.

Als benadering wordt er van uitgegaan dat alle vuurwerk in dit eerste uur in de woonwijken is afgestoken, dat er in het eerste uur geen horizontale verspreiding plaatsvindt en dat aan het eind van de nacht de stoffen vrij homogeen over Nederland zijn verspreid. Ongeveer 5% van het oppervlak van Nederland bestaat uit woonwijken, zodat horizontale verspreiding over Nederland in de nacht tot een verdunning van ongeveer een factor 20 zal leiden. Verder blijkt uit tabel 1 dat tussen 1 en 6 uur de menglaaghoogte op het platteland toenam van ongeveer 15 tot 150 meter. Hier wordt verondersteld dat de vuurwerkemissies zich over alle uren in de hoogte homogeen hebben verdeeld over de menglaag, en dat in het eerste uur van 1993 de menglaaghoogte boven steden 50 meter was. Dit betekent dat er tussen 1 en 6 uur 's nachts een verdunningsfactor geschat kan worden van 3 ten gevolge van de toename van de menglaaghoogte.

Indien de verhoging in de fijn stof concentratie van 6 uur, ruim  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , wordt vermenigvuldigd met de verdunningsfactoren, 3 en 20, komt men op een gemiddelde concentratie fijn stof van ongeveer  $10.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  boven woonwijken in het eerste uur van 1993.

De afgeleide verdunningsfactoren zijn slechts een grove benadering. De gemiddelde menglaaghoogte boven steden is zeker niet binnen een factor twee nauwkeurig aan te geven. De veronderstelde homogene verspreiding over geheel Nederland na zes uren lijkt in tegenspraak met de aanname dat er geen horizontale verspreiding in het eerste uur optrad. De gemeten windsnelheid, kleiner dan 1 m/s, geeft aan dat in het eerste uur een horizontale verspreiding tot maximaal enkele kilometers heeft plaatsgevonden. De aangenomen afwezigheid van horizontale verspreiding in het eerste uur zal alleen terecht zijn voor plaatsen met een diameter van meer dan enkele kilometers, dus voor de grote steden als geheel en voor

de centra en de daarvan windafwaarts gelegen wijken van kleinere steden. Aan het eind van de nacht zullen de stoffen met deze windsnelheid tot 20 km van de bron verspreid zijn. Door de relatief korte afstanden tussen dorpen en steden zal een verspreiding over 20 km vanuit de bebouwde kom toereikend zijn om een vrij homogeen concentratieveld over Nederland te bereiken, met de hoogste concentraties in het westen van het land en de laagste in het noorden. Dit komt goed overeen met het concentratiepatroon dat aan het eind van de nacht is gemeten.

#### Concentratieberekeningen voor woonwijken via SO<sub>2</sub>-concentraties

Metingen van fijn stof in de bebouwde kom zijn beperkt tot slechts drie locaties. Deze metingen kunnen een vertekend beeld van de situatie geven door plaatselijke verschillen in emissies als gevolg van vuurwerk en brandjes. Op een aantal andere plaatsen in of nabij de bebouwde kom in Nederland wordt SO<sub>2</sub> gemeten. Uit tabel 7 blijkt een duidelijk verband tussen de toenames in de concentraties van fijn stof en SO<sub>2</sub>. Stijgende meetwaarden van CO en NO zijn niet eenduidig in verband te brengen met een toename van de concentratie fijn stof.

Over de hoeveelheid SO<sub>2</sub> die bij het afsteken van buskruit vrijkomt is slechts een enkel meetgegeven uit de vorige eeuw bekend [Menke, 1978]. Hieruit kan een verhouding tussen de emissies van fijn stof en SO<sub>2</sub> van 200 worden afgeleid. Dit verhoudingsgetal kan bij de emissies van vuurwerk zeker enkele malen groter of kleiner zijn, onder meer omdat de nauwkeurigheid van de onderliggende meting van SO<sub>2</sub> onduidelijk is en omdat de samenstelling van de sassen in vuurwerk vaak duidelijk anders zijn dan die van buskruit, waardoor andere chemische reacties zullen optreden.

De in tabel 7 gegeven verhoudingen tussen de stijgingen in de concentraties van fijn stof en SO<sub>2</sub> liggen gemiddeld rond de 50. De verhoudingen zijn binnen een factor twee gelijk op vier geheel verschillende locaties, ofschoon deze voornamelijk gebaseerd zijn op stijgingen in de concentratie van SO<sub>2</sub> van slechts enkele µg/m<sup>3</sup>. Alleen in Den Haag zijn twee afwijkende verhoudingen waargenomen, en wel bij de concentratiestijging van fijn stof van 18 naar 19 uur en de stijging van 23 uur naar het eerste uur van 1993. De verhouding van de concentratieveranderingen tussen 18 en 19 uur is zeer onbetrouwbaar omdat de verwachte concentratieverandering van SO<sub>2</sub> in dat uur vrijwel verwaarloosbaar is, gezien de beperkte toename van de concentratie fijn stof (tabel 6). De concentratie fijn stof steeg niet sterk net na de jaarwisseling, terwijl die van SO<sub>2</sub> dat wel deed. Het in het eerste uur van 1993 in den Haag opgevangen materiaal had een wat minder lichte tint dan dat uit Utrecht om dezelfde tijd. Verderop, bij de bespreking van de samenstelling van het stof, wordt afgeleid dat ongeveer de helft van dit stof niet afkomstig is van vuurwerk. De metingen van deze locatie rond 24 uur zijn hierdoor niet geschikt voor een afleiding van algemeen toepasbare concentratieverhoudingen tussen fijn stof en SO<sub>2</sub> ten gevolge van het afsteken van vuurwerk.

Tijdens de jaarwisseling van 1991/1992 werd voor het eerste uur van 1992 in Den Haag een verhouding tussen concentratiestijgingen van fijn stof en SO<sub>2</sub> van ongeveer 13 waargenomen. Er was echter op dat moment veel wind en de concentratiestijging van SO<sub>2</sub> bleef beperkt tot enkele tientallen µg/m<sup>3</sup>. Tevens was dit het eerste uur waarin via het LML fijn stof werd gemeten, zodat onbekend is wat de concentratie fijn stof in de uren ervoor was. Ook is volstrekt onduidelijk of de enkele waarneming toen representatief was voor de stedelijke omgeving. Mogelijk hebben ook hier andere factoren als brandstichting een grote invloed gehad op de verhouding tussen de concentratiestijgingen van SO<sub>2</sub> en fijn stof. Deze waarneming wordt om deze redenen niet verder in de beschouwing meegenomen. Andere

gelijktijdige waarnemingen in of nabij steden van concentraties van SO<sub>2</sub> en fijn stof, ten gevolge van het afsteken van vuurwerk, zijn niet beschikbaar.

In paragraaf 6.3 wordt uit de resultaten op regionale meetstations afgeleid dat de emissie van SO<sub>2</sub> waarschijnlijk niet meer dan enkele procenten van die van fijn stof kan zijn geweest.

