Verspreiding: Beperkt

Eindrapport

Monitoring van het Cr(VI) en totaal Cr gehalte in de omgevingslucht te Genk-Zuid

Patrick Berghmans, Kristof Tirez, Jan Peters, Jef Daems, Chris Vanhoof, Annick Cluyts, Wilfried Brusten

Studie uitgevoerd in opdracht van: Aperam
2016/MRG/R/0710

VERTROUWELIJK



VITO NV
Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

VERSPREIDINGSLIJST

Aperam Genk
Vlaamse Milieumaatschappij
Agentschap Zorg en Gezondheid
LNE afdeling milieuvergunningen
LNE afdeling milieu-inspectie
Provincie Limburg
Stad Genk

SAMENVATTING

In het kader van het vernieuwen en veranderen van de bestaande milieuvergunning klasse 1 van Aperam Genk, zijn enkele bijzondere voorwaarden opgelegd rond Cr(VI). Bij één van deze voorwaarden wordt gesteld dat de exploitant een onderzoek moet opstarten met volgende onderdelen :

- aan de E. Fabrylaan te Genk wordt 3 jaarlijks een monitoring van Cr(VI) op PM_{10} stof uitgevoerd, waarbij het percentage Cr(VI) op totaal Cr (Cr_{tot}) wordt bepaald;
- deze verhouding wordt toegepast op het jaargemiddelde van de Cr_{tot} meetwaarden voor een aftoetsing aan een gezondheidskundige richtwaarde van Cr(VI) in PM_{10} jaargemiddelde van 0,5 ng/m³.

Voor dit onderzoek wordt door VITO een monitoring uitgevoerd in de leefomgeving van omwonende dicht bij het bedrijf, m.n. aan de E. Fabrylaan t.h.v. de VMM-meetpost GK11. Dit is de dichtstbijzijnde meetpost nabij het bedrijf. De concentraties die opgemeten worden op GK11 zijn representatief voor de onmiddellijke omgeving van de meetpost en kunnen niet zomaar geëxtrapoleerd worden naar de ruimere omgeving. Gezien de geringe afstand tussen meetpost en bedrijf zijn de concentraties die waargenomen worden op GK11 waarschijnlijk een worst-case inschatting van de Cr-concentratie in de omgeving.

Deze monitoringstudie omvat het uitwerken van een meetopzet, de uitvoering van bemonsteringen Cr(VI) en Cr_{totaal} in PM_{10} stof gedurende in totaal 3 maanden (12 weken), de uitvoering van analyses Cr(VI) en Cr_{totaal} en de verwerking van de data die een aftoetsing mogelijk maakt aan een jaargemiddelde gezondheidskundige richtwaarde van 0,5 ng/m³ voor Cr(VI).

Op basis van de monitoringcampagnes, aangevuld met een Cr(VI)-monitoringscampagne van 7 dagen tijdens de eindejaarsperiode, uitgevoerd aan de E. Fabrylaan te Genk werd – voor deze periode - een gemiddelde Cr(VI)-gehalte van 0,81 ng Cr(VI)/m³ gemeten.

Om een beter inzicht te verwerven in de dynamiek van de gemeten Cr-concentraties, werd een exploratieve analyse van de bekomen meetresultaten uitgevoerd in functie van de windrichting, de activiteiten van Aperam en in functie van de variabiliteit van de Cr(VI)/Crtotaal ratio's. Er is een duidelijk patroon in de Cr-concentratie op GK11 in functie van de windrichting. Verhoogde concentraties worden waargenomen bij wind uit ZW-W wanneer de meetpost zich windafwaarts van Aperam bevindt. De verhoging is echter niet systematisch, er komen ook dagen voor waarbij de Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentratie zeer laag (onder rapporteergrens) is. De link tussen de gemeten Cr-concentratie op GK11 en vaststellingen op het terrein van Aperam is niet eenduidig omdat er soms verhoogde concentraties gemeten worden op GK11 zonder dat er op het terrein een vaststelling wordt gedaan.

Er werden verschillende methodes geëvalueerd om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten. De extrapolatiemethode waarbij de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie wordt gelijk gesteld aan de gemiddelde gemeten Cr(VI)-concentratie leidt tot een eindresultaat met grote onzekerheid (zie sectie 8.2.1) in vergelijking met het aftoetsen op basis van reëel gemeten Cr(VI)-concentraties. Andere extrapolatiemethodes die gebruik maken van een inschatting van de Cr(VI) op Cr_{totaal}-ratio en de gemeten Cr_{totaal}-concentratie, inclusief de extrapolatiemethode die voorgesteld wordt in de Bijzonder Voorwaarden rond Cr(VI) (d.i. ExPol_2A) hebben een grote onzekerheid, deels te wijten aan de variabiliteit in de dagelijkse Cr(VI)/Crtotaal ratio's en de onzekerheid waarmee een gemiddelde ratio op jaarbasis bepaald wordt en deels aan de

onzekerheid op de Cr_{totaal}-metingen (zie secties 8.2.2 en 8.2.3, en sectie 5.2). De stelling dat de onzekerheid op de jaargemiddelde ratio groot is, is voornamelijk gebaseerd op de vaststelling dat de ratio Cr(VI)/ Cr_{totaal} sterk fluctueert (range 0 – 7%) en er noch een eenduidige correlatie is met het Cr_{totaal} gehalte, noch met de gemiddelde windrichting. Meer geavanceerde (dispersie)modellering waarbij de bronkarakteristieken, topografie en atmosferische condities in rekening worden gebracht kunnen mogelijks wel gebruikt worden om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten. Toepassing van dergelijke geavanceerde modellen viel buiten de scope van deze studie.

Op basis van dit onderzoek kan gesteld worden dat de onzekerheid op de geëxtrapoleerde jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie te groot is (in vergelijking met reëel gemeten Cr(VI)-concentraties) om een formele aftoetsing te verantwoorden.

INHOUD

Verspreidingslijst I

Samenvatting II

Inhoud IV

Lijst van tabellen VI

Lijst van figuren VIII

HOOFDSTUK 1. Inleiding 1

HOOFDSTUK 2. Meetprogramma 2

2.1. Opzet 2

2.2. Beschrijving van de meetlocatie 2

2.3. Beschrijving meetcampagne 4

2.3.1. Polluenten 4

2.3.2. Bemonstering 4

HOOFDSTUK 3. Analysemethode 9

3.1. Inleiding 9

3.2. Bepaling van het Cr(VI) gehalte met IC-DPC 9

3.3. Bepaling van de terugvinding van de aangerijkte Cr spikes met low pressure LC-ICP-MS 10

3.4. Bepaling van het totaal Cr gehalte met EDXRF 12

3.5. Aantoonbaarheids-, bepalings- en rapporteergrens 17

3.6. Meetonzekerheid 17

HOOFDSTUK 4. Laboratorium en veld QA/QC's 18

4.1. Laboratorium QA/QC voor Cr(VI)-analyse 18

4.1.1. QA/QC controle standaarden 18

4.1.2. QA/QC geïmpregneerde filters 19

4.1.3. QA/QC zuiverheid Cr(III) en Cr(VI) spike 20

4.2. Veld QA/QC voor Cr(VI) analyse 21

4.2.1. Duplo analyse van geïmpregneerde filter 21

4.2.2. Cr(VI) gedopeerde geïmpregneerde filter 22

4.2.3. Cr(III) gedopeerde geïmpregneerde filter 25

4.3. Besluit QA/QC 27

4.3.1. Laboratorium QA/QC 27

4.3.2. Veld QA/QC 27

HOOFDSTUK 5. Validatie van de metingen 28

5.1. Validatie van de meetresultaten Cr_{totaal} en Cr(VI) 28

5.1.1. Bemonsterd volume 28

5.1.2. Blanco's 29
5.1.3. Rapporteergrens 31
5.1.4. Omzettingsreacties 32
5.2. Vergelijking met Cr_{totaal} metingen VMM *33*
HOOFDSTUK 6. Meteorologische omstandigheden 36
6.1. Overzicht *36*
HOOFDSTUK 7. Interpretatie van de meetresultaten 44
7.1. Inleiding *44*
7.2. Representativiteit van het immissieonderzoek 44
7.3. Exploratieve analyse *45*
7.4. Interpretatie in functie van de windrichting *52*
7.5. In functie van de activiteiten Aperam *59*
7.6. Samenvatting *61*
HOOFDSTUK 8. Jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie 62
8.1. Inleiding *62*
8.2. Overzicht extrapolatiemethodes *65*
8.2.1. Methode 1 (ExPol_1) 65
8.2.2. Methode 2(a) (Expol_2A) 67
8.2.3. Methode 2(B) (Expol_2B) 68
8.2.4. Samenvatting 70
8.3. Omzettingsreacties *70*
HOOFDSTUK 9. Besluit 74
Literatuurlijst 76
Bijlagen 77

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Overzicht type filters. 6
Tabel 2 analyse van blanco filters met EDXRF en ICP-OES 14
Tabel 3: Aantoonbaarheidsgrens, bepalingsgrens en rapporteergrens voor Cr_{totaal} en Cr(VI)-metingen. 17
Tabel 4: resultaten van de controle standaard oplossingen zomercampagne 18
Tabel 5: resultaten van de controle standaard oplossingen wintercampagne 18
Tabel 6 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde QM-H filters. 19
Tabel 7 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde Whatman grade 40 filters (zomercampagne). 19
Tabel 8 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde Whatman grade 40 filters (wintercampagne). 19
Tabel 9: resultaten van duplo metingen zomercampagne 21
Tabel 10: resultaten van duplo metingen wintercampagne 21
Tabel 11: resultaten van Cr(VI) terugvindingsexperimenten voor zomer(links) en wintercampagne (rechts); [1] terugvinding berekend op spike van 25 ng/filter; [2] terugvinding berekend op spike van 225 ng/filter; (*) onvoldoende hoeveelheid bemonsterd. 23
Tabel 12: resultaten van de Cr(VI) terugvindingsexperimenten voor 23 uur en 6 uur bemonsterde filters. 24
Tabel 13: resultaten van Cr(III) oxidatie voor zomer(links) en wintercampagne (rechts). 26
Tabel 14: Overzicht meetdagen waarvoor het bemonsterde volume meer dan 5% afweek van het verwachte volume van 52,9 m³. 28
Tabel 15: Overzicht Cr_{totaal}-concentratie op blanco filters. Resultaten onder de rapporteergrens van 0,1 µg/filter worden weergegeven als "<". 29
Tabel 16: Overzicht Cr(VI)-concentratie op blanco filters. Resultaten onder de rapporteergrens van 2,4 ng/filter worden weergegeven als "<". 30
Tabel 17: Percentueel verschil op het gemiddelde en de mediaan berekend volgens de vier verschillende methodes t.o.v. methode 4. 32
Tabel 18: Statiestiekwaarden metingen VMM en VITO (ng Cr_{totaal}/m^3) 34
Tabel 19: Percentueel aandeel van de tijd waarvoor de wind uit een bepaalde windrichting kwam tijdens de zomer- en wintercampagne. 39
Tabel 20: Overzicht van de gemiddelde temperatuur, gemiddelde luchtvochtigheid, totale neerslag, gemiddelde windsnelheid en verdeling van de windrichting gedurende de periode 3/08-12/10 (zomer) en 16/02-28/03 (winter) in de afgelopen 5 jaar. 40
Tabel 21: Overzicht van stabiliteit van de windrichting (op dagbasis) op dagen met wind uit NO en ZW (dit zijn de dominante windrichtingen tijdens de meetcampagne, zie Figuur 22). 42
Tabel 22: Overzicht van meteovariabelen tijdens de meetcampagne, en buiten de meetcampagne (dit zijn de dagen in de periode 1/03/2015 t/m 29/02/2016 waarin geen Cr(VI)-metingen werden uitgevoerd) 43
Tabel 23: Frequentiedistributie (uitgedrukt in aantal dagen en proportioneel) dat de Cr_{totaal}-concentratie in een bepaald concentratie-interval valt. 47
Tabel 24: Overzicht van de Cr_{totaal}-concentraties a.h.v. enkele statistieken. 48
Tabel 25: Frequentiedistributie (uitgedrukt in aantal dagen en proportioneel) dat de Cr(VI)-concentratie in een bepaald concentratie-interval valt (op basis van zomer-, winter- en eindejaarsmetingen). 48
Tabel 26: Cumulatieve distributie van de Cr(VI)-concentratie in zomer en winter (inclusief eindejaarsmetingen). 49
Tabel 27: Overzicht van de Cr(VI)/Cr_{totaal}-ratio. 50
Tabel 28: Frequentiedistributie van de Cr(VI)/Cr_{totaal}-ratio (%). 51

Tabel 29: De Cr_{totaal}-concentratie (ng/m³) ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting.___ 53
Tabel 30: De Cr(VI)- concentratie ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting. _____ 55
Tabel 31: Ratio van de Cr(VI)/Cr_{totaal}-concentraties ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting. _____ 57