Samenvattend kan worden gesteld dat op vier verschillende locaties een verhouding tussen fijn stof en SO<sub>2</sub> van rond de 50 is waargenomen. Uit metingen op regionale stations wordt een verhouding van minstens ruwweg 50 verwacht. Uit de schaarse emissiegegevens kan een verhouding van ongeveer 200 worden afgeleid, maar deze is erg onzeker. Er lijkt dus ongeveer 50 maal zoveel fijn stof als SO<sub>2</sub> bij het afsteken van vuurwerk vrij te komen.

In grote steden neemt de concentratie van SO<sub>2</sub> in het eerste uur van 1993 over het algemeen toe met 50 tot 300 µg/m<sup>3</sup> (tabellen 3,4 en 5). Plaatselijk kan de concentratietoename nog groter zijn, maar ook wordt soms geheel geen stijging waargenomen. In dorpen en aan de rand van steden, waar meer aanvoer is van schonere lucht, is de concentratiestijging van SO<sub>2</sub> meestal 10 tot 200 µg/m<sup>3</sup>. Hiermee komt de schatting van de uurgemiddelde fijn stof concentraties in steden op 2500 tot 15000 µg/m<sup>3</sup>. Aan de rand van steden en in dorpen zou volgens deze methode de concentratie fijn stof 500 tot 10000 µg/m<sup>3</sup> zijn geweest.

Vergelijking van de resultaten van de verschillende schattingsmethoden.

De schatting via filterwisseling geeft een redelijk betrouwbare waarde voor de concentratie fijn stof op de gegeven locatie. Met deze gegevens komt men op een spreiding van 600 (Vlaardingen) tot 5000 (Utrecht) µg/m<sup>3</sup> als gemiddelde voor het eerste uur van 1993. Omdat er slechts drie meetstations voor fijn stof binnen de bebouwde kom aanwezig zijn, is deze spreiding alleen indicatief voor hetgeen in stedelijke gebieden verwacht kan worden.

De schattingen van de concentratie uit emissies en via gemeten regionale concentraties komen beiden op een uurgemiddelde concentratie van 5000 à 10000 µg/m<sup>3</sup>. Beide benaderingen berusten voor een groot deel op dezelfde aannamen, namelijk dat alle vuurwerk in het eerste uur van 1993 wordt afgestoken, dat er in het eerste uur geen horizontale verspreiding plaatsvindt en dat de menglaaghoogte boven de stad 50 meter bedraagt. Doordat horizontale verspreiding in het eerste uur wordt verwaarloosd, heeft de geschatte concentratie alleen betrekking op grotere steden.

Via correlatie met SO<sub>2</sub>-concentraties wordt de concentratie fijn stof geschat op 2500 tot 15000 µg/m<sup>3</sup> in steden, en 500 tot 10000 µg/m<sup>3</sup> in dorpen en buitenwijken van steden. Plaatselijk kunnen hogere of lagere concentraties optreden.

De vier methoden om de concentratie van fijn stof in woonwijken in het eerste uur van 1993 te schatten blijken vrij goed met elkaar in overeenstemming te zijn. Het vrij gedetailleerde beeld van de spreiding in de stedelijke concentraties van SO<sub>2</sub> lijkt goed overeen te komen met de spreiding die door de drie stedelijke fijn stof monitoren wordt aangegeven.

## 6.2 De samenstelling van de deeltjesvormige luchtverontreiniging

De samenstelling en grootte van de stofdeeltjes bepalen in belangrijke mate de effecten ervan op de gezondheid. Een groot deel van het in buskruit aanwezige zwavel wordt verwacht in de stoffractie aanwezig te zijn, evenals vrijwel alle toegevoegde metalen.

Uit waarnemingen met een elektronenmicroscop bleek dat het fijn stof dat in de steden net na de jaarwisseling werd ingevangen, afmetingen heeft tot 1  $\mu\text{m}$  (figuur 10). Waarschijnlijk zal zulk fijn materiaal vrijwel volledig uit verbrandingsproducten bestaan. De lichtgrijze kleur van het materiaal en het geringe voorkomen van donkere (koolstof)deeltjes geven aan dat er weinig onverbrand koolstof aanwezig is, hetgeen ook een aanwijzing is dat het fijn stof voornamelijk verbrandingsproducten bevat.

Uit EDAX-waarnemingen van het luchtstof in de uren rond de jaarwisseling in Utrecht en Den Haag werden kalium, chloor en zwavel als belangrijke bestanddelen van het stof waargenomen (figuur 11). Bij een onderzoek naar de effecten op de gezondheid van luchtverontreiniging na het afsteken van vuurwerk in Hawaii werd het fijn stof gekarakteriseerd als KCL, eveneens op basis van een EDAX-analyse [Smith, 1975]. Via de veel betrouwbaarder ICP-methode zijn de monsters nader onderzocht.

Op basis van de bemonsteringstijd en een constante achtergrondconcentratie van fijn stof door andere bronnen van 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , kan verwacht worden dat het stof van de PM-10 monsters in Utrecht voor 98% afkomstig is van vuurwerk (en branden), in Den Haag voor 96%, in Westmaas voor 75% en in Leiduin voor 65%. Uit de analyses van de PM-10 filters uit Utrecht komt naar voren dat het fijn stof voor ongeveer 50% uit kalium bestaat (tabel 8). De ontledingsproducten van buskruit worden ook verwacht voor ongeveer 50% uit kalium te bestaan (hoofdstuk 2). Magnesium en aluminium vormen ieder ongeveer 4% van het stof uit Utrecht, strontium 0,3% en lood 0,4%. Uit het filter van 23 december blijkt dat deze elementen, met uitzondering van lood, vrijwel niet in het normale fijn stof voorkomen. Uitgaande van de concentraties van deze vijf elementen in stof uit Utrecht, kan de bijdrage van vuurwerk aan de andere stofmonsters op tien tot twintig procent nauwkeurig worden geschat. Er wordt aangenomen dat het bemonsterde fijn stof uit Utrecht nagenoeg volledig afkomstig is van vuurwerk. Het stof van de twee monsters van 1 januari uit Westmaas en Leiduin zijn dan voor 73 en 52% afkomstig van vuurwerk, hetgeen goed overeenkomt met de eerdere schattingen van resp. 75 en 65%. Het stof van Den Haag is volgens deze methode voor slechts 45% afkomstig van vuurwerk. Dit gegeven, in combinatie met het afwijkende emissieverloop in Den Haag (figuur 5), de afwijkende verhouding tussen de concentraties fijn stof en  $\text{SO}_2$  (tabel 7) en de te verwachten hogere emissiebijdrage van branden (bijlage 2), is een sterke aanwijzing dat de metingen in Den Haag voor een groot deel door andere factoren dan het afsteken van vuurwerk, waarschijnlijk branden, zijn beïnvloed.

Uitgaande van de concentraties TSP voor en na de jaarwisseling kan worden verondersteld dat het TSP-monster uit Eindhoven voor ca. 50% uit stof, afkomstig van vuurwerk, en 50% uit ander stof bestaat. In dat geval zou er 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  kalium, 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  strontium en 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aluminium en magnesium zijn gevormd. De metingen geven aan dat in Eindhoven de concentraties kalium, strontium, aluminium en magnesium wat lager zijn maar dat de verhouding ertussen hier redelijk mee overeen komt. Waarschijnlijk is ongeveer een derde deel van het stof in Eindhoven afkomstig van vuurwerk.

Via verschillende methoden kan een schatting van de fractie aan metalen in het stof worden verkregen. Er kan uitgegaan worden van de twee emissieschattingen en van de metingen aan de samenstelling van het stof. Op basis van de EDAX-waarnemingen lijken er weinig metalen in het stof aanwezig te zijn. De resultaten van de verschillende emissieschattingen en de ICP-analysen zijn gegeven in tabel 10.

Tabel 10 De samenstelling van stof, afkomstig van het afsteken van vuurwerk. De elementsamenstelling is gegeven als massapercentage van het totaal door verbranding en ontleding vrijkomende stof.

	Emissie [Brouwer 1993]	Emissie [Mul 1993]	Analyse PM10 filters	Analyse TSP filter
Barium	± 10	± 2	< 3	2
Strontium	± 3	± 2	0,3	0,5
Calcium	± 4	< 1	< 0,3	0,2
Aluminium + Magnesium	± 9	< 1	6	4
Antimoon	± 0,5	< 1	< 0,03	1,5
Titaan	± 1	< 1	< 0,3	0,02

De analyses van de PM-10 filters en die van het TSP-filter uit Eindhoven zijn redelijk met elkaar in overeenstemming. Alleen de antimoonconcentratie op het TSP-filter is onverwacht hoog. Omdat de normale achtergrondconcentraties niet bekend zijn, is niet duidelijk of het antimoon afkomstig is van vuurwerk of van andere lokale bronnen. De emissieschatting van Mul is voor aluminium en magnesium duidelijk te laag, verder is deze schatting redelijk in overeenstemming met de metingen. De emissie die door Brouwer is afgeleid is voor de meeste stoffen ongeveer een factor 10 te hoog. Alleen de emissie van aluminium en magnesium komt redelijk overeen met de metingen. De oorzaak van de sterke overschatting door Brouwer is niet duidelijk. Indien de metalen niet overwegend in de fijn stof fractie zouden voorkomen en een groot deel van de emissie in grover stof wordt aangetroffen, dan zullen de concentraties ervan duidelijk verhoogd moeten zijn in het TSP-filter. Dit is niet het geval. Ofschoon er slechts een enkel filter beschikbaar is, lijkt de locatie van de monsternamen voldoende representatief om de hypothese van veel hogere concentraties metalen in grover stof als minder waarschijnlijk te beschouwen. De emissiegegevens van Brouwer lijken dus minder betrouwbaar.

### 6.3 Zwaveldioxide

Er zijn vrijwel geen gegevens over de emissie van zwaveldioxide door het afsteken van vuurwerk. Doordat er tijdens de explosie waarschijnlijk een tekort aan zuurstof is, wordt veel zwavel omgezet tot verbindingen die in vaste deeltjes voorkomen. De emissie van zwaveldioxide is daardoor gering, waarschijnlijk ongeveer enkele tonnen. Gemiddeld kan dit in steden tot een concentratietoename van enkele tientallen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  leiden.

Uit metingen van de samenstelling van stof blijkt dat een deel hiervan uit zwavel of zwavelverbindingen bestaat, hetgeen de veronderstelling bevestigt dat een deel van het zwavel niet verbrandt tot  $\text{SO}_2$ .

De metingen van  $\text{SO}_2$  laten een toename in de concentratie tot enkele honderden  $\mu\text{g}/\text{m}^3$



op een aantal stations zien (tabellen 3,4 en 5). Op andere meetlocaties in de bebouwde kom is er echter vrijwel of geheel geen toename in de SO<sub>2</sub>-concentratie waargenomen. Dit kan betekenen dat de concentraties door vuurwerkemissies in woonwijken net na de jaarwisseling sterk variëren. Ook is mogelijk dat andere factoren, zoals branden, plaatselijk tot sterke verschillen in SO<sub>2</sub>-concentraties leiden.

Er is geen regionale toename van SO<sub>2</sub>-concentraties waargenomen (figuur 6). Dit betekent dat er aan het eind van de nacht over het hele land gemiddeld niet meer dan enkele µg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> van vuurwerk afkomstig kan zijn. Er van uitgaande dat in deze nacht vrijwel geen omzetting van SO<sub>2</sub> heeft plaatsgevonden en dat er aan het eind van de nacht ruim 200 µg/m<sup>3</sup> van vuurwerk afkomstig fijn stof aanwezig was, zal de emissie van SO<sub>2</sub> niet veel meer dan ongeveer 1% van de emissie van fijn stof kunnen zijn geweest. Indien de dichte mist wat SO<sub>2</sub> uit de atmosfeer heeft "weggewassen", kan de emissie van SO<sub>2</sub> mogelijk enkele procenten van die van fijn stof bedragen.

Uit tabel 7 blijken de concentratiestijgingen van fijn stof en SO<sub>2</sub> net na de jaarwisseling vrij goed met elkaar verband te houden. Hieruit kan de emissie van SO<sub>2</sub> geschat worden op 2% van die van fijn stof. Deze emissie kan het gevolg zijn van brandjes in plaats van vuurwerk. De vrij constante verhouding tussen de emissies van fijn stof en SO<sub>2</sub> op vier locaties doet echter vermoeden dat deze emissies voor een groot deel het gevolg zal zijn van het afsteken van vuurwerk.

#### 6.4 Stikstofoxiden en koolmonoxide

De gemeten concentraties van CO en NO<sub>x</sub> namen in de uren rond de jaarwisseling af (figuren 3,4 en 5). Dit geeft aan dat de emissies van deze stoffen door vuurwerk gering zijn ten opzichte van die door andere bronnen.

Plaatselijk zijn er gelijktijdig duidelijke stijgingen in de concentraties van NO, CO, SO<sub>2</sub> en fijn stof (tabel 6). Indien de toenames in CO en NO door vuurwerk worden veroorzaakt, zou er een vaste verhouding verwacht worden tussen de concentratietoenames van deze stoffen en die van SO<sub>2</sub> en fijn stof. De metingen laten geen vaste verhouding zien (tabel 7). Andere oorzaken, zoals het dalen van de menglaaghoogte bij constante emissie of toename van de emissies van verkeer of huisverwarming, lijken de gesignaleerde concentratietoenames van CO en NO<sub>x</sub> te hebben veroorzaakt.