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Situering van de meetlocatie t.o.v. Aperam (a). Op de figuur (b) is een windroos geplot ter hoogte van de meetlocatie (0° = noord, 90° = oost, 180° = zuid en 270° = west). De belangrijkste geleide bronnen bevinden zich in het oranje omsloten gedeelte. Dit is in het segment 210 – 270° t.o.v. de meetlocatie GK11. _____ 3
Figuur 2: Meetopstelling in de E. Fabrylaan, Genk. Op de foto zijn drie filterbemonsteraars van het type Leckel SEQ47/50 te zien met PM10 voorafscheider bovenaan. _____ 4
Figuur 3: chromatogram van extractie filter 160405-0074 (Cr6 21/03/2016), gemeten concentratie 1,9 µg Cr(VI)//l. _____ 10
Figuur 4: Instellingen, foto en schema van SC-DX chromFAST System gekoppeld aan een hoge resolutie inductief gekoppeld plasma massa spectrometer, ICP-SFMS. _____ 11
Figuur 5: chromatogram van een 25 µg Cr(VI)/l + 50 µg Cr(III)/l oplossing bepaald met low pressure LC-ICP-MS. _____ 12
Figuur 6: XRF overlay spectrum van verschillende filters. _____ 13
Figuur 7 Vergelijkende XRF resultaten van Teflon filters en QM-H filters _____ 14
Figuur 8: Vergelijkende resultaten van Teflon filters (wintercampagne) bepaald met EDXRF en ICP-OES (digestie met met HF, HCl en HNO_3) _____ 16
Figuur 9: Cr totaal gehaltes bepaald door Vito en VMM met EDXRF gedurende winter en zomercampagne (VMM bemonstering 0:00 -0:00, Vito bemonstering 12:00 -11:00). _____ 16
Figuur 10: chromatogram van 25 µg/l aangerijkte $^{53}Cr(VI)$ oplossing weergegeven voor de verschillende chroom isotopen (m/z). _____ 20
Figuur 11: chromatogram van 25 µg/l aangerijkte $^{50}Cr(III)$ oplossing weergegeven voor de verschillende chroom isotopen (m/z). _____ 20
Figuur 12: gemeten Cr (VI)-gehaltes versus berekende Cr(VI)-gehaltes op basis van duplo bemonsteringen. De lijn stelt de verwachte concentratie voor (gemeten Cr (VI)-gehaltes = berekende Cr(VI)-gehaltes). _____ 22
Figuur 13: overlay van de chromatogrammen van monster “CrVI 07/09/2015 (150921-0112)” en monster “spike CrVI 07/09/2015 (150921-0113)” weergegeven voor m/z 52 en 53. _____ 23
Figuur 14: box en whisker plot van de terugvinding van de Cr(VI) spike in de controle monsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters. _____ 24
Figuur 15: box en whisker plot van de terugvinding van de Cr(VI) spike in de 23 uur en 6 uur bemonsterde filters. _____ 25
Figuur 16: overlay van de chromatogrammen van monster “CrVI 08/09/2015 (150921-0114)” en monster “Spike CrIII 08/09/2015 (150921-0115)” weergegeven voor m/z 52 en 50. _____ 26
Figuur 17: box en whisker plot van de oxidatie van de Cr(III) spike in de controle monsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters. _____ 27
Figuur 18: Cr(VI)-concentratie geplot in oplopende volgorde voor de twee blanco-correctiemethodes. _____ 31
Figuur 19: Vergelijking van de Cr_{totaal} metingen van de VITO en de VMM. De schalen voor de Cr-totaal concentraties zijn aangepast voor een visuele vergelijking. _____ 35
Figuur 20: Overzicht van de meteorologische omstandigheden tijdens de zomercampagne (3/08/2015 – 12/10/2015): temperatuur, relatieve luchtvochtigheid en neerslag. _____ 37
Figuur 21: Overzicht van de meteorologische omstandigheden tijdens de wintercampagne (15/02/2016 – 31/03/2016): luchttemperatuur, relatieve luchtvochtigheid en neerslag. ___ 38
Figuur 22: Windroos voor de zomer- en winterperiode 15 op basis van 15’ metingen uitgevoerd in Niel-bij-Sint-Truiden door de VMM. _____ 39
Figuur 23: Windroos voor de zomer- en wintermeetperiode op basis van lokale hoge resolutie metingen. _____ 41

Figuur 24: Aandeel (% van 23u) dat wind uit de dominante windrichting kwam tijdens de zomer- en wintercampagne. 41
Figuur 25: Overzicht metingen van Cr_{tot} en Cr(VI) concentratie (in ng/m³) op de meetlocatie GK11 aan de E. Fabrylaan in de zomerperiode (3/08 – 11/10/2015) (boven) en de winterperiode (16/02 – 28/03/2016) (onder). 46
Figuur 26: Histogram van de Cr_{totaal}-concentratie met bins van 20 ng/m³. 48
Figuur 27: Histogram van de Cr(VI)-concentratie. 49
Figuur 28: Overzicht van de ratio Cr(VI)/Cr (%), geplot volgens oplopende Cr_{totaal} concentratie (x-as geeft de volgnummers, niet de Cr_{totaal}-concentratie). De Cr(VI) concentratie is eveneens gegeven. 51
Figuur 29: Histogram van de ratio tijdens de meetcampagne. 51
Figuur 30: Scatterplot van de daggemiddelde Cr_{totaal}-concentratie en de ratio Cr(VI)/Cr_{totaal}. De puntenwolk in het punt (0,0) bevat 26 observaties. 52
Figuur 31: Windroos op 9/10/2015, 1/03/2015 en 12/09/2015 op basis van meteogegevens van Aperam. 52
Figuur 32: Cr_{totaal}-concentratie in functie van de windrichting. 54
Figuur 33: Cr(VI)-concentratie in functie van de windrichting. 56
Figuur 34: Cr(VI)/Cr_{totaal} ratio in functie van de windrichting. 58
Figuur 35: Tijdreeksen van de Cr en Cr(VI) concentratie ter hoogte van de meetpost in de E.Fabrylaan tijdens de zomercampagne. De concentratiemetingen werden ingekleurd volgens de dagelijks overheersende windrichting: zwart = meetpost niet windafwaarts van Aperam, oranje = wind uit Z en W en rood = windrichting ZW wanneer de meetpost windafwaarts ligt van de belangrijkste bronnen op terrein van Aperam. De vaststellingen gedaan door Aperam zijn eveneens per dag gegeven. 60
Figuur 36: Tijdreeksen van de Cr en Cr(VI) concentratie ter hoogte van de meetpost in de E.Fabrylaan tijdens de wintercampagne. De concentratiemetingen werden ingekleurd volgens de dagelijks overheersende windrichting: zwart = meetpost niet windafwaarts van Aperam, oranje = wind uit Z en W en rood = windrichting ZW wanneer de meetpost windafwaarts ligt van de belangrijkste bronnen op terrein van Aperam. De vaststellingen gedaan door Aperam zijn eveneens per dag gegeven. 61
Figuur 37: Cumulatieve distributie Cr(VI)-concentratie op GK11 op basis van 77 meetdagen. 62
Figuur 38: Afwijking van het berekende t.o.v. gemeten jaargemiddelde Cr_{totaal} voor langer wordende meetperiodes (uitgedrukt in aantal meetdagen). 66
Figuur 39: Plots van de correlatie-matrix van de verschillende parameters (gemiddelde temperatuur, gemiddelde NO2, SO2 en O3)-concentratie voor terugvinding van de Cr(VI)-spike (links) en oxidatie van de Cr(III)-spike (rechts). De vorm, kleur en correlatie-waarde (100 x pearson-correlatie) in de cirkels/ellipsen geven een indicatie van de correlatie. 71
Figuur 40: scatterplots van de geobserveerde en gemodelleerde terugvinding (links, $R^2 = 0.79$) en oxidatie (rechts, $R^2 = 0.11$). 72
Figuur 41: Berekende reële Cr(VI)-concentratie in functie van verschillende terugvindingspercentages (links) en oxidatiepercentages (rechts). 73

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Aperam Stainless Belgium NV is een belangrijke industriële producent van roestvast staal, gevestigd in Genk. Aperam Genk produceert bobijnen en platen in warm- en koudgewalste roestvast staal m.b.v. elektrische staalfabriek. De bedrijfsactiviteiten van de site Genk zijn op te delen in 2 delen :

- een staalfabriek waar inoxschroot wordt gerecycleerd, ingesmolten, geraffineerd en gegoten in roestvast staalplakken;
- een koudwalserij waar bobijnen worden gegloeid, gebeitst en vervolgens door koudwalsen in dikte gereduceerd.

In het kader van het vernieuwen en veranderen van de bestaande milieuvergunning klasse 1 van Aperam Genk, zijn enkele bijzondere voorwaarden opgelegd rond Cr(VI). Bij één van deze voorwaarden wordt gesteld dat de exploitant een onderzoek moet opstarten met volgende onderdelen :

- aan de E. Fabrylaan te Genk wordt 3 jaarlijks een monitoring van Cr(VI) op PM_{10} stof uitgevoerd, waarbij het percentage Cr(VI) op totaal Cr (Cr_{tot}) wordt bepaald;
- deze verhouding wordt toegepast op het jaargemiddelde van de Cr_{tot} meetwaarden voor een aftoetsing aan een gezondheidskundige richtwaarde van Cr(VI) in PM_{10} jaargemiddelde van 0,5 ng/m³.

Voor dit onderzoek wordt door VITO een monitoring uitgevoerd in de leefomgeving van omwonende dicht bij het bedrijf, m.n. aan de E. Fabrylaan t.h.v. de VMM-meetpost 00GK11. Dit is de dichtstbijzijnde meetpost nabij het bedrijf. De concentraties die opgemeten worden op GK11 zijn representatief voor de onmiddellijke omgeving van de meetpost en kunnen niet zomaar geëxtrapoleerd worden naar de ruimere omgeving. Gezien de geringe afstand tussen meetpost en bedrijf zijn de concentraties die waargenomen worden op GK11 waarschijnlijk een worst-case inschatting van de Cr-concentratie in de omgeving.

Deze monitoringstudie omvat het uitwerken van een meetopzet, de uitvoering van bemonsteringen Cr(VI) en Cr_{totaal} in PM_{10} stof gedurende in totaal 3 maanden (12 weken), de uitvoering van analyses Cr(VI) en Cr_{totaal} en de verwerking van de data die een aftoetsing mogelijk maakt aan een jaargemiddelde gezondheidskundige richtwaarde van 0,5 ng/m³.

HOOFDSTUK 2. MEETPROGRAMMA

2.1. OPZET

Het immissieonderzoek bestaat uit twee onderdelen. Ten eerste worden gedurende twee aansluitende perioden (winter en zomer) van 1,5 maanden op 1 meetlocatie benedenwinds van het bedrijf continu metingen verricht van Cr(VI) en Cr_{totaal} in de lucht. Ten tweede worden tijdens enkele kortere perioden intensieve metingen verricht, waarbij de metingen enerzijds worden geconcentreerd op de afwezigheid van emissies uit het bedrijf (eindejaar stilstand) en anderzijds spike experimenten worden uitgevoerd om de oxidatie en reductie van Cr tijdens en na de bemonstering te evalueren.

In het verleden werden reeds een aantal gelijkaardige studies uitgevoerd. In oktober-december 2010 werd door de VITO i.o.v. de VMM 5,20 ng Cr(VI)/m³ zonder spike correctie, en 6.93 ng Cr(VI)/m³ met spike correctie gemeten (http://www.genk.be/dsresource?objectid=31364&type=org). In oktober-december 2011 werd door de UHasselt in het kader van het PMlab-project een Cr(VI) concentratie van 3.1 ng/m³ gemeten (http://www.genk.be/dsresource?objectid=31376&type=org). In mei-juni 2012 werd door de UHasselt in het kader van het PMlab-project een Cr(VI) concentratie van 0,99 ng/m³ gemeten (http://www.genk.be/dsresource?objectid=31376&type=org).

2.2. BESCHRIJVING VAN DE MEETLOCATIE

De immissiemetingen werden uitgevoerd ter hoogte van een meetstation van de VMM (station GK11) in de E. Fabrylaan, Genk. De meetlocatie is gelegen op ongeveer 200 m van de oostelijke bedrijfsgrens van Aperam (Figuur 1) en op ongeveer 400 m van de belangrijkste emissiepunten. De meetlocatie is windafwaarts gelegen van Aperam bij overheersende ZW-W (210 – 270°) wind.

Door de geringe afstand en de windafwaartse ligging van de meetlocatie zijn de concentraties die opgemeten worden op GK11 waarschijnlijk een worst-case inschatting van de Cr-concentratie in de omgeving van Aperam. In de ruimere omgeving rond Aperam zullen de concentraties afnemen met de afstand tot het bedrijf. Het doel van deze studie is niet om die concentratie-gradiënt in functie van de afstand in de ruimere omgeving rond Aperam in kaart te brengen.



Figuur 1: Situering van de meetlocatie t.o.v. Aperam (a). Op de figuur (b) is een windroos geplot ter hoogte van de meetlocatie (0° = noord, 90° = oost, 180° = zuid en 270° = west). De belangrijkste geleide bronnen bevinden zich in het oranje omsloten gedeelte. Dit is in het segment 210 – 270° t.o.v. de meetlocatie GK11.

De meetopstelling bestond uit fijnstofmonitoren van het type Leckel Sequential Samplers SEQ47/50 welke voorzien zijn van een PM_{10} voorafscheider. Het bemonsteringsdebiet van deze toestellen bedraagt 2,3 m³/u. De Leckel Sequential Sampler SEQ47/50 specificaties voldoen aan de eisen gesteld in de norm NBN EN 12341:2014 Buitenlucht – Standaard gravimetrische meetmethode voor de bepaling van de PM_{10} of $PM_{2,5}$-massaconcentratie van zwevende stof in de buitenlucht en in de norm CEN-EN 14902 Ambient air quality – Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM_{10} fraction of suspended particulate matter. Een afbeelding van de meetopstelling is gegeven in Figuur 2.



Figuur 2: Meetopstelling in de E. Fabrylaan, Genk. Op de foto zijn drie filterbemonsteraars van het type Leckel SEQ47/50 te zien met PM10 voorafscheider bovenaan.

2.3. BESCHRIJVING MEETCAMPAGNE

2.3.1. POLLUENTEN

Voor de monitoring van Cr(VI) en Cr_{totaal} werd een bemonstering uitgevoerd van het PM_{10} stof. Het gecollecteerde PM_{10} stof wordt nadien chemisch geanalyseerd voor de polluenten totaal chroom (Cr_{totaal}) en 6-waardig chroom (Cr(VI)). De resultaten worden uitgedrukt als massaconcentratie (ng/m^3).

2.3.2. BEMONSTERING

Toestellen

De bemonstering werd uitgevoerd op filter met Leckel Sequential Samplers SEQ47/50 met een aanzuigdebiet van 2,3 m^3/u. Het merendeel van de filters werd gedurende 23u beladen, startend om 12u 's middags tot 11u de volgende dag (lokale tijd). Het bemonsterde volume lucht bedraagt ongeveer 52,8 m^3 per filter op 23 uur.

De bemonstering werd grotendeels simultaan uitgevoerd met drie bemonsteraars. De drie toestellen stonden naast elkaar opgesteld (Figuur 2). Het eerste toestel werd ingezet voor de bemonstering van Cr_{totaal} in PM_{10} stof op niet behandelde filters, het tweede toestel voor de bemonstering van Cr(VI) in PM_{10} stof op geïmpregneerde filters (zie later). Het derde toestel werd periodisch ingezet voor de bemonstering op vooraf met Cr(III) of Cr(VI) gedopeerde filters (zie later).

Duur en periode van bemonstering

Om de gemiddelde concentraties aan componenten in lucht in de leefomgeving te bepalen, moet gedurende een langere tijd continu bemonsterd en gemeten worden. Om een voldoende mate van middeling te krijgen is uitgegaan van een meetperiode van 3 maanden verdeeld over een winter en zomerperiode. In het algemeen is zo'n periode lang genoeg om, gelet op de variatie in weersomstandigheden (in het bijzonder windrichting en windsnelheid die het meest bepalend zijn voor de verspreiding van stoffen door de lucht), een representatief beeld te geven van de situatie over meerdere jaren. Niettemin moet worden nagegaan of dat ook geldt voor de periode die voor dit onderzoek is gekozen. In hoofdstuk 6 wordt daarom specifiek ingegaan op de representativiteit van de continue metingen, gelet op de opgetreden weersomstandigheden.

De bemonstering is opgedeeld in een zomer en een wintercampagne om een betere spreiding tijdens het jaar te hebben. De zomercampagne werd gestart op 3/08/2015 en eindigde op 12/10/2015 (de zomercampagne liep voor een deel in de herfst). De wintercampagne liep van 16/02/2016 tot 28/03/2016.

Er werd dagelijks bemonsterd gedurende 23u. De bemonstering startte telkens om 12 u 's middags en liep tot de volgende dag 11u. Tussen 11u en 12u was er dagelijks iemand ter plaatse om enerzijds de bemonsterde filters op te halen en om deze dan zo snel mogelijk na bemonstering koel te kunnen stockeren. Anderzijds werden ook de gedopeerde filters dagelijks gemonteerd tussen 11u en 12u, om omstreeks 12u te worden gebruikt voor de bemonstering. Door deze werkwijze werden omzettingen op de gedopeerde filters voorafgaand aan de bemonstering zo veel mogelijk beperkt. Er werd ook een logboek bijgehouden dat dagelijks afgetekend werd.

In hoofdzaak werd er met drie verschillende bemonsteraars gewerkt voor de bemonstering van Cr_{totaal}, Cr(VI) en met gedopeerde filters. Bijkomend werd in de winter nog een vierde sampler in gebruik genomen om een aantal bijkomende tests uit te voeren.

Tijdens de eindejaarsperiode 2015 werd een extra bemonstering Cr(VI) uitgevoerd van 16/12/2015 t/m 4/01/2016 bij verminderde activiteit / stilstand bij Aperam. Tijdens deze periode werd dagelijks gedurende 24u bemonsterd van 0u tot 23u59 (simultaan met de Cr_{totaal} bemonstering van de VMM). Tijdens deze meetperiode werden geen Cr_{totaal} metingen uitgevoerd door de VITO.

In de tabel hieronder is een overzicht gegeven van de bemonsteringsperioden:

	Van	Tot
zomercampagne	3/08/2015	12/10/2015
eindejaarscampagne	16/12/2015	4/01/2016
wintercampagne	16/02/2016	28/03/2016

Filterstypes

Er werden vier verschillende types van filter gebruikt in deze studie:

- Whatman QM-H Quartz Fiber Filters (QM-H)
- Whatman QM-A Quartz Microfiber Filters (QM-A)
- Whatman Quantitative Filter Papers, Ashless, Grade 40 (Grade40)
- Teflo Air Sampling Membranes, PTFE, Pall Laboratory (TE).

De keuze voor een bepaald filtermateriaal werd gemaakt op basis van de filtereigenschappen en de geschiktheid voor voorbehandeling (impregnatie, dopering) en analyse. In de aanvangsfase van deze studie werd de QM-A filter gebruikt voor de bepaling van Cr(VI) en ook voor het uitvoeren van bemonstering op gedopeerde filter. Het gebruik van dit filtertype voor deze toepassing was echter onvoldoende. Daarom werd overgeschakeld naar de Grade40 filter vanaf 31/08/2015.

Een overzicht van de gebruikte filters per analyse (Cr_{totaal}, Cr(VI), dopering) in zomer- en wintercampagne is in gegeven Tabel 1.

Tabel 1: Overzicht type filters.

	Cr_{totaal}	**Cr(VI)**	**dopering**
QM-H	13/08 – 12/10/2015		
QM-A		13/08 – 25/08/2015	13/08 – 25/08/2015
Grade 40		31/08 – 11/10/2015 16/12/2015 – 4/01/2016 16/02 – 28/03/2016	2-8/09/2015 28/09 – 3/10/2015 16-27/02/2016 21/03, 24/03, 27/03, 28/03/2016
TE	16/02 – 28/03/2016		

Filter voorbehandeling

De bemonstering van Cr_{totaal} werd uitgevoerd op niet-behandelde filters.

De bemonstering van Cr(VI) werd uitgevoerd op geïmpregneerde filters (zie Sectie 3.2). De impregnatie zorgt ervoor dat Cr(VI) gestabiliseerd wordt op de filter na bemonstering.

De dopering van filters werd uitgevoerd met Cr(III) (1000 ng/filter) of Cr(VI) (25 ng/filter in zomer, 225 ng/filter in de winter[1]). Het gebruik van gedopeerde filters laat toe om de oxidatie en reductie van Cr tijdens en na de bemonstering te bepalen (zie onder).

Blanco's

Per twee weken werd minimaal 1 veldblanco en 1 labblanco voorzien. Veldblanco's zijn filters die dezelfde behandeling hebben ondergaan als de bemonsterde filters (preparatie, transport, analyse, exclusief de bemonstering). De veldblanco's werden in de filterbemonsteraars gemonteerd gedurende een periode van twee weken, maar werden dus niet bemonsterd. Veldblanco's werden voorzien voor de Cr_{totaal} en Cr(VI) metingen. Voor diezelfde periodes werd minimaal 1 labblanco voorzien. Labblanco's werden koel bewaard bij -18°C in het labo.

[1] In de wintercampagne werd de concentratie van de aangerijkte ^{53}CrVI spike verhoogd van 25 naar 250 ng/filter, zodanig dat de concentratie in de ICP-MS meetoplossing (waarbij een extra verdunningsfactor 10 werd toegepast) met een betere precisie kon bepaald worden. Op basis van de metingen met IC-DPC wordt voor de aangerijkte ^{53}Cr(VI) oplossing een spike waarde van 225 ng/filter berekend. Deze spike waarde werd ook gebruikt voor de berekening van de Cr(VI) terugvindingen

Voor bemonstering met gedopeerde filters werd per batch (van ongeveer 1 week) twee storage blanco's voorzien. Eén storage blanco werd bewaard in de diepvriezer bij Aperam, de andere storage blanco werd op VITO in de diepvriezer bewaard. De eerste storage blanco werd dus met de andere gedopeerde filters getransporteerd, de tweede niet. Er werden geen veldblanco's genomen met Cr spike.

Filterbehandeling na bemonstering

Er werd getracht om de bemonsterde filters zo snel mogelijk op te halen te velde en over te brengen naar een diepvries voor bewaring. Dit om omzettingen van Cr componenten te reduceren na de bemonstering. Met de medewerking van Aperam werden de bemonsterde filters snel na bemonstering (meestal minder dan 1u na bemonstering) opgehaald en gekoeld bewaard (-18°C).

Overzicht bemonstering op filter tijdens zomer- en wintercampagne

- Chroom totaal:
  - Bemonstering gedurende 23u
  - Start om 12u 's middags tot 11u de volgende dag
  - Dagelijks
  - Zomerperiode: 63 filters
  - Winterperiode: 42 filters
  - Totaal: 105 filters

- Chroom VI:
  - Bemonstering gedurende 23u
  - Start om 12u 's middags tot 11u de volgende dag
  - Dagelijks
  - Zomerperiode: 63 filters
  - Winterperiode: 56 filters
  - Totaal: 119 filters

- Spike experimenten:
  - Bemonstering gedurende 23u
  - Start om 12u 's middags tot 11u de volgende dag
  - Periodisch uitgevoerd:
    - 3-9/08/2015
    - 12-18/08/2015
    - 2-8/09/2015
    - 28/09 – 3/10/2015
    - 16-27/02/2016
    - 21/03/2016
    - 24/03/2016
    - 27/03/2016
    - 28/04/2016

Tijdens de wintercampagne werd nog een extra bemonstering uitgevoerd:

- Extra bemonsteringen
  - 16-29/02/2016

        - PM10 bemonstering
        - 23u
        - QM-H filters, niet voorbehandeld
    - 1-14/03/2016
        - PM10 bemonstering
        - 23u
        - Grade 40, niet voorbehandeld
    - 15-29/03/2016
        - Korte PM10 bemonstering (gedurende 6u, 12-18u, 18-0u, 0-6u, 6-12u)
        - Grade 40, gedopeerd of geïmpregneerd

Overzicht bemonstering op filter tijdens eindejaar periode 2015

- Chroom VI:
    - Bemonstering gedurende 24u, van middernacht tot middernacht
    - Dagelijks
    - 14 filters, 7 geanalyseerd
    - 2 veldblanco's, 2 labblanco's

Data uitval

De continue metingen zijn grotendeels volgens plan uitgevoerd. Wel is gedurende een periode van 2 weken (3-25/08/2015) een ander filtertype gehanteerd waarvan achteraf bleek dat het gebruik van dit filtertype voor deze toepassing onvoldoende was. Op sommige dagen lag het bemonsterde volume lucht wel lager dan de vooropgestelde hoeveelheid (zie sectie 5.1.1). In totaal bedroeg het percentage 'missing values' (oftewel de data uitval) 0% en 14% respectievelijk voor de continue Cr_{totaal} en Cr(VI)-metingen. Dit is overigens een normaal percentage voor een veldmeetcampagne. In Bijlage A en B is een meer gedetailleerd overzicht gegeven van de data uitval. Met nadruk wordt gesteld dat deze uitval en de wijzigingen in het meetplan geen consequenties hebben voor de resultaten, interpretatie en conclusies van het immissieonderzoek. Er zijn immers voldoende meetgegevens verzameld en de uitval is verspreid over de hele campagne voorgekomen en niet bijvoorbeeld alleen op dagen dat de wind van het bedrijf richting het dichtstbijzijnde meetpunt stond.

HOOFDSTUK 3. ANALYSEMETHODE

3.1. INLEIDING

Voor de bepaling van het totaal Cr en Cr(VI)-gehalte in PM_{10} werden volgende methodes gebruikt:

- Extractie van het op een filter gecollecteerde Cr(VI) in PM_{10} en bepaling van het Cr(VI) gehalte met ion chromatografie – spectro-fotometrische detectie met 1,5-diphenyl carbazide (IC-DPC).
- Het totaal Cr gehalte van de beladen filters werd bepaald met energie dispersieve X-stralen fluorescentie (EDXRF) spectrometrie.
- Voor de berekening van de recovery van de aangerijkte Cr spikes (^{50}Cr(III) en ^{53}Cr(VI)) werd gebruik gemaakt van low pressure Liquid Chromatography –Inductively coupled plamsa mass spectrometry (LC-ICP-MS)

In de volgende paragrafen worden deze methodes verder beschreven.

3.2. BEPALING VAN HET CR(VI) GEHALTE MET IC-DPC

Voor een gedetailleerde beschrijving van de analysemethode wordt verwezen naar vorige onderzoeksrapporten [1-3]. In het kort omvat de monitoringsmethode voor Cr(VI) volgende stappen:

Voor bemonstering :

Impregnatie filters

Filters + 8 ml $NaHCO_3$ 0,12 M
Gedurende 1 nacht laten impregneren
Drogen onder N_2 gedurende 24 uur

spiken filters

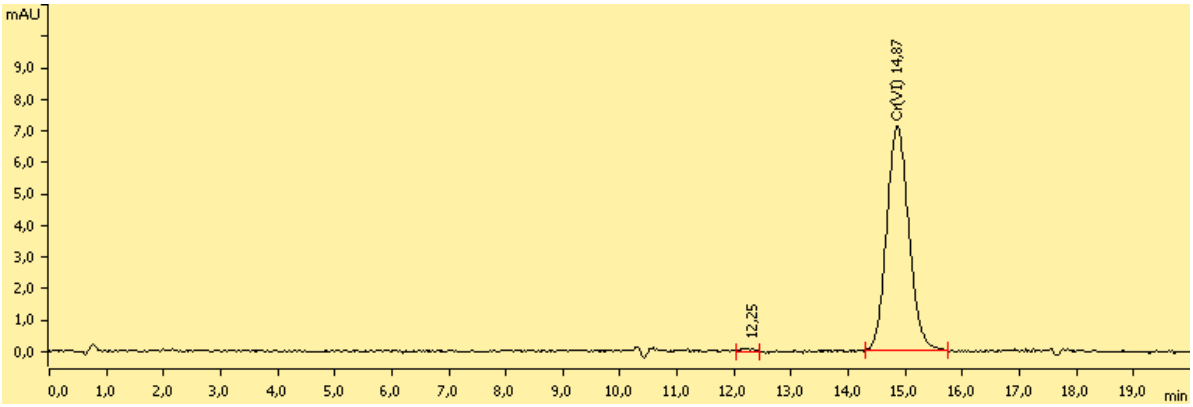
^{53}CrVI spike
Spiken filter vanuit een 0,5 mg/l ^{53}Cr (VI)-oplossing,
50 µl pipeteren op filter (25 ng/filter)
1 uur laten drogen onder N_2
Bewaren in diepvries

^{50}CrIII spike
Spiken filter vanuit een 10 µg/g ^{50}Cr(III)-oplossing,
100 µl pipeteren op filter (1000 ng/filter)
1 uur laten drogen onder N_2
Bewaren in diepvries

Extractie filters

De filters worden bewaard in de diepvries tot extractie
Breng de filter in een plastiek proefbuis
Voeg 12 ml N_2 uitgeblazen 20 mM $NaHCO_3$ toe
N_2 boven op de vloeistof zetten
Afsluiten
45 minuten schudden
Decanteren van de extractieoplossing in recipiënt (afscheiden van filter)
Bepaling van Cr(VI) in het extract met IC-DPC, met volgende instellingen.

Eluens	12,8 mM Na_2CO_3 /4 mM $NaHCO_3$
Analytische kolom	Asupp5 Metrohm
Golflengte	538 nm
Debiet Eluens	0,4 ml/min
kolomthermostaat	45°C
Monster volume	1300



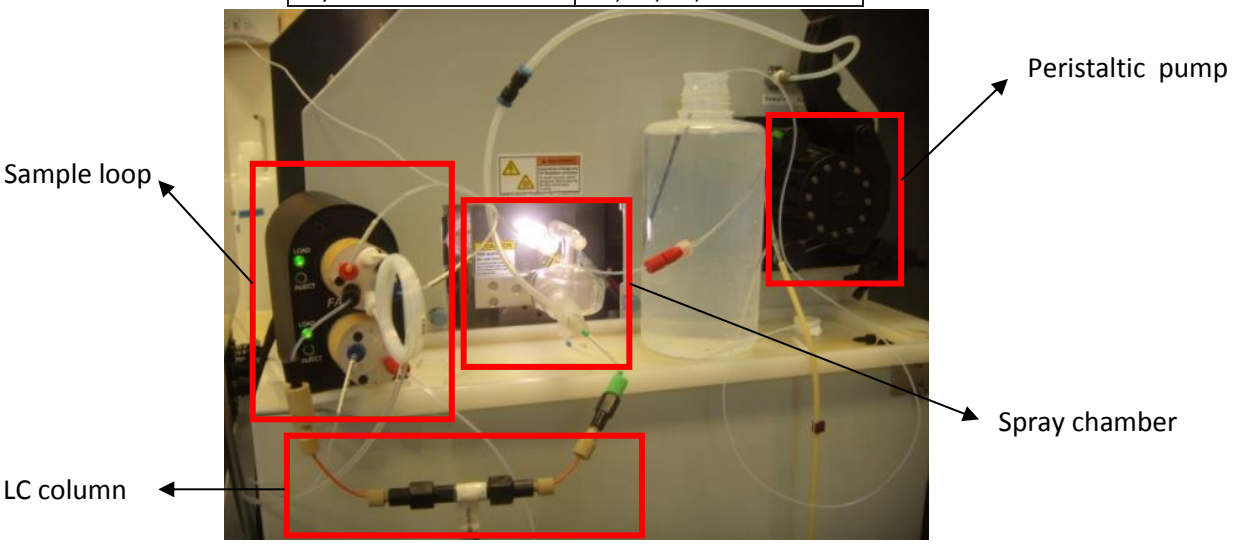
Figuur 3: chromatogram van extractie filter 160405-0074 (Cr6 21/03/2016), gemeten concentratie 1,9 µg Cr(VI)//l.