Geconcludeerd kan worden dat de emissies van NO<sub>x</sub> en CO door vuurwerk geen waarneembaar effect lijken te hebben op de concentraties van deze stoffen in de woonomgeving.

#### 6.5 Zwavelwaterstof

Er zijn geen metingen beschikbaar op grond waarvan de berekende concentratie van enkele tientallen µg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S in het eerste uur van 1993 in steden kan worden geverifieerd. Bij niveaus van 7 µg/m<sup>3</sup> gedurende een half uur wordt de geur van deze stof waargenomen, hetgeen in binnensteden het geval kan zijn geweest. De concentratie van luchtverontreinigende stoffen is echter dermate hoog dat de geurwaarneming duidelijk belemmerd wordt.

## 6.6 Buitenlandse bijdrage aan het concentratieverloop van fijn stof

In de loop van oudejaarsdag begon de concentratie fijn stof, gemiddeld over alle meetlocaties, op te lopen van 90 tot rond de 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Deze concentratiestijging kan het gevolg zijn van extra emissies door het vroegtijdig afsteken van vuurwerk, maar ook bestaat de mogelijkheid dat deze stijging voor een groot deel veroorzaakt werd door aanvoer van verontreinigde lucht uit het buitenland. Rond de jaarwisseling kwam de aanvoer van lucht uit het verontreinigde gebied in de DDR, Polen en Tsjechië (figuur 2). Bij de schatting van de stedelijke uurgemiddelden uit de waargenomen regionale verhoging van de concentratie fijn stof aan het eind van de nacht (paragraaf 6.2), is er van uitgegaan dat 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  van het aanwezige fijn stof niet van vuurwerk afkomstig was. Extra aanvoer van buitenlandse luchtverontreiniging, resulterend in een regionale concentratie van 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  of meer, zou deze schatting ondergraven. Een aantal factoren maakt een grote invloed van uit het buitenland aangevoerde luchtverontreiniging op het concentratieverloop rond de jaarwisseling echter minder waarschijnlijk.

Uit de meetwaarden van regionale stations is geen duidelijke aanwijzing te vinden van over de grenzen aangevoerde vervuilde lucht. Gezien de zeer geringe windsnelheid - de nacht was uitgesproken windstil - had een dergelijk fenomeen opgemerkt kunnen worden. Het is echter mogelijk dat het transport via hogere luchtlagen plaatsvond en dat in de nacht door opmenging met deze luchtlagen de concentraties aan de bodem toenamen.

De concentratiestijging van fijn stof begon tegen de avond in de grote steden. Men zou kunnen uitgaan van de hypothese dat de regionale concentratiestijging op oudejaarsavond ook het gevolg is van het afsteken van vuurwerk in de bebouwde kom, gevolgd door verspreiding over de regio. Uitwerking hiervan, uitgaande van de waargenomen concentratietoename in Utrecht, levert een regionale concentratiestijging op die zelfs groter is dan de gemeten regionale stijging. De toename in de concentraties van fijn stof op oudejaarsavond in steden en op het platteland kan dus via vuurwerkemissies zijn veroorzaakt.

Via de geschatte emissie van stof door vuurwerk zijn landelijk gemiddelde en stedelijke concentraties berekend die vrij goed overeenkomen met de metingen, hetgeen doet verwachten dat de waargenomen concentratiestijgingen het gevolg zijn van het afsteken van vuurwerk.

De kleur van het ingevangen stof in de steden in het eerste uur na de jaarwisseling is veel lichter dan dat van het normaal ingevangen stof. Aan het eind van de nacht werd dezelfde kleur op filters van regionale stations waargenomen. In de loop van nieuwjaarsdag vertoonde het ingevangen stof weer de normale zwarting. De elementsamenstelling van het stof in de steden net na de jaarwisseling week sterk af van wat normaal gevonden wordt, en het vertoonde veel overeenkomst met het stof dat door ontleding van buskruit ontstaat (paragraaf 6.2). In de loop van de nacht domineerde stof van deze samenstelling de geanalyseerde monsters van regionale lokaties. Naar schatting was op die lokaties over de nacht ongeveer 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  stof van andere bronnen dan vuurwerk aanwezig.

De conclusie is gerechtvaardigd dat de concentratieveranderingen op oudejaarsavond en nieuwjaarsdag niet duidelijk beïnvloed zijn door aanvoer van verontreinigde lucht uit het buitenland. Het waargenomen concentratieverloop van fijn stof is voornamelijk beïnvloed door emissies van vuurwerk, waarbij ten gevolge van andere Nederlandse bronnen en het buitenland de basisconcentratie van fijn stof rond de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ligt.

## 6.7 Variatie van de concentratie in woonwijken

Een schatting van lokale variaties kan gebaseerd zijn op verwachte verschillen in de emissiedichtheid en in meteorologische condities. In de grote steden is de bevolkingsdichtheid wat groter dan in dorpen, en ook binnen steden zullen er verschillen in bevolkingsdichtheid zijn. Ook zal er tussen de verschillende woonwijken een verschil in emissie per inwoner zijn. Verder zal er een variatie in de menglaaghoogte zijn en zal de aanvoer van minder verontreinigde lucht per wijk sterk kunnen verschillen. Door deze factoren zal in grote steden de spreiding in uurgemiddelde concentraties net na de jaarwisseling zeker een factor tien kunnen bedragen. In dorpen zullen de concentraties duidelijk lager zijn dan in steden, en wel meer naarmate het dorp kleiner is.

Buiten de bebouwde kom is er een duidelijk verband tussen de waargenomen concentraties en de bevolkingsdichtheid. In de noordelijke provincies zijn de daggemiddelde concentratieverhogingen door vuurwerk en brandjes een factor drie lager dan het landelijk gemiddelde, in het westen zijn deze concentratietoename ongeveer 50% groter dan het gemiddelde.

Metingen van  $\text{SO}_2$  binnen de bebouwde kom geven een indruk van mogelijke variaties in concentraties. Branden kunnen invloed hebben op de spreiding in  $\text{SO}_2$ -concentraties. In de bewoonde omgeving is de waargenomen variatie in de maximale  $\text{SO}_2$ -concentratie meer dan een factor tien, hetgeen goed overeenkomt met hetgeen op grond van de eerder genoemde redenering wordt verwacht.