3.3. BEPALING VAN DE TERUGVINDING VAN DE AANGERIJKTE CR SPIKES MET LOW PRESSURE LC-ICP-MS

Een low pressure LC-ICP-SFMS methode werd geïmplementeerd gebruik makend van het SC-DX chromFAST System van Elemental Scientific (ESI) gekoppeld aan een hoge resolutie inductief gekoppeld plasma massa spectrometer, ICP-SFMS (Element II, Thermo).

Een (geconcentreerde) eluens oplossing werd aangemaakt door aan 500ml Milli Q water, 15ml geconcentreerd HNO_3 (Optima Fisher, 69 %, 16 M) en 20 ml geconcentreerd NH_3 (Merck, 25%, 12,8 M) toe te voegen. De pH van deze oplossing werd naar 2 gebracht door geconcentreerd HNO_3 toe te voegen. Dit (geconcentreerde) eluens werd gebruikt om de digestie oplossing van de filters 1/10 te verdunnen. Het eluens voor de chromatografische scheiding, werd aangemaakt door de (geconcentreerde) eluens oplossing 4/5 te verdunnen, door aan 80ml eluens 20ml Milli Q toe te voegen (400 mM NH_4NO_3). Hieraan werd 3ml (aan 100 ml) van een 10 ppm Lu oplossing als interne standaard toegevoegd.

Instrument parameters	Description
Spray chamber	Cyclonic baffled 50 ml
Column	ESI CF-Cr-01
Loop volume	501.5 mL
Loop fill time	3 sec
Eluent	400 mM NH_4NO_3
Flow rate	150-160 µL/min (9 rpm)
tubing	Flared green/orange
Run time	1200 sec
Resolution	medium
m/z	50, 52, 53, 54 en 176



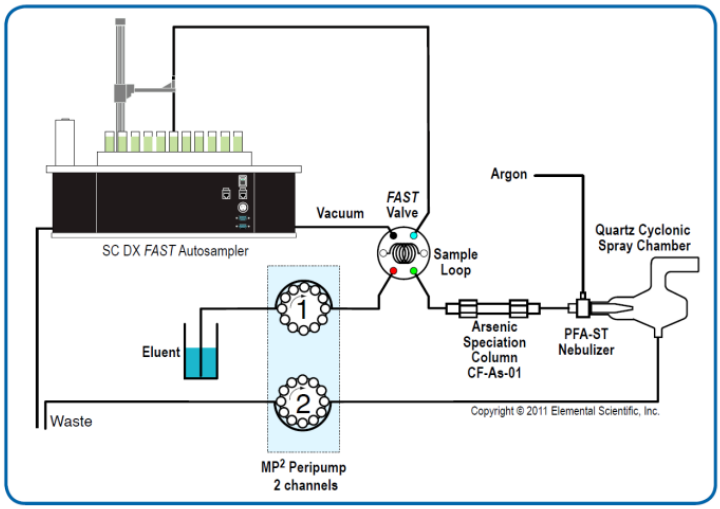


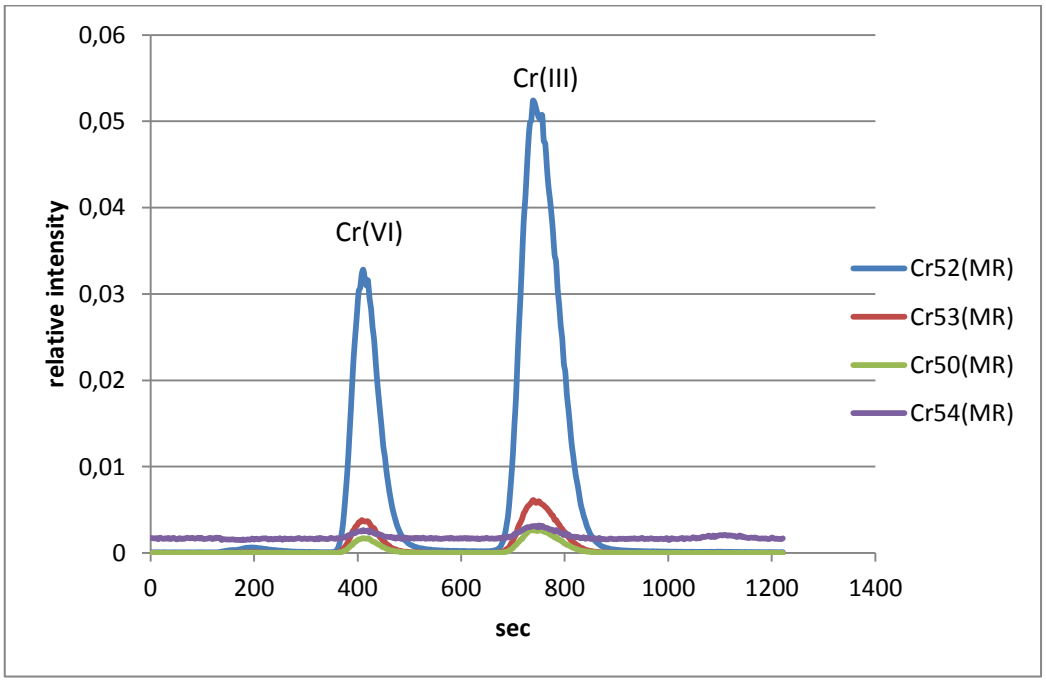
Figure 2. A diagram of the addition of a chrom*FAST* speciation column to an existing SC-DX *FAST* system for separation of arsenic species by step-gradient elution anion exchange chromatography.

Figuur 4: Instellingen, foto en schema van SC-DX chromFAST System gekoppeld aan een hoge resolutie inductief gekoppeld plasma massa spectrometer, ICP-SFMS.

Isotopische abundantie van de Cr oplossingen.

isotoop	Natuurlijk (%)	Cr(VI) spike	Cr(III) spike
^{50}Cr	4,345	0,02	97,64
^{52}Cr	83,789	6,39	2,13
^{53}Cr	9,501	93,06	0,08
^{54}Cr	2,365	0,52	0,15

De 4 Cr isotopen (m/z 50, 52, 53 en 54) werden bepaald met ICP-SFMS in medium resolutie, ^{176}Lu werd als interne standaard gebruikt. Een chromatogram van een 25 µg Cr(VI)/l en 50 µg Cr(III)/l (natuurlijke) oplossing bepaald met low pressure LC-ICP-MS is hieronder weergegeven. Een voorbeeld van de berekening van de Cr(VI) aangerijkte concentratie is weergegeven in § 4.2.2.



Figuur 5: chromatogram van een 25 µg Cr(VI)/l + 50 µg Cr(III)/l oplossing bepaald met low pressure LC-ICP-MS.

3.4. BEPALING VAN HET TOTAAL CR GEHALTE MET EDXRF

Het totaal Cr gehalte van de beladen filters werd bepaald met energie dispersieve X-stralen fluorescentie (EDXRF) spectrometrie. De metingen werden uitgevoerd met een HE XEPOS van de firma Spectro. Deze techniek maakt gebruik van gepolariseerd licht en secondary targets tussen de X-stralenbron (W anode) en de detector (SDD detector) voor de reductie van het achtergrondsignaal, resulterend in een significante verlaging van de detectielimieten. De metingen werden uitgevoerd onder een He atmosfeer.

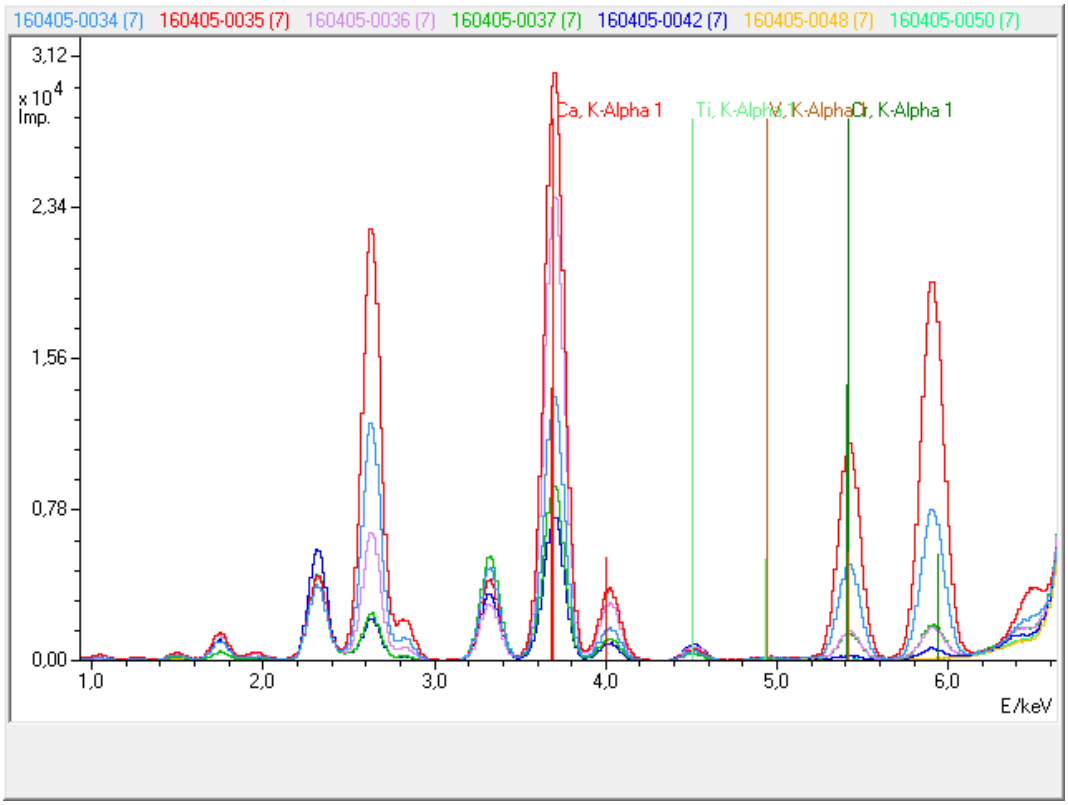
Voor de analyse van filtermonsters werd een meetmethode op punt gesteld om simultaan 21 elementen te kwantificeren waaronder Cr. Hierbij werd gebruik gemaakt van de volgende targets:

- Mo target: Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Pb
- Al_2O_3 target: Mo, Cd
- Co target: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn
- Pd (L) target: Mg, Al, Si, P, S

Een typisch XRF spectrum van een filter monster is weergegeven in *Figuur 6*. Voor de verschillende elementen werden kalibratielijnen op punt gesteld gebruikmakend van teflon filterstandaarden die in het VITO laboratorium werden beladen op 6 concentratieniveaus (C. Vanhoof *et al.*, 2000 en C. Vanhoof *et al.*, 2003).

De rapporteergrenzen voor de elementen Ca, Cr, Mn, Ni en Fe zijn samengevat in onderstaande tabel:

	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni
µg/filter	0,4	0,1	0,1	1	0,2
ng/m³ (bemonstering 52,85m³)	7,6	1,9	1,9	18,9	3,8



Figuur 6: XRF overlay spectrum van verschillende filters.

EDXRF metingen zijn reproduceerbaar en doorgaans bedraagt de precisie - berekend als 2 *st. deviatie op eenzelfde filter- < 10 %.

Tijdens de bemonsteringscampagnes (zomercampagne 2015 en wintercampagne 2016) werden verschillende types van filters bemonsterd en geanalyseerd:

- Wintercampagne : Teflon Air Sampling Membranes, PTFE, Pall Laboratory (TE).
- Zomercampagne : Whatman QM-H Quartz Fiber Filters (QM-H)

Voor beide type filters werd een kalibratie opgesteld gebruikmakend van filterstandaarden die in het VITO laboratorium werden beladen op 6 concentratieniveaus. In het geval van quartzfilters werd gebruik gemaakt van PALPallFlex TissuQuartz 2500QAT-UP 47mm (filters gebruikt door VMM). Hierbij dient opgemerkt dat de QM-H quartz filter in vergelijking met PALPallFlex TissuQuartz filters een groter gehalte aan contaminanten bevat zoals uit onderstaande tabel met

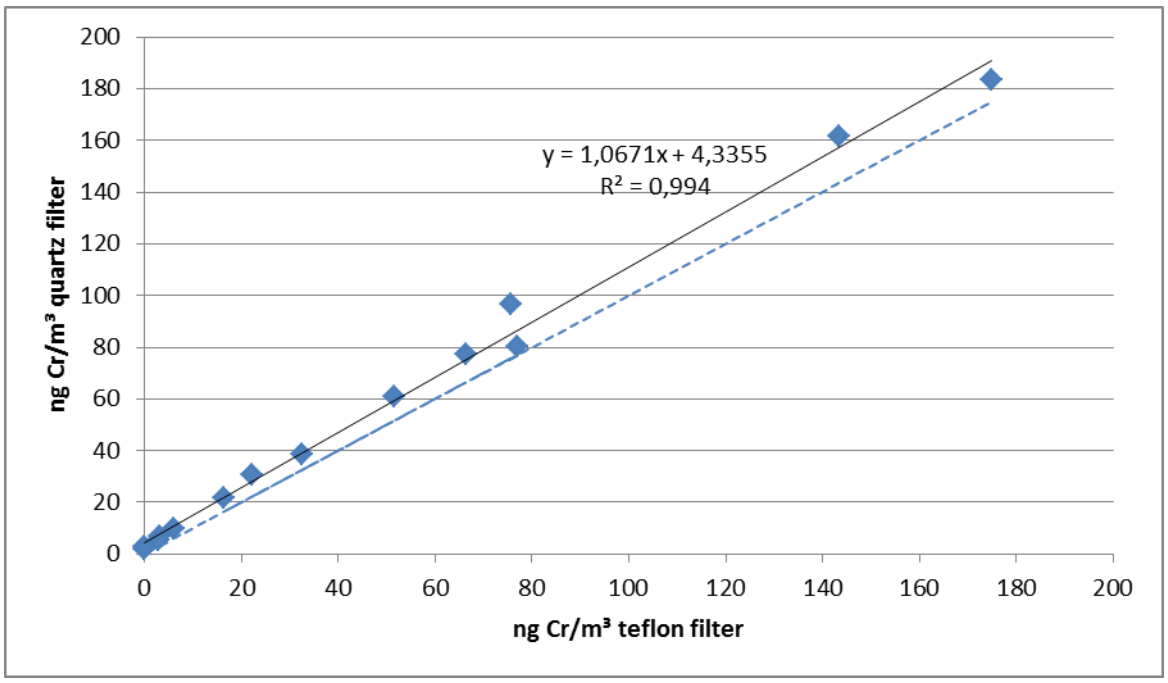
blanco waarden kan worden afgeleid. De resultaten van de zomercampagne (QM-H filters) werden voor Ca, Fe en Ni gecorrigeerd met deze gemiddelde EDXRF blanco waarden. Op de teflon filters kon noch met ICP-AES, noch met EDXRF een significante blanco waarde worden gedetecteerd.