Om een schatting te maken van de concentraties binnenshuis moet men rekening houden met een aantal factoren, waaronder de mate waarin tocht-isolatie in de woningen is toegepast. Een jaargemiddeld ventilatievoud van ongeveer 0,5 volumewisseling per uur komt veel voor in Nederlandse woningen. Een goed geïsoleerde woning heeft een ventilatievoud van ongeveer 0,1 volumewisseling per uur die door mechanische ventilatie in stand wordt gehouden. Er is sprake van een vertraging in de opbouw van de concentratie binnenshuis, waardoor de piekconcentratie afgevlakt zal worden. Hetzelfde effect zal er ook toe leiden dat de binnenlucht langer verontreinigd blijft dan buiten. Door het windstille weer zal het werkelijke ventilatievoud in de woningen lager zijn geweest dan het gegeven jaargemiddelde, behalve bij woningen met mechanische ventilatie. De grote temperatuursverschillen tussen binnen en buiten zullen echter weer tot wat meer ventilatie leiden, met name in woningen waar tijdens de jaarwisseling gashaarden of open haarden in gebruik zijn. Verder zal een deel van het fijn stof uit de atmosfeer verdwijnen tijdens of na het binnendringen van de woning. Waarschijnlijk is in de meeste woningen de reductie van piekconcentraties ten opzichte van concentraties buiten een factor drie tot tien geweest. De daggemiddelde concentratie binnenshuis zal ten opzichte van buiten niet veel lager zijn geweest.

## 7 Zichtvermindering

De grote hoeveelheden fijn stof zullen, doordat de deeltjes het licht verstrooien, tot zichtvermindering hebben geleid. Aan de hand van empirische relaties tussen stofvormige luchtverontreiniging en zicht is een schatting te geven van deze zichtvermindering [Diederens, 1985]. Bij deze berekening worden relaties gebruikt die zijn gebaseerd op voor Nederland normale deeltjesconcentraties en een normale deeltjesgrootteverdeling, zodat de resultaten voor deze extreme situatie met voorzichtigheid moet worden geïnterpreteerd.

Zichtreductie door deeltjes kan worden berekend door:

$$V = 3,9 / b$$

waarin

$V$  - zicht [km]

$b$  - verstrooiingscoëfficiënt van de deeltjes [ $\text{km}^{-1}$ ].

Hierbij is de zichtreductie door andere oorzaken, zoals verstrooiing en absorptie door gassen, absorptie door deeltjes en mistvorming, gemakshalve buiten beschouwing gelaten.

Voor  $b$  is het volgende verband met de concentratie fijn stof bepaald [Diederens, 1985]:

$$b = -0,04 + 5,9 \cdot 10^{-3} \cdot FS$$

waarin

$FS$  - concentratie van fijn stof [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

Dit verband geldt voor een gemiddelde relatieve luchtvochtigheid. Wanneer de relatieve luchtvochtigheid rond de 100 ligt, en zeker wanneer er al mistvorming optreedt, gaan de deeltjes het licht sterker vertrooien doordat zij door vocht opname zijn gegroeid. Tijdens de jaarwisseling was er al sprake van mist, waardoor de zichtvermindering die door de deeltjes werd veroorzaakt wellicht een factor twee of meer sterker was dan hier op deze wijze wordt berekend.

Het zicht is als functie van de deeltjesconcentratie berekend met de hier gegeven relaties (tabel 11). Voor de geschatte gemiddelde concentratie in steden van  $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , volgt voor gemiddelde atmosferische condities een zicht van honderd meter. Gezien het aanwezige vocht in de lucht is het waarschijnlijk dat het zicht in steden veelal niet meer was dan enkele tientallen meters. Omdat er een sterke plaatselijke spreiding in emissies wordt verwacht, kan lokaal het zicht nog verder zijn gereduceerd.

Deze inschatting is in goede overeenstemming met hetgeen na de jaarwisseling is waargenomen. Tot 12 uur 's nachts trad er reeds mist op. Over het algemeen was toen het zicht echter nog ongeveer honderd meter. Vlak na twaalf uur was het zicht plaatselijk tot minder dan vijf meter gereduceerd [KNMI, 1993]. In het westen van het land was er al enkele uren eerder sprake van sterkere zichtreductie, waarschijnlijk door afkoeling van vochtiger lucht die overdag van zee werd aangevoerd. Mogelijk was er ook een invloed aanwezig van vuurwerk en/of brandjes. Plaatselijk kon de emissie van fijn stof al op een vroeg tijdstip aanzienlijk zijn (figuur 5).

De extreme zichtreductie tijdens de jaarwisseling zal het gevolg zijn geweest van zowel het aanwezige vocht in de afkoelende lucht als de emissie van fijn stof door het afsteken van vuurwerk.

Tabel 11 Het zicht bij verschillende concentraties fijn stof in een droge atmosfeer (relatieve luchtvochtigheid kleiner dan 65%).

Concentratie fijn stof [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Zicht [m]
300	2.000
1.000	700
5.000	130
10.000	70
20.000	30
40.000	15
100.000	7

## 8 Toetsing aan normen

Een toetsing van de situatie rond de jaarwisseling aan normen is niet goed mogelijk omdat de hier beschreven situatie sterk afwijkt van de omstandigheden waarvoor de normen geldig zijn. Doorgaans hebben de normen betrekking op percentielwaarden of gemiddelden van stoffen die over het hele jaar in de atmosfeer voorkomen. Per stof worden de relevante verbindingen hieronder weergegeven.

Voor koolmonoxide, stikstofdioxide en zwaveldioxide blijven de berekende en/of waargenomen concentraties ten gevolge van het vuurwerk ver onder de geldende grenswaarden.

Voor fijn stof is een grenswaarde van  $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voor het daggemiddelde vastgesteld. Deze waarde is over een groot deel van het land op nieuwjaarsdag met een factor twee overschreden. De schadelijkheid van het stof hangt echter nauw samen met de fysisch/chemische samenstelling ervan. Het stof dat via vuurwerkemissies is ontstaan, heeft een geheel andere samenstelling dan het soort stof waarvoor de norm is afgeleid. Daardoor is in dit geval het gevolg voor de volksgezondheid van een overschrijding van deze norm niet duidelijk.

Voor de in het vuurwerk aanwezige zware metalen zijn geen grenswaarden voor de buitenlucht vastgelegd. Lokaal lijkt overschrijding van MAC-waarden zeker niet onwaarschijnlijk. Een MAC-waarde stelt een bovengrens aan de werkdaggemiddelde concentratie waaraan gezonde werknemers gedurende vele jaren mogen worden blootgesteld. Omdat MAC-waarden betrekking hebben op een totaal andere problematiek dan de hier beschreven, één maal per jaar optredende, vuurwerkemissies, heeft het mogelijke overschrijden van MAC-waarden in deze situatie geen duidelijke betekenis.

Voor het gas  $\text{H}_2\text{S}$  is in Nederland alleen een grenswaarde van  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voor het 99,5 percentiel vastgelegd. Dit geeft aan dat per jaar deze waarde niet langer dan ongeveer 40 uren mag worden overschreden. Ofschoon het berekende maximum uurgemiddelde over stedelijke gebieden enkele tientallen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bedraagt, lijkt door de snelle afname tot een daggemiddelde van ongeveer 1 of 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  deze grenswaarde niet grootschalig als gevolg van de vuurwerkemissies zijn overschreden. Deze norm is gebaseerd op geurhinder, onduidelijk is of toetsing aan de norm zinvol is onder de hier beschreven omstandigheden. De WHO hanteert als grenswaarde  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voor het daggemiddelde [WHO]. Deze waarde zal zeker niet zijn overschreden. Verder hanteert de WHO een richtlijn voor stankhinder van  $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , gemiddeld over een half uur. Deze richtlijn zal op grote schaal zijn overschreden. De opgetreden hinder zal echter in belangrijke mate door andere stoffen dan  $\text{H}_2\text{S}$  zijn veroorzaakt.