Tabel 2 analyse van blanco filters met EDXRF en ICP-OES

QMH-filters (Aperam campagne)	**Ca**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Ni**
	µg/filter	**µg/filter**	**µg/filter**	**µg/filter**	**µg/filter**
gemiddeld EDXRF (N= 8)	10,7			1,9	0,15
gemiddeld ICP-OES (N= 3)	6,7	0,15	0,06	1,5	0,21
(bemonstering 52,85 m³)	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**
gemiddeld EDXRF (N= 8)	201,8			35,1	2,9
gemiddeld ICP-OES (N= 3)	126,5	2,9	1,2	27,5	3,9

PALL-filters (Aperam campagne)	**Ca**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Ni**
	µg/filter	**µg/filter**	**µg/filter**	**µg/filter**	**µg/filter**
gemiddeld EDXRF (N=3)	8,6			0,98	
gemiddeld ICP-OES (N= 2)	1,2	0,09	0,04	0,4	0,04
(bemonstering 52,85 m³)	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**	**ng/m³**
gemiddeld EDXRF (N= 3)	163,4			18,5	
gemiddeld ICP-OES (N= 2)	23,5	1,6	0,79	6,9	0,78

Tijdens de wintercampagne (2016) werden simultaan Teflon en QM-H filters bemonsterd. Beide filterreeksen werden geanalyseerd met EDXRF en de resultaten voor het gehalte aan Cr zijn weergegeven in onderstaande figuur.



Figuur 7 Vergelijkende XRF resultaten van Teflon filters en QM-H filters

De juistheid van de EDXRF methode kan worden afgeleid uit vergelijkende metingen tussen EDXRF en ICP-AES na zuurdestructie. De enig beschikbare NBN EN norm methode voor de bepaling van elementen in fijn stof is is NBN EN 14902 (Ambient air quality - Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter) en het element chroom is hierin niet vervat. Voor de bepaling van het element chroom bestaat geen norm methode als dusdanig. NBN EN 14902 beschrijft een zuur destructie met HNO_3/H_2O_2, voor Pb en Cd wordt een rendement tussen 90-110% vooropgesteld, voor de elementen As en Ni is dit 85-115 %. In de methode wordt echter ook een opmerking gegeven in verband met de te gebruiken zuren "*Sample digestion using hydrofluoric acid and nitric acid, as an alternative to nitric acid and hydrogen peroxide, has also been evaluated in laboratory tests and found to be applicable*."
Voor de elementen Cr (en Ni) kan het gebruik van HF bij de ontsluiting noodzakelijk zijn om een volledige terugvinding te bekomen. Voor de bepaling van de juistheid werd om deze reden, 9 teflon filters met HF, HCl en HNO_3 gedestrueerd met de microgolfoven en geanalyseerd met ICP-AES. Elke filter werd in een teflon bom gebracht waaraan 0.5 ml HF, 6 ml HCl en 2 ml HNO_3 werd toegevoegd. Na afsluiten werden de destructiebuizen in de microgolfoven geplaatst en het volgende programma werd toegepast:

	Time (min)	Power (W)
Stap 1	2	250
Stap 2	2	0
Stap 3	5	250
Stap 4	5	400
Stap 5	5	500

Aan het einde van het programma werden de destructiebuizen afgekoeld tot kamertemperatuur. Vervolgens werd 5.5 ml 4% boorzuur toegevoegd en de destructiebuizen werden nogmaals in de microgolfoven geplaatst met het volgende programma:

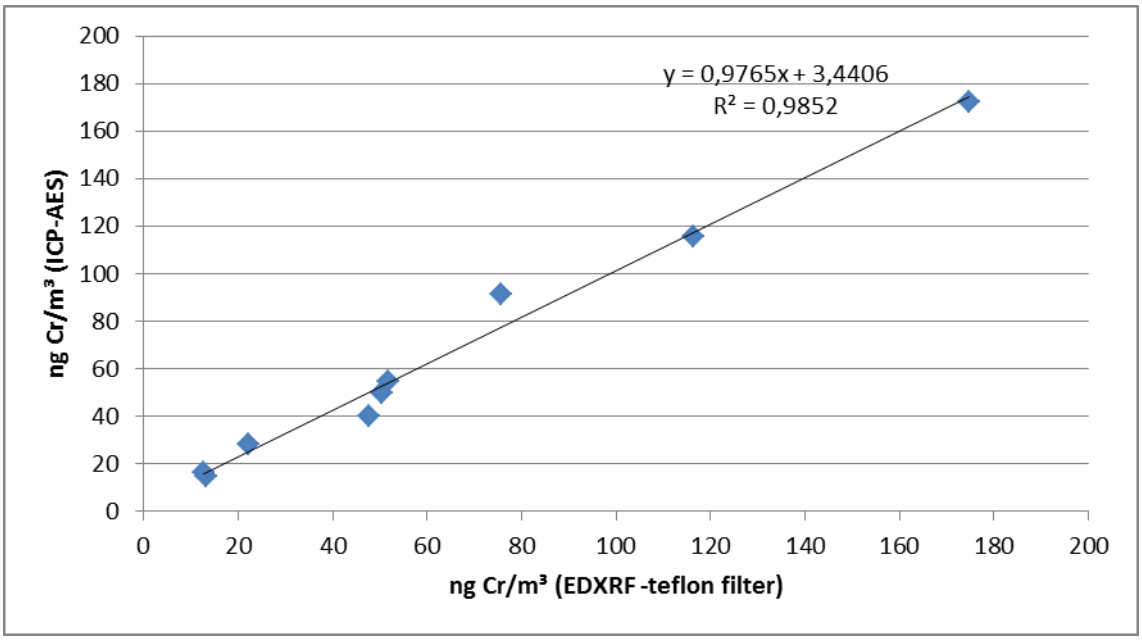
Time (min)	Power (W)
3	300

De teflon filters werden afgespoeld en de destructieoplossingen werden aangelengd tot 25 ml. Gezien nog restanten aanwezig waren op de teflon filter werden deze nogmaals volgens dezelfde procedure ontsloten en geanalyseerd. Er blijft een beperkte restfractie achter na de 2de digestie. De Cr gehalten, bekomen ICP-AES resultaten, van beide fracties werden samengeteld.
Simultaan met de teflon filters werden 2 gecertificeerde monsters ontsloten: SRM 2583 en SRM 2584 (Trace elements in Indoor Dust) met een gehalte van 80 ± 22 mg/kg en 135.0 ± 9.1 mg/kg, respectievelijk. De bekomen ICP-AES resultaten (na destructie) voor de 2 gecertificeerde materialen bedragen:

	SRM 2583 (160503-002) ICP-AES (mg/kg)	**Ref. w (mg/kg)**	**% Rec ICP/Ref.w**	**SRM 2584 (160506-003) ICP-AES (mg/kg)**	**Ref. w (mg/kg)**	**% Rec ICP/Ref.w**
Chroom	62.8	80.0	**78%**	110.6	135	**82%**

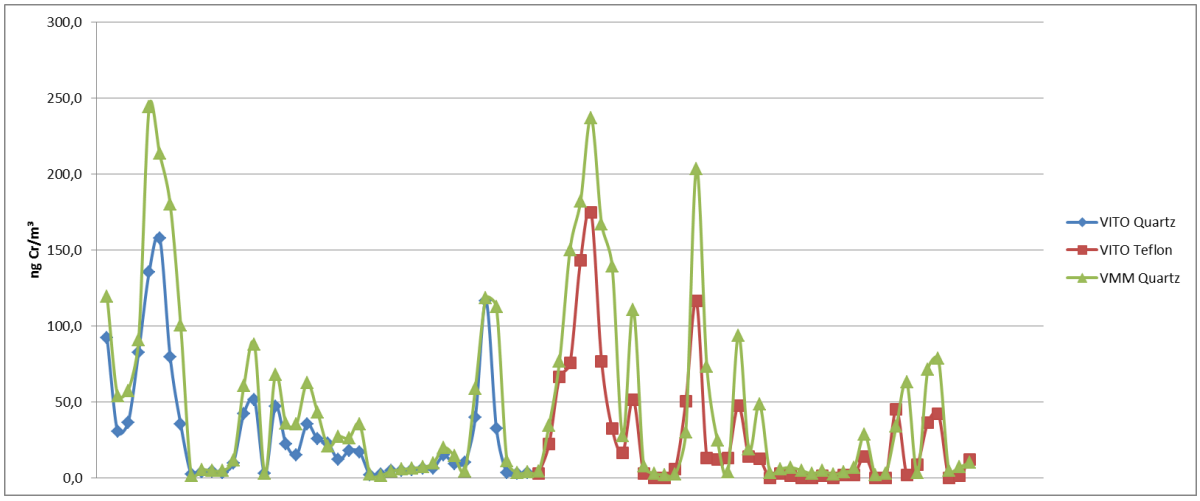
Voor de gecertificeerde materialen wordt voor de ICP-AES metingen na destructie een terugvindingspercentage van 78 à 82% bekomen t.ov. de gecertificeerde waarde.

De vergelijkende resultaten voor de Teflon filters geanalyseerd met XRF en ICP-AES (na destructie) zijn weergegeven in onderstaande figuur. De individuele afwijkingen variëren tussen -23 tot + 20 %, de gemiddelde afwijking (bias) tussen de ICP-AES en EDXRF data bedraagt 6 ± 13 %.



Figuur 8: Vergelijkende resultaten van Teflon filters (wintercampagne) bepaald met EDXRF en ICP-OES (digestie met met HF, HCl en HNO_3)

Vergelijking van de Cr totaal gehaltes bepaald door Vito en VMM met EDXRF gedurende winter en zomercampagne wijst op een systematisch verschil tussen beide datasets. Bijkomend onderzoek is lopende om de oorzaak van dit verschil te traceren. Hierbij wordt in eerste instantie verondersteld dat dit verschil te wijten is aan de kalibratie van de gebruikte EDXRF instrumenten.



Figuur 9: Cr totaal gehaltes bepaald door Vito en VMM met EDXRF gedurende winter en zomercampagne (VMM bemonstering 0:00 -0:00, Vito bemonstering 12:00 -11:00).

Herhaalde EDXRF metingen op eenzelfde filter zijn reproduceerbaar (relatieve standaard afwijking < 5%), echter levert de (on)juistheid de grootste bijdrage in de totale analytische meetonzekerheid. Een inschatting van de juistheid kan – bij afwezigheid van referentiematerialen - worden bekomen

door vergelijking met andere analytische methoden. Op basis van vergelijkende metingen tussen teflon filters EDXRF en ICP-AES analyse kan een meetonzekerheid (95 % confidentie interval) van 30 % worden geschat.

3.5. AANTOONBAARHEIDS-, BEPALINGS- EN RAPPORTEERGRENS

In Tabel 3 wordt de aantoonbaarheidsgrens, bepalingsgrens en rapporteergrens gegeven voor de Cr_{totaal} en Cr(VI)-metingen.

Tabel 3: Aantoonbaarheidsgrens, bepalingsgrens en rapporteergrens voor Cr_{totaal} en Cr(VI)-metingen.

	op filter		**in omgevingslucht**	
	Cr_{totaal}	Cr(VI)	Cr_{totaal}	Cr(VI)
Aantoonbaarheidsgrens	0,029 µg/filter	0,3 ng/filter	0,52 ng/m³	0.0056 ng/m³
Bepalingsgrens	0,057 µg/filter	0,6 ng/filter	1,0 ng/m³	0.011 ng/m³
Rapporteergrens	0,1 µg/filter	2,4 ng/filter	1,8 ng/m³	0,043 ng/m³

3.6. MEETONZEKERHEID

De meetonzekerheid op de Cr_{totaal}-EDXRF metingen bedraagt 30 % op 2s niveau(zie Sectie 3.4).

Op basis van duplo bemonsteringen en analyses (campagnes uitgevoerd in Genk-Zuid (2010), Hoboken en Beerse (2012) en Genk-Zuid (2015-2016) kan in het concentratiegebied tot 5 ng Cr(VI)/m³, een precisie, uitgedrukt als 95 % confidentie niveau, berekend worden van ± 0,25 ng Cr(VI)/m³ (2s, n = 112) op een individuele meting. In het concentratiegebied > 5 ng Cr(VI)/m³ bedraagt de precisie, uitgedrukt als 95 % confidentie niveau, ± 10 **%** (2s, n = 15).

HOOFDSTUK 4. LABORATORIUM EN VELD QA/QC'S

4.1. LABORATORIUM QA/QC VOOR CR(VI)-ANALYSE

Bijzondere aandacht moet gaan naar contaminatiebronnen en mogelijke redox omzettingen. De monitoringsstudie omvatte om deze reden een zeer uitgebreid kwaliteitsprogramma om mogelijke omzettingen van Cr tijdens de bemonstering en analyse op te volgen en te interpreteren. In het laboratorium werd per meetreeks een uitgebreid QA/QC programma uitgevoerd.

4.1.1. QA/QC CONTROLE STANDAARDEN

De resultaten van de controle standaarden zijn samengevat in volgende tabel voor beide campagnes.