Geconcludeerd kan worden dat de grenswaarden van de stoffen die traditioneel onderdeel vormen van grootschalige luchtverontreiniging, zoals  $\text{NO}_x$  en  $\text{SO}_2$ , niet zijn overschreden. Door vuurwerk worden echter vele andere stoffen in de atmosfeer gebracht die hinder en/of gezondheidsklachten kunnen veroorzaken, zoals fijn stof en zware metalen. Voor een evaluatie van dergelijke stoffen in deze specifieke situatie zijn er geen normen voorhanden.

## 9 Gezondheidskundige evaluatie

De concentraties van diverse stoffen die negatieve gezondheidseffecten kunnen veroorzaken, waren in de eerste uren van 1993 tijdelijk sterk verhoogd. Over de gevolgen voor de gezondheid van een kortdurende blootstelling aan de hoge concentraties zoals die in dit rapport zijn geschat is geen harde uitspraak te doen. Uit onderzoek in Hawaii kwam naar voren dat mensen met aandoeningen aan de luchtwegen hinder ondervonden en extra medicatie toepasten tijdens feestelijkheden waarbij vuurwerk werd afgestoken [Smith, 1975]. In extreme situaties, waarbij de concentraties ongeveer vergelijkbaar waren met die tijdens de jaarwisseling van 1992/1993, werd een verdubbeling van het aantal hospitaalopnamen ten gevolge van ademhalingsproblemen waargenomen [Bach, 1972].

Inademing van het luchtverontreinigingsmengsel tijdens de hier besproken jaarwisseling zal bij een aantal personen hebben geleid tot ademhalingsklachten, benauwdheid en longfunctie-vermindering. Met name personen met bestaande aandoeningen aan de luchtwegen, zoals personen met CARA, kunnen hinder hebben ondervonden. Het is aannemelijk dat een deel van de personen uit deze risicogroep, op basis van ervaring of na waarschuwing door de media, besloten heeft binnen te blijven ter vermindering van de blootstelling en daarmee van gezondheidseffecten.

Over de hele nieuwjaarsdag bleef een flinke verhoging van enkele componenten merkbaar. De concentratie aan fijn stof, gemiddeld over het hele land en de gehele dag 200 tot 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , kan tot gezondheidseffecten hebben geleid. Het is niet duidelijk of dit ook in deze situatie het geval is, gezien de van de normale situatie afwijkende samenstelling van het stof.

Omdat het waarschijnlijk lijkt dat acute effecten op de gezondheid kunnen zijn opgetreden, is bij enkele ziekenhuizen (het AMC, het AZU en het Dijkzigt ziekenhuis) geïnformeerd of er op nieuwjaarsdag sprake was van een stijging van het aantal patiënten met klachten aan de ademhalingswegen. De voorlichter van het Dijkzigt ziekenhuis wist direct te vertellen dat dit niet het geval was. De op nieuwjaar dienstdoende arts van de EHBO-afdeling van het AMC herinnerde zich twee ernstige gevallen met ademhalingsproblemen, maar hij kon geen eenduidig verband leggen met de verontreiniging door het vuurwerk. In het AZU werd op de polykliniek, die enkele dagen na nieuwjaar weer patiënten opnam, geen opvallende stijging van het aantal patiënten met problemen aan de luchtweg geconstateerd. Bij de CARA-lijn, die vier dagen later weer opengesteld was, hebben twee mensen gemeld dat zij door vuurwerkoverlast ernstige ademhalingsproblemen hebben ondervonden [Rolle, 1993]. Een ingezonden brief in de Volkskrant meldde ernstige ademhalingsproblemen bij een astmapatiënt [May-Van Boven, 1993].

Door de wijze waarop achteraf informatie werd ingewonnen kunnen deze gegevens alleen aangeven dat er duidelijk geen sprake was van een opvallende toename in het ziekenhuisbezoek ten gevolge van luchtwegaandoeningen. Overigens lijkt het niet onwaarschijnlijk dat mensen met ademhalingsproblemen, die onder andere omstandigheden bij gelijke klachten de medische zorg zouden hebben aangesproken, dit nu hebben nagelaten, bijvoorbeeld via het toepassen van extra medicatie anticiperend op het tijdelijke karakter van de overlast door vuurwerk.

## 10 Vergelijking met andere jaren

Na de twee voorgaande jaarwisselingen heeft ook een evaluatie plaatsgevonden van het effect van het afsteken van vuurwerk op atmosferische concentraties van diverse stoffen.

In 1991 werden vooral de concentraties van SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> beschouwd [Van den Anker, 1991]. Alleen in steden was een toename in de concentratie van deze stoffen waarneembaar. De gemeten stedelijke concentraties van SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub> in de eerste twee uren van 1991 stegen beiden met ongeveer 20 µg/m<sup>3</sup>. De concentraties in de uren ervoor bedroeg ook enkele tientallen µg/m<sup>3</sup>. De stijging in de NO<sub>x</sub>-concentraties kan ook veroorzaakt worden door een toename in de verkeersemisies.

Na de jaarwisseling van 1991/1992 werd voor het eerste uur van 1992 in Den Haag een concentratiestijging van fijn stof van ongeveer 500 µg/m<sup>3</sup> waargenomen. De concentratiestijging van SO<sub>2</sub> bleef beperkt tot enkele tientallen µg/m<sup>3</sup>. Er was in die nacht veel wind.

Duidelijk is dat onder minder extreme weersomstandigheden dan tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 de concentraties van verontreiniging door vuurwerk op leefnivo veel lager zijn. Waarschijnlijk zijn de concentraties een factor vijf à tien hoger geweest dan in andere jaren.

Gemiddeld over de tachtiger jaren is er in de maanden december en januari ongeveer één tot enkele dagen per maand waarbij de meteorologische condities vergelijkbaar zijn met die van de laatste jaarwisseling. Dit betekent dat extreme luchtverontreiniging door vuurwerk, zoals in dit rapport beschreven, gemiddeld hooguit eens per decennium zal optreden.



## 11 Conclusies

Door een aantal meteorologische condities, waaronder windstilte en een zeer sterke en lage temperatuursinversie, hebben vuurwerk en branden tijdens de jaarwisseling van 1992/1993 tot hoge concentraties van luchtverontreinigende stoffen geleid.