Tabel 4: resultaten van de controle standaard oplossingen zomercampagne

QA/QC IC-DPC	n	Gemiddeld (µg/l)	St dev (µg/l)	RSD (%)	Bias (%)
0,2 µg/l (laag meetgebied 0 – 5 µg/l)	13	0,200	0,007	3,4%	-0,04%
4 µg/l (laag meetgebied 0 – 5 µg/l)	15	4,163	0,058	1,4%	4,08%
7 µg/l (hoog meetgebied 5 – 80 µg/l)	9	7,259	0,056	0,8%	3,70%
80 µg/l (hoog meetgebied 5 – 80 µg/l)	9	79,976	1,313	1,6%	-0,03%
20 mM $NaHCO_3$ impregnatie oplossing	12	< 0,1			
Digestieoplossing	4	< 0,1			
digestieoplossing + 25 ng $^{53}CrVI$	4	2,043	0,059	2,9%	-1,96%
digestieoplossing + 1000 ng $^{50}CrIII$	4	< 0,1			

Tabel 5: resultaten van de controle standaard oplossingen wintercampagne

QA/QC IC-DPC	n	Gemiddeld (µg/l)	St dev (µg/l)	RSD (%)	Bias (%)
0,2 µg/l (laag meetgebied 0 – 5 µg/l)	10	0,201	0,006	3,1%	0,65%
4 µg/l (laag meetgebied 0 – 5 µg/l)	8	4,00	0,08	2,1%	-0,03%
7 µg/l (hoog meetgebied 5 – 80 µg/l)	9	6,98	0,07	1,0%	-0,28%
80 µg/l (hoog meetgebied 5 – 80 µg/l)		79,27	2,26	2,9%	-0,92%
20 mM $NaHCO_3$ impregnatie oplossing	23	< 0,1			
digestieoplossing	3	< 0,1			
digestieoplossing + 250 ng $^{53}CrVI$	3	18,6	0,5	2,6%	-10,74%
digestieoplossing + 1000 ng $^{50}CrIII$	3	< 0,1			

In de wintercampagne werd de concentratie van de aangerijkte ^{53}CrVI spike verhoogd van 25 naar (theoretisch) 250 ng/filter, zodanig dat de concentratie in de ICP-MS meetoplossing (waarbij een extra verdunningsfactor 10 werd toegepast) met een betere precisie kon bepaald worden. Op basis van de metingen met IC-DPC wordt voor de aangerijkte ^{53}Cr(VI) oplossing een spike waarde van 225 ng/filter gemeten. Deze gemeten spike waarde (225 ng/filter) werd ook gebruikt voor de berekening van de Cr(VI) terugvindingen.

4.1.2. QA/QC GEÏMPREGNEERDE FILTERS

Een blanco geïmpregneerde filter werd bij elke meetreeks gedigesteerd en geanalyseerd om mogelijke contaminaties op te sporen. Een afzonderlijk geïmpregneerde filter werd gedopeerd met een equivalent aan 25 ng ^{53}Cr(VI)/filter en bij elke meetreeks gedigesteerd en geanalyseerd om recovery van Cr(VI) te berekenen. Een afzonderlijk geïmpregneerde filter werd gedopeerd met een equivalent aan 1000 ng ^{50}Cr(III)/filter en bij elke meetreeks gedigesteerd en geanalyseerd om oxidatie van Cr(III) te berekenen.

Tijdens de eerste weken (augustus 2015), werd bemonsterd met een QM-H filter. De resultaten van de geïmpregneerde filters wijzen op Cr contaminatie en zijn samengevat in volgende tabel.

QA/QC	Waarde
geïmpregneerde filter	4,3 ; 6,1 ; 30 en 75 ng/filter

Tabel 6 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde QM-H filters.

Op basis van deze data werd besloten om te veranderen van filtermedium en te bemonsteren op Whatman grade 40 filters (vanaf september 2015).

QA/QC	Waarde
geïmpregneerde filter (n = 4)	< 2,4 ng Cr(VI) (n =3) en 2,9 ng Cr(VI)
geïmpregneerde filter + 25 ng ^{53}Cr(VI) (n = 2)	Recovery = 94 % (resp. 24,2 en 23 ng)
geïmpregneerde filter + 1000 ng ^{50}Cr(III) (n = 2)	Oxidatie = 0,43 % (resp. 4,6 en 4,0 ng)

Tabel 7 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde Whatman grade 40 filters (zomercampagne).

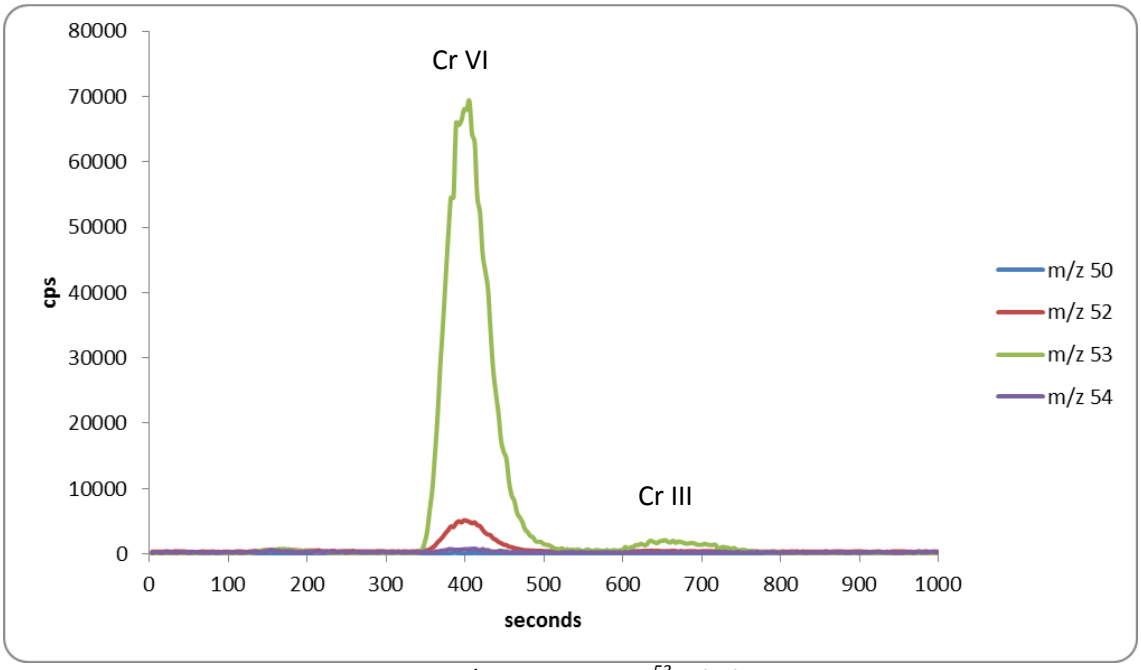
QA/QC	Waarde
geïmpregneerde filter (n = 6)	< 2,4 ng Cr(VI) (n = 6), <indicatief> 0,2 ng Cr(VI)/filter
geïmpregneerde filter + 250 ng ^{53}Cr(VI) (n = 3)	Recovery = 90 % (resp. 202, 223 en 248 ng)
geïmpregneerde filter + 1000 ng ^{50}Cr(III) (n = 2)	Oxidatie = 0,57 % (resp. 5,1 en 6,3 ng)

Tabel 8 : De QA/QC resultaten van de geïmpregneerde Whatman grade 40 filters (wintercampagne).

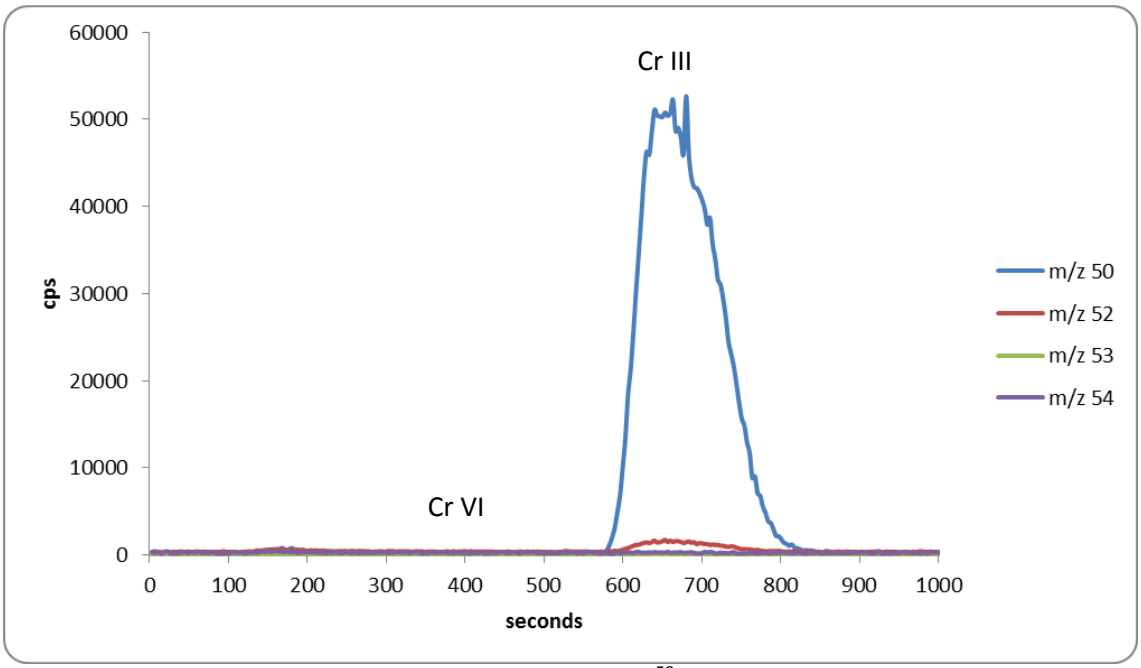
Tijdens de wintercampagne werden een 12-tal blanco geïmpregneerde filters geanalyseerd (waarvan 6 laboratorium en 6 veldblanco's). Op basis van deze 12 bepalingen kan een detectielimiet (<gemiddelde blanco> + 3 * st. dev.) van 1 ng/filter worden afgeleid.
Over de volledige campagne werden 22 (laboratorium- en veld-)blanco's geanalyseerd, hierbij werd een gemiddelde blanco berekend van 0,008 ng Cr(VI)/m³ (N = 22, range 0 – 0,106 ng Cr(VI)/m³). Een maximale blancobijdrage als gevolg van potentiële contaminatie van 0,076 ng Cr(VI)m³ (gemiddelde blanco + 3 * standaard afwijking) werd afgeleid.

4.1.3. QA/QC ZUIVERHEID CR(III) EN CR(VI) SPIKE

Op basis van onderstaande chromatogrammen kan worden afgeleid dat zowel de Cr(VI) als de Cr(III) aangerijkte spike oplossingen met voldoende zuiverheid de gewenste Cr redox species bevatten.



Figuur 10: chromatogram van 25 µg/l aangerijkte ^{53}Cr(VI) oplossing weergegeven voor de verschillende chroom isotopen (m/z).



Figuur 11: chromatogram van 25 µg/l aangerijkte ^{50}Cr(III) oplossing weergegeven voor de verschillende chroom isotopen (m/z).

4.2. VELD QA/QC VOOR CR(VI) ANALYSE

Ten velde werd per meetreeks volgend QA/QC programma uitgevoerd.

4.2.1. DUPLO ANALYSE VAN GEÏMPREGNEERDE FILTER

Door gebruik te maken van aangerijkte Cr(VI) spikes, kunnen na aftrek van de bijdrage van de aangerijkte Cr(VI) spikes, de resultaten als duplo worden verwerkt.

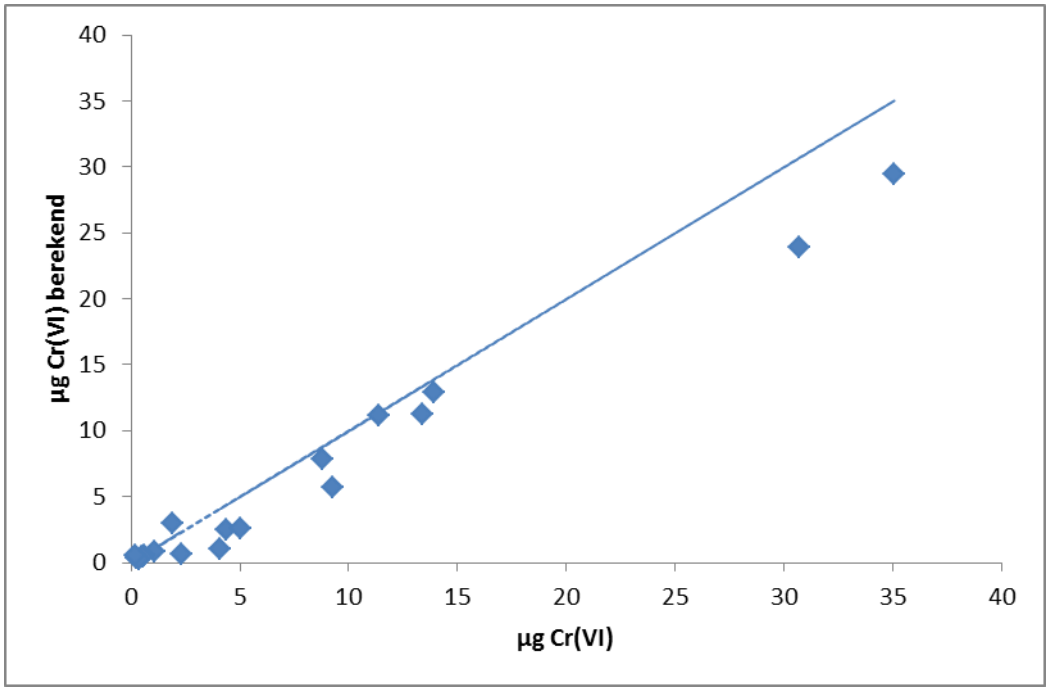
bemonstering	vitocode	µg Cr $(VI)_{natuurlijk}$/l	berekend µg Cr $(VI)_{natuurlijk}$/l	bemonstering	vitocode
Cr6 02/09/2015	150921-0102	4,101	1,03	Spike CrIII 02/09/2015	150921-0103
Cr6 03/09/2015	150921-0104	11,39	11,14	Spike CrVI 03/09/2015	150921-0105
Cr6 04/09/2015	150921-0106	13,37	11,26	Spike CrIII 04/09/2015	150921-0107
Cr6 05/09/2015	150921-0108	13,94	12,95	Spike CrVI 05/09/2015	150921-0109
Cr6 06/09/2015	150921-0110	4,4	2,5	Spike CrIII 06/09/2015	150921-0111
Cr6 07/09/2015	150921-0112	1,08	0,8	Spike CrVI 07/09/2015	150921-0113
Cr6 08/09/2015	150921-0114	< 0.2	0,14	Spike CrIII 08/09/2015	150921-0115
Cr6 28/09/2015	151013-0076	0,28	0,36	Spike Cr6 28/09/2015	151013-0077
Cr6 29/09/2015	151013-0078	0,47	0,48	Spike CrIII 29/09/2015	151013-0079
Cr6 30/09/2015	151013-0080	0,28	0,36	Spike CrVI 30/09/2015	151013-0081
Cr6 02/10/2015	151013-0084	2,3	0,6	Spike CrVI 02/10/2015	151013-0085
Cr6 03/10/2015	151013-0086	0,62	0,53	Spike CrIII 03/10/2015	151013-0087

Tabel 9: resultaten van duplo metingen zomercampagne

bemonstering	vitocode	µg Cr $(VI)_{natuurlijk}$/l	berekend µg Cr $(VI)_{natuurlijk}$/l	bemonstering	vitocode
Cr6 16/02/2016	160308-0058	< 0.2	0,33	Cr6 spike 16/02/2016	160308-0072
Cr6 17/02/2016	160308-0059	0,565	0,49	Cr3 spike 17/02/2016	160308-0073
Cr6 18/02/2016	160308-0060	1,925	2,99	Cr6 spike 18/02/2016	160308-0074
Cr6 19/02/2016	160308-0061	9,237	5,73	Cr3 spike 19/02/2016	160308-0075
Cr6 20/02/2016	160308-0062	35,068	29,42	Cr6 spike 20/02/2016	160308-0076
Cr6 21/02/2016	160308-0063	30,678	23,90	Cr3 spike 21/02/2016	160308-0077
Cr6 22/02/2016	160308-0064	8,798	7,87	Cr6 spike 22/02/2016	160308-0078
Cr6 23/02/2016	160308-0065	5,006	2,60	Cr3 spike 23/02/2017	160308-0079
Cr6 24/02/2016	160308-0066	< 0.2	0,32	Cr6 spike 24/02/2017	160308-0080
Cr6 25/02/2016	160308-0067	0,392	0,27	Cr3 spike 25/02/2018	160308-0081
Cr6 26/02/2016	160308-0068	0,211	0,58	Cr6 spike 26/02/2018	160308-0082
Cr6 27/02/2016	160308-0069	< 0.2	0,16	Cr3 spike 27/02/2019	160308-0083

Tabel 10: resultaten van duplo metingen wintercampagne

In onderstaande figuur zijn deze duplo analyses (Cr (VI) versus Cr(VI) berekend) grafisch uitgezet (incl. de theoretisch verwachte lijn). Een variatiecoëfficiënt van 36 % kan hieruit worden afgeleid.



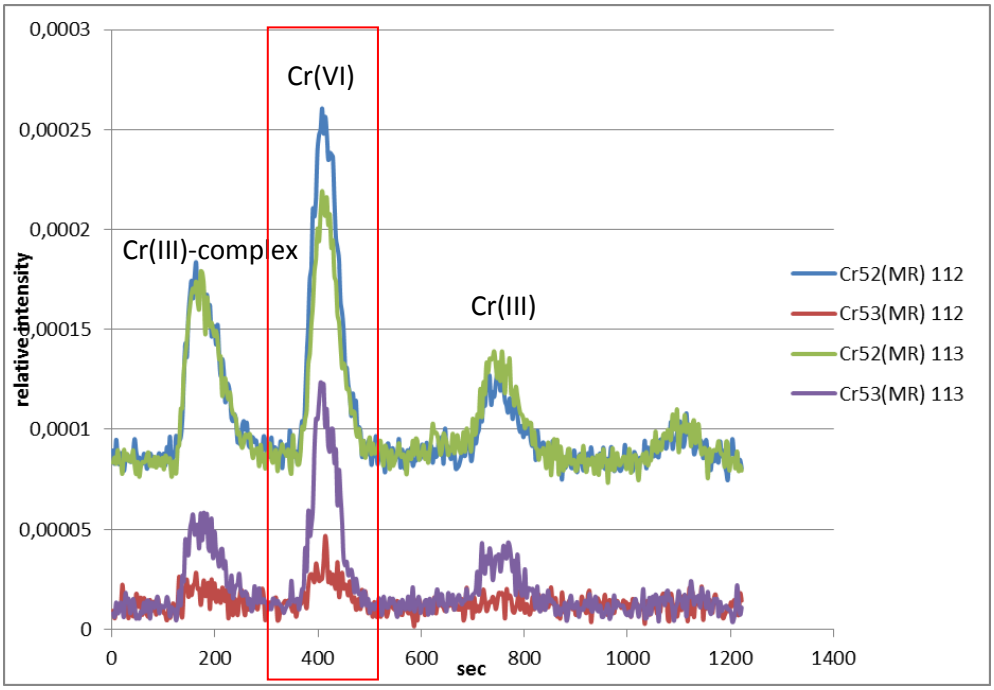
Figuur 12: gemeten Cr (VI)-gehaltes versus berekende Cr(VI)-gehaltes op basis van duplo bemonsteringen. De lijn stelt de verwachte concentratie voor (gemeten Cr (VI)-gehaltes = berekende Cr(VI)-gehaltes).

4.2.2. CR(VI) GEDOPEERDE GEÏMPREGNEERDE FILTER

Een geïmpregneerde filter werd gedopeerd met 25 ng ^{53}Cr(VI)/filter en bemonsterd, gedigesteerd en geanalyseerd om de recovery van Cr(VI) te berekenen.

Voor de berekening van de terugvinding van de Cr(VI) spike werd de massa bias gecorrigeerde ratio ^{52}Cr/^{53}Cr berekend, gebruikmakend van de Cr(VI) piekhoogte in het chromatogram. Op basis van deze ratio kan de fractie $Cr(VI)_{natuurlijk}$ en $Cr(VI)_{aangerijkt}$ worden berekend in de oplossing. Vervolgens wordt de fractie $Cr(VI)_{aangerijkt}$ vermenigvuldigd met het totaal Cr(VI) gehalte, bepaald met IC-DPC, om de concentratie van aangerijkt Cr(VI) in de oplossing te bepalen.

In onderstaande figuur is een overlay van de chromatogrammen van monster "CrVI 07/09/2015 (150921-**0112**)" en monster "spike CrVI 07/09/2015 (150921-**0113**)" weergegeven voor m/z 52 en 53. In monster "spike CrVI 07/09/2015 (150921-**0113**)" werd op basis van ratio van de Cr(VI) piek op m/z 52 en 53 de fractie $Cr(VI)_{natuurlijk}$ en $Cr(VI)_{aangerijkt}$ berekend in de oplossing (fractie natuurlijk = 60 %, fractie aangerijkt = 40 %). Vervolgens werd de fractie $Cr(VI)_{aangerijkt}$ (40 %) vermenigvuldigd met het totaal Cr(VI) gehalte (1,34 µg/l), bepaald met IC-DPC, om de concentratie van aangerijkt Cr(VI) in de oplossing te bepalen (0,55 µg/l of 6,5 ng/filter). De terugvinding werd berekend als 6,5 ng/filter teruggevonden versus 25 ng gespiked (26 %).

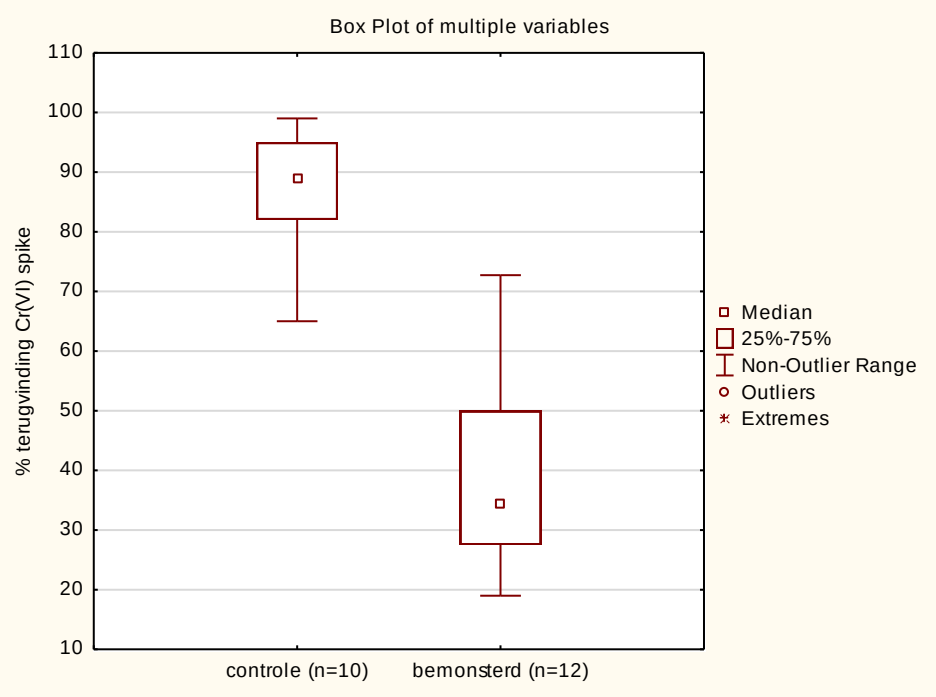


Figuur 13: overlay van de chromatogrammen van monster "CrVI 07/09/2015 (150921-0112)" en monster "spike CrVI 07/09/2015 (150921-0113)" weergegeven voor m/z 52 en 53.

QA/QC	Terugvinding[1]	QA/QC	Terugvinding[2]
laboratorium controle (n = 2)	87 en 89 %	laboratorium controle (n = 3)	82, 89 en 99 %
veld controle (n = 2)	81 en 65 %	veld controle (n = 3)	92, 95 en 95 %
Spike CrVI 03/09/2015	19%	Cr6 spike 16/02/2016	39%
Spike CrVI 05/09/2015	24%	Cr6 spike 18/02/2016	41%
Spike CrVI 07/09/2015	26%	Cr6 spike 20/02/2016	33%
Spike Cr6 28/09/2015	34%	Cr6 spike 22/02/2016	69%
Spike CrVI 30/09/2015	59%	Cr6 spike 24/02/2016	73%
Spike CrVI 02/10/2015*	29%	Cr6 spike 26/02/2016	35%

Tabel 11: resultaten van Cr(VI) terugvindingsexperimenten voor zomer(links) en wintercampagne (rechts); [1] terugvinding berekend op spike van 25 ng/filter; [2] terugvinding berekend op spike van 225 ng/filter; (*) onvoldoende hoeveelheid bemonsterd.

Voor de controlemonsters (laboratorium- en veldcontroles) wordt een mediaan waarde van 89 en een gemiddelde waarde van 87 % teruggevonden. Voor de bemonsterde filters wordt een mediaan waarde van 35 en een gemiddelde waarde van 40 % teruggevonden. De resultaten van de controlemonsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters zijn ook in volgende box en whisker plot weergegeven.



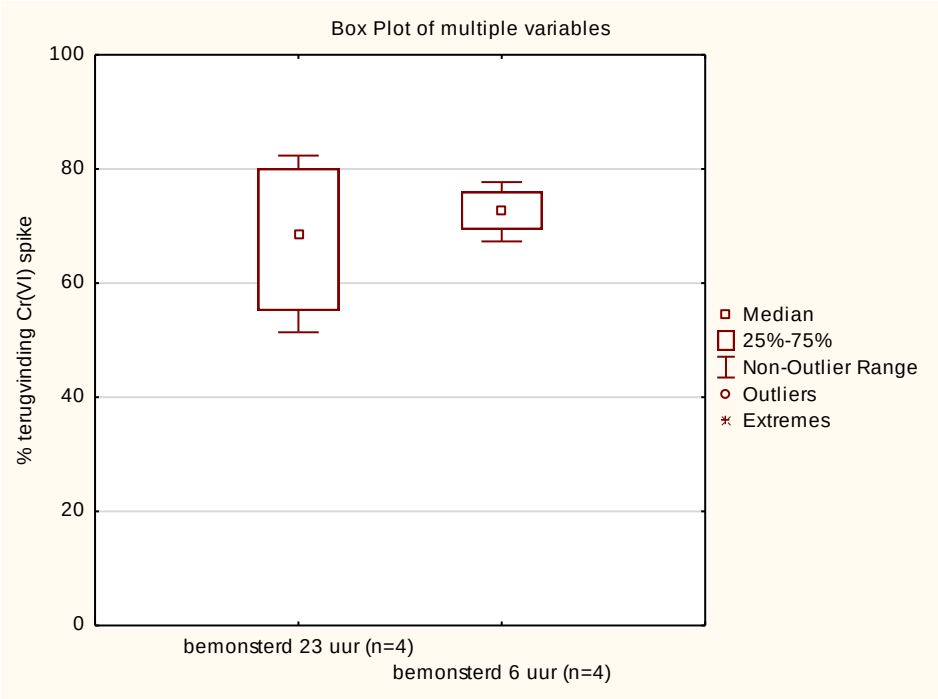
Figuur 14: box en whisker plot van de terugvinding van de Cr(VI) spike in de controle monsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters.

Gedurende de laatste 2 weken van de wintercampagne, werden een aantal bijkomende Cr(VI) spike terugvindingsexperimenten uitgevoerd, waarbij zowel gedurende 23 uur als gedurende 6 uur werd bemonsterd.

labvantage nr	Bemonstering (23 uur)	Cr VI ng/filter	fractie natuurlijk	fractie spike	recovery spike Cr VI
160405-0085	21/03/2016	169	31%	69%	**51%**
160405-0086	24/03/2016	148	11%	89%	**59%**
160405-0087	27/03/2016	178	2%	98%	**78%**
160405-0088	28/03/2016	196	5%	95%	**82%**
labvantage nr	**Bemonstering (6 uur)**	**Cr VI ng/filter**	**fractie natuurlijk**	**fractie spike**	**recovery spike Cr VI**
160405-0082	21/03/2016 - 18u	184	9%	91%	**74%**
160405-0083	22/03/2016 - 6u	173	13%	87%	**67%**
160405-0089	24/03/2016 - 24u	171	6%	94%	**71%**
160405-0084	25/03/2016 - 6u	181	3%	97%	**78%**

Tabel 12: resultaten van de Cr(VI) terugvindingsexperimenten voor 23 uur en 6 uur bemonsterde filters.

Voor de 23 uur bemonsterde filters (laboratorium- en veldcontroles) wordt een mediaan en een gemiddelde waarde van 68 % teruggevonden. Voor de 6 u bemonsterde filters wordt een mediaan en een gemiddelde waarde van 73 % teruggevonden. De resultaten van de bemonsterde filters zijn ook in volgende box en whisker plot weergegeven.



Figuur 15: box en whisker plot van de terugvinding van de Cr(VI) spike in de 23 uur en 6 uur bemonsterde filters.