Fijn stof is de belangrijkste component van het verontreinigingsmengsel geweest. De concentratie hiervan was in binnensteden naar schatting 1000 tot 10000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in het eerste uur van 1993. Aan de rand van steden en in dorpen zal de concentratie op veel plaatsen lager zijn geweest. Gemiddeld over nieuwjaarsdag was de regionale concentratietoename van fijn stof door vuurwerk 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  op een achtergrond van 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . De grenswaarde van 140  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  voor het daggemiddelde is door deze concentratiestijging over vrijwel het hele land ruim overschreden. In de noordelijke provincies was het effect van vuurwerk op regionale concentraties een factor drie lager, in het westen was dit 50% hoger.

Het stof bestond voornamelijk uit zouten als kaliumsulfaat, kaliumcarbonaat en kaliumchloride. De concentratie aan metalen in steden was in het eerste uur na de jaarwisseling gemiddeld 100 tot 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  zijn opgelopen. De metalen aluminium en magnesium overheersen, kleine bijdragen zijn gevonden van strontium en lood. Ook andere metalen, zoals barium, zullen in het stof zijn voorgekomen maar door meettechnische oorzaken konden deze bijdragen niet goed worden gekwantificeerd. De concentraties aan zware metalen, met uitzondering van lood, lijken echter verwaarloosbaar te zijn geweest. De concentratietoename van andere stoffen, zoals stikstofoxiden, zwaveldioxide en koolmonoxide, is beperkt gebleven. Een overzicht van de geschatte concentraties is gegeven in bijlage 1.

De opgetreden concentraties van luchtverontreinigende stoffen kunnen tot acute gezondheidseffecten aanleiding hebben gegeven, zoals ademhalingsproblemen, benauwdheid en longfunctievermindering. Met name personen met bestaande aandoeningen aan de luchtwegen, zoals personen met CARA, kunnen hinder hebben ondervonden. Het is aannemelijk dat een deel van deze personen, ter vermijding van gezondheidsklachten, de jaarwisseling binnenshuis heeft doorgebracht. Dit zal bij deze mensen tot een reductie van de ingeademde concentraties van een factor drie tot tien hebben geleid in de eerste uren na de jaarwisseling. De daggemiddelde dosis zal hierdoor minder worden beïnvloed.

Het zicht zal, ten gevolge van vuurwerkemissies, vlak na de jaarwisseling in en nabij steden vaak tot tientallen meters zijn gereduceerd. Het lijkt aannemelijk dat plaatselijk sterkere zichtreducties door vuurwerk en brandjes zijn opgetreden.

Onder normale weersomstandigheden zullen de concentraties van luchtverontreinigende stoffen ten gevolge van het afsteken van vuurwerk aanzienlijk minder zijn. De gemiddelde concentratie in woonwijken in het eerste uur na de jaarwisseling zal naar schatting tot tien maal lager zijn. De daggemiddelde concentraties op nieuwjaar zullen ook ongeveer tien maal lager zijn. Extreme situaties, zoals in dit rapport beschreven, zullen naar verwachting hooguit eenmaal per decennium optreden.

## Referenties

- Van Aalst, R.M. Vormings- en verwijderingsprocessen van sulfaataerosol in de atmosfeer. Hoofdstuk 9 uit rapportage "fotochemische luchtverontreiniging; aerosolen en toxiciteit". CMP-rapport 84/31. TNO (1984).
- Van den Anker, I.M. Het meetnet tijdens de jaarwisseling '90-'91. Interne notitie. RIVM (1991).
- Anonymus. Industriële emissies in Nederland. Vierde inventaristatieronde, basisjaar 1988. Supplement. Publicatiereeks Emissieregistratie nr. 5A (1992).
- Bach, W. et al. Some adverse health effects due to air pollution from fireworks. Hawaii Medical Journal, 31,6 pp 459-465 (1992).
- Dhr Blauw. Brandweer Rotterdam, persoonlijke mededeling (1993).
- Brouwer, H. Vuurwerk; samenstelling en emissies. Concept t.b.v. stuurgroep emissiefactoren. IMET-TNO (1993).
- Bruckmann, P. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft, persoonlijke mededeling (1993).
- CBS. Milieufactetten; cijfers bij de tweede nationale milieuverkenning 1991. 's Gravenhage, SDU uitgeverij / CBS publicaties (1991).
- Conkling, J.A. Chemistry of fireworks. Chemical and Engineering News, pp 24-32, June (1981)
- Conkling, J.A. Pyrotechnics. Scientific American, pp 66-73 July (1990)
- dhr. Coolen, OMEGAM, schriftelijke mededeling (1993).
- Diederer, H.S.M.A., Guicherit and R., Hollander, J.C.T. Visibility reduction by air pollution in the Netherlands. Atmospheric Environment 19,2 pp 377-383 (1985).
- Fuchs, N. The mechanics of aerosols. Pergamon Press Ltd. (1964).
- Groothuizen, Th.M. Vuurwerk. Chemische feitelijkheden, aktuele chemische encyclopedie 1985-033. Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (1985).
- KNMI, weerkamer, persoonlijke mededelingen (1993).
- Dhr. Kumm en de Vreede, E.R. Toegezonden overzicht van de meetgegevens van de DCMR op oudjaar 1992 en nieuwjaar 1993. DCMR (1993).
- Dhr. De Kok. Brandweer Den Haag, persoonlijke mededeling (1993).

- May-Van Boven, K. Ingezonden brief. Volkskrant 7 januari (1993).
- Menke, K. Die Chemie der Feuerwerkskörper. Chemie in unserer Zeit 1 pp 12-22 (1978).
- Dhr. Mul. TNO Rijswijk, persoonlijke mededeling (1993).
- Onderdelinden, D. Vuurwerk verdrievoudigt NO<sub>x</sub>- en SO<sub>2</sub>-emissie. Ingenieurskrant 26/27 (1990).
- Rolle, Th. Astmafonds Leusden. Persoonlijke mededeling (1993).
- Smith, R.M., and Dink, V-D. Changes in forced expiratory flow due to air pollution from fireworks. Environmental Research 9, pp 321-331 (1975).
- Stout, G. en Ten Boer. Explosiechemie; kruit en kneedbom. Natuur en techniek, 58, 12 (1990).
- Sijmons, R. Milieudienst gemeente Eindhoven. Schriftelijke mededeling (1993).
- Terwel, L. Keuringsdienst van waren, Rotterdam. Schriftelijke mededeling (1991).
- Van der Velde-Koerts, T. Resultaten elementanalyse van luchtstof op vuurwerkfilters. Rapportage onderzoek 723101 Monitoring Lucht - Vuurwerkfilters. RIVM (1993).
- WHO. WHO Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications. European Series No 23. Copenhagen.
- Van Zuylen, A. Chemie van gillende keukenmeiden. Chemisch magazine, pp 634-635, december (1990).

**BIJLAGE 1 OVERZICHT VAN CONCENTRATIESCHATTINGEN**

toename van de uurgemiddelden in steden in het eerste uur van 1993  
 toename van de daggemiddelden van nieuwjaarsdag op regionale locaties  
 achtergrondconcentraties bepaald van 31-12-1992 t/m 1-1-1993 onder uitsluiting van  
 de periode van oudejaarsavond tot het eind van de middag van nieuwjaarsdag  
 alle concentraties zijn gegeven in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	fijn stof	SO <sub>2</sub>	metalen*	NO	NO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> S
toename uurgemiddelde steden	±1000 - ±10.000	20 - 300	±100 - ±1000	<100	<10	<1000	±30?
toename daggemiddelde							
- regionaal	150	-	15	-	-	-	±1?
- Zuid Holland	220	-	20	-	-	-	
achtergrond							
- regionaal	80	25	-	150	50	2300	-
- stad	90		-	400	100	4000	-

\* - de aanwezigheid van metalen wordt gedomineerd door magnesium en aluminium, met kleinere bijdragen van onder meer strontium en lood.

## BIJLAGE 2 EMISSIES DOOR BRANDEN

De emissie door branden is een heel onzekere factor. Het totale aantal branden - kleine brandjes van bijvoorbeeld een stapel kranten meegenomen - is niet bekend. De hoeveelheden, aard en vochtigheid van de materialen die worden verbrand is bij benadering niet in te schatten.

Alleen voor het Rijnmondgebied is een gedetailleerd overzicht van de door de brandweer geregistreerde incidenten verkregen. Hier zijn in totaal over oudejaarsdag en nieuwjaarsdag 283 incidenten door de brandweer geregistreerd, waarvan 80% brand betrof en hiervan ongeveer 80% uit Rotterdam afkomstig was [Blauw, 1993]. In het eerste uur van het nieuwe jaar werden 40 incidenten vastgelegd, dat is in Rotterdam ongeveer één brand per km<sup>2</sup>. Deze branden betreffen grotere vuilcontainers, stapels kerstbomen en andere vreugdevuren van deze omvang, alsmede enkele binnenhuisbrandjes. Kleinere brandjes worden niet geregistreerd. Een inschatting van het aantal kleine brandjes is niet te geven. De heer Blauw gaf verder als persoonlijke inschatting dat er veel minder branden in Rotterdam zijn dan in Den Haag.

Uit navraag blijkt dat in Den Haag ongeveer 2 à 3 grotere branden per km<sup>2</sup> op oudejaarsnacht voorkomen, variërend van afvalcontainers of een stapel kerstbomen tot grotere incidenten [De Kok, 1993]. Ofschoon er zeker concentraties in bepaalde wijken zullen zijn geweest, is er geen grote variatie om dit gemiddelde te verwachten. Uit Amsterdam kon geen indicatie over het aantal branden worden verkregen. De politie van Utrecht was van mening dat het aantal branden rond de jaarwisseling vrijwel verwaarloosbaar was.

De situatie leek in de grote steden niet wezenlijk verschillend ten opzichte van die in andere jaren. Elders in het land zal de bijdrage van branden geringer zijn dan in Den Haag, gezien verschillen in tradities rond de jaarwisseling.

### BIJLAGE 3 COAGULATIE VAN FIJN STOF

De hoge ingeschatting van de concentraties fijn stof roept de vraag op of een dergelijke mate van verontreiniging wel gedurende een aantal uren in de atmosfeer aanwezig kan blijven. Door coagulatie - het door onderlinge botsingen aaneenklonteren van deeltjes - zal de snelheid waarin het aantal deeltjes in de atmosfeer afneemt, evenredig zijn met het aantal deeltjes in het kwadraat. Voor een globale inschatting hiervan zijn voldoende gegevens bekend [Fuchs, 1964] [Van Aalst, 1984].

De deeltjesgrootteverdeling van de reactieproducten van vuurwerk is niet bekend, maar een verdeling van de deeltjesdiameter rond de 1  $\mu\text{m}$  is waarschijnlijk. De afname van het aantal deeltjes per tijdseenheid wordt gegeven door:

$$dn/dt = k \cdot n^2 \quad (1)$$

waarin:

- $n$  - aantal deeltjes per volume-eenheid [ $\text{cm}^{-3}$ ]
- $dn/dt$  - afname van het aantal deeltjes per tijdseenheid [ $\text{deeltjes} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ ]
- $k$  - constante [ $\text{cm}^3/\text{sec}$ ]

Als benadering is aangenomen dat  $n$  gegeven wordt door:

$$n = G / 1,33 \cdot \pi \cdot (d/2)^3 \cdot q$$

waarin:

- $G$  - gewicht van  $n$  deeltjes per volume-eenheid lucht [ $\text{gram}/\text{cm}^3$ ]
- $d$  - diameter van de deeltjes [ $\text{cm}$ ]
- $q$  - dichtheid van de deeltjes per volume-eenheid van de vaste fase [ $\text{gram}/\text{cm}^3$ ]

Bij een deeltjesdiameter van 0,1  $\mu\text{m}$  is  $k$  ongeveer  $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$ , bij een diameter van 1 tot 10  $\mu\text{m}$  is  $k$  ongeveer gehalveerd. Deze waarden voor  $k$  gelden voor deeltjes met gelijke diameter, bij grote verschillen in diameter kan de waarde van  $k$  tien tot honderd maal groter zijn [Van Aalst, 1984].

Bij een deeltjesconcentratie van 10.000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en een dichtheid van de vaste fase van 2  $\text{g}/\text{cm}^3$  is de deeltjesafname bij een diameter van 0,1  $\mu\text{m}$   $4 \cdot 10^8$  deeltjes per  $\text{cm}^3$  per uur, bij een diameter van 1  $\mu\text{m}$  100, en bij een diameter van 10  $\mu\text{m}$  0,0001 deeltjes per  $\text{cm}^3$  per uur. Het aantal deeltjes per  $\text{cm}^3$  is in deze gevallen resp.  $10^7$ ,  $10^4$  en 10. De afname kan een factor 10 sneller verlopen doordat de deeltjes een verschillende diameter hebben.

Deze berekeningen laten zien dat, binnen een tijdschaal van enkele uren bij dergelijke concentraties, zeer kleine deeltjes met een diameter tot 0,1  $\mu\text{m}$  grotendeels zullen samengaan met grotere deeltjes. Het gros van de deeltjes zal groter zijn en binnen deze tijdschaal niet door coagulatie worden beïnvloed, zeker gezien het feit dat na een uur de concentratie door opmenging met schonere lucht sterk daalt. Indien coagulatie toch optreedt, zal deze onder de heersende omstandigheden zeker niet leiden tot relevante hoeveelheden van deeltjes groter dan enkele  $\mu\text{m}$  diameter. Dergelijke deeltjes worden nog steeds als fijn stof gezien en door de meetinstrumenten als zodanig waargenomen, zodat ook dan geen sprake is van een massavermindering van het fijn stof.

Geconcludeerd kan worden dat de hoge schatting van de concentratie fijn stof niet in tegenspraak is met fysische wetmatigheden.