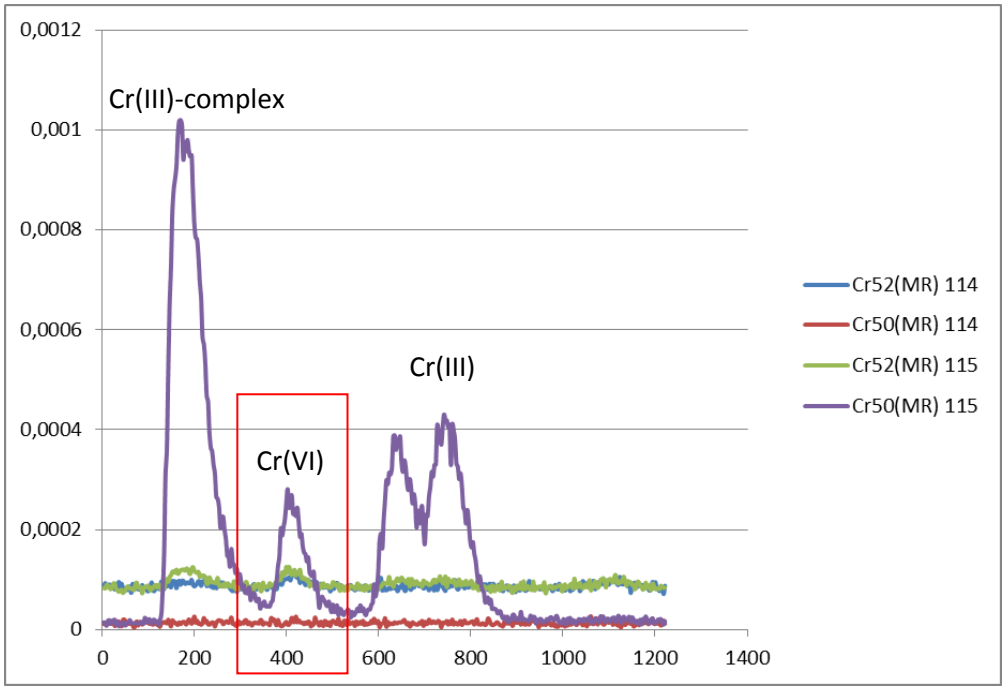
Voor de terugvinding van de Cr(VI) spike op alle 23 uur bemonsterde filters (n = 16) wordt een mediaan waarde van 40 % berekend en een gemiddelde waarde van 47 ± 20 % (st.dev.).

4.2.3. Cr(III) gedopeerde geïmpregneerde filter

Een geïmpregneerde filter werd gedopeerd met 1000 ng ^{50}Cr(III)/filter en bemonsterd, gedigesteerd en geanalyseerd om oxidatie van Cr(III) te berekenen.

Voor de berekening van de oxidatie van de Cr(III) spike werd de massa bias gecorrigeerde ratio ^{50}Cr/^{53}Cr berekend, gebruikmakend van de Cr(VI) piekhoogte in het chromatogram. Op basis van deze ratio kan de fractie $Cr(VI)_{natuurlijk}$ en $Cr(VI)_{aangerijkt}$ (geoxideerd Cr(III)) worden berekend in de oplossing. Vervolgens wordt de fractie $Cr(VI)_{aangerijkt}$ vermenigvuldigd met het totaal Cr(VI) gehalte, bepaald met IC-DPC, om de concentratie van aangerijkt Cr in de oplossing te bepalen.

In onderstaande figuur is een overlay van de chromatogrammen van monster "CrVI 08/09/2015 (150921-0**114**)" en monster "Spike CrIII 08/09/2015 (150921-0**115**)" weergegeven voor m/z 52 en 50. In monster "Spike CrIII 08/09/2015 (150921-0**115**)" werd op basis van ratio van de Cr(VI) piek op m/z 52 en 50 de fractie $Cr(VI)_{natuurlijk}$ en $Cr(VI)_{aangerijkt}$ (geoxideerd Cr(III)) berekend in de oplossing (fractie natuurlijk = 15 %, fractie aangerijkt = 85 %). Vervolgens werd de fractie $Cr(VI)_{aangerijkt}$ (85 %) vermenigvuldigd met het totaal Cr(VI) gehalte (0,94 µg/l), bepaald met IC-DPC, om de concentratie van aangerijkt Cr(VI) in de oplossing te bepalen (0,80 µg/l of 9,6 ng/filter). De oxidatie werd berekend als 9,6 ng Cr(VI)/filter teruggevonden versus 1000 ng Cr(III) gespiked (1 %).

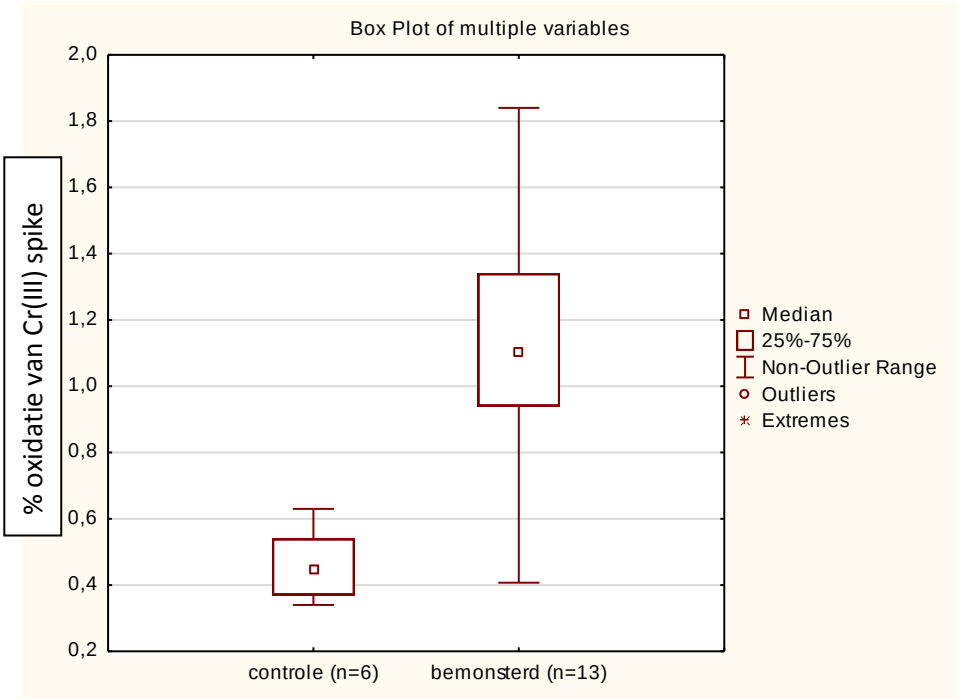


Figuur 16: overlay van de chromatogrammen van monster "CrVI 08/09/2015 (150921-0114)" en monster "Spike CrIII 08/09/2015 (150921-0115)" weergegeven voor m/z 52 en 50.

QA/QC	oxidatie	QA/QC	oxidatie
laboratorium controle (n = 2)	0,37 en 0,39 %	laboratorium controle	0,63%
veld controle (n = 2)	0,34 en 0,54 %	veld controle	0,51%
Spike CrIII 02/09/2015	1,34%	Cr3 spike 17/02/2016	0,89%
Spike CrIII 04/09/2015	0,94%	Cr3 spike 19/02/2016	1,61%
Spike CrIII 06/09/2015	1,84%	Cr3 spike 21/02/2016	0,41%
Spike CrIII 08/09/2015	0,96%	Cr3 spike 23/02/2016	1,10%
Spike CrIII 29/09/2015	1,66%	Cr3 spike 25/02/2016	1,18%
Spike CrIII 01/10/2015	0,50%	Cr3 spike 27/02/2016	1,09%
Spike CrIII 03/10/2015	1,28%		

Tabel 13: resultaten van Cr(III) oxidatie voor zomer(links) en wintercampagne (rechts).

Voor de controlemonsters (laboratorium- en veldcontroles) wordt een mediaan waarde van 0,45 % en een gemiddelde waarde van 0,46 % teruggevonden voor de oxidatie. Voor de bemonsterde filters wordt een mediaan waarde van 1,10 en een gemiddelde waarde van 1,14 ± 0,42 % teruggevonden. De resultaten van de controlemonsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters zijn ook in volgende box en whisker plot weergegeven.



Figuur 17: box en whisker plot van de oxidatie van de Cr(III) spike in de controle monsters (laboratorium- en veldcontroles) en de bemonsterde filters.

4.3. BESLUIT QA/QC

4.3.1. LABORATORIUM QA/QC

Het Cr(VI)-gehalte in de digestieoplossing kan met goede precisie worden gemeten en de alkalische digestie kan reproduceerbaar worden uitgevoerd. Het opvolgen van de contaminatie door controlefilters mee te analyseren blijft essentieel. Op basis van 6 laboratorium- en 6 veldblanco geïmpregneerde filters werd een detectielimiet van 1 ng Cr(VI)/filter afgeleid. Over de volledige campagne werden 22 (laboratorium- en veld-)blanco's geanalyseerd, hierbij werd een gemiddelde blanco berekend van 0,008 ng Cr(VI)/m³ (N = 22, range 0 – 0,106 ng Cr(VI)/m³). Een maximale blancobijdrage als gevolg van potentiële contaminatie van 0,076 ng Cr(VI)m³ (gemiddelde blanco + 3 * standaard afwijking) werd afgeleid. De Cr(VI)-spike op de niet bemonsterde controlefilter werd met een recovery van 89 % teruggevonden. De oxidatie van de 1000 ng Cr(III)-spike op de niet bemonsterde controlefilter bedraagt 0,45 %.

4.3.2. VELD QA/QC

De bemonsterde Cr(VI)-spike werd met een mediaan recovery van 40 % en een gemiddelde recovery van 47 % teruggevonden en een procentuele oxidatie van mediaan 1,1 % en gemiddeld 1,14 % werd berekend op basis van de Cr(III) gedopeerde filters.

HOOFDSTUK 5. VALIDATIE VAN DE METINGEN

5.1. VALIDATIE VAN DE MEETRESULTATEN Cr_{TOTAAL} EN Cr(VI)

De validatie van de resultaten omvatte volgende stappen: (i) analyse van het bemonsterde volume; (ii) analyses van blanco waardes en blanco-correctie, (iii) omgaan met resultaten beneden de rapporteergrens en (iv) rekening houden met omzettingsreacties.

Alle gevalideerde meetresultaten Cr_{totaal} en Cr(VI) zijn gerapporteerd in de Bijlage:

- Bijlage A : meetresultaten Cr_{totaal} in PM_{10} fractie tijdens de zomer- en wintercampagne;
- Bijlage B : meetresultaten Cr(VI) in PM_{10} fractie tijdens de zomer- en wintercampagne;
- Bijlage C: meetresultaten Cr(VI) in PM_{10} fractie tijdens eindejaar 2015.

5.1.1. BEMONSTERD VOLUME

Tijdens de zomer- en wintercampagne wordt gedurende 23 u maximaal 52,9 m³ lucht bemonsterd. Het bemonsterde volume lucht wijkt voor een aantal filters af van de 52,9 m³ (2,3 m³/u gedurende 23u) die onder normale omstandigheden bemonsterd wordt op 23u tijd. Er werd een grenswaarde van 5% gehanteerd om het bemonsterde volume te evalueren. Volgens de norm EN12341:2014 dient de bemonstering 24±1u te lopen, hier is een afwijking van 4,2% toegestaan. De bemonstering in deze studie werd met uitzondering van de bemonsteringsduur (23 i.p.v. 24u) uitgevoerd volgens de norm, en een vergelijkbare afwijking op het bemonsterd volume werd toegestaan (max. 5%).

Dagen waarop de bemonstering meer dan 5% afwijkt werden niet weerhouden in deze studie (Tabel 14). In totaal werden 3 filters tijdens de zomercampagne en 10 filters tijdens de wintercampagne niet weerhouden voor analyse van Cr(VI).

Tabel 14: Overzicht meetdagen waarvoor het bemonsterde volume meer dan 5% afweek van het verwachte volume van 52,9 m³.

	Cr_{totaal}		Cr(VI)	
zomer	-	-	2/10/2015	-9%
			3/10/2015	-33%
			8/10/2015	-11%
winter	-	-	16/02/2016	-40,0%
			17/02/2016	-17%
			18/02/2016	-28%
			24/02/2016	-36%
			27/02/2016	-10%
			29/02/2016	-40%
			4/03/2016	-53%
			7/03/2016	-52%
			9/03/2016	-6%
			17/03/2016	-65%

Een lager bemonsterd volume was steeds toe te schrijven aan het vroegtijdig afbreken van de bemonstering. Dit kan veroorzaakt worden door dichtslibben van de filter waardoor het aangezogen debiet niet gehaald werd en de bemonstering automatisch stopgezet werd.

Van de bemonsterde filters tijdens eindejaar 2015 bij stilstand van de staalfabriek werd een selectie van 7 filters gemaakt die bemonsterd werden bij windafwaardse condities. Er werden ook 4 blanco's geanalyseerd. Het bemonsterde volume wijkt voor geen enkele van de 7 filters meer dan 5% af van het maximaal bemonsterde volume van 55,2 m³ (minimum was 55,09 m³ op 18/12/2015).

5.1.2. BLANCO'S

Resultaten

Tijdens de monitoringstudie werden veld- en labo blanco's voorzien (zie Sectie 2.3.2). De Cr_{totaal}-concentratie van de veld- en labblanco's is beneden de detectielimiet voor alle filters (Tabel 15).

Voor Cr(VI) werd op één van de veldblanco's een hoeveelheid teruggevonden boven de rapporteergrens (5,58 ng/filter,Tabel 16). Dit is een veldblanco van de eindejaar metingen.

Tabel 15: Overzicht Cr_{totaal}-concentratie op blanco filters. Resultaten onder de rapporteergrens van 0,1 µg/filter worden weergegeven als "<".

	Cr_{totaal} µg/filter
veldblanco 24/07-12/08/2015	<
veldblanco 12/08-26/08/2015	<
veldblanco 26/08-14/09/2015	<
veldblanco 26/08-14/09/2015	<
veldblanco 14/09-28/09/2015	<
veldblanco 14/09-28/09/2015	<
veldblanco 28/09-11/10/2015	<
labo blanco	<
labo blanco	<
labo blanco	<
veldblanco 16/02 - 29/02/2016	<
veldblanco 16/02 - 29/02/2016	<
veldblanco 01/03 - 14/03 /2016	<
veldblanco 01/03 - 14/03/2016	<
veldblanco 15/03 - 28/03/2016(1)	<
veldblanco 15/03 - 28/03/2016(2)	<
labo blanco	<
labo blanco	<
labo blanco	<

Tabel 16: Overzicht Cr(VI)-concentratie op blanco filters. Resultaten onder de rapporteergrens van 2,4 ng/filter worden weergegeven als "<".

	Cr(VI)-concentratie ng/filter
Veldblanco 26/08-14/09/2015	<
Veldblanco 14/09-28/09/2015 (1)	<
Veldblanco 14/09-28/09/2015 (2)	<
Veldblanco 28/09-11/10/2015	<
labo blanco (10/09/2015) (1)	<
labo blanco (10/09/2015) (2)	<
veldblanco 17/12/2015-04/01/2016 (1)	5,58
veldblanco 17/12/2015-04/01/2016 (2)	<
labo blanco 17/12/2015-04/01/2016 (1)	<
labo blanco 17/12/2015-04/01/2016 (2)	<
labo blanco 15/02 - 29/02/2016 (1)	<
labo blanco 15/02 - 29/02/2016 (2)	<
veldblanco 15/02 - 29/02/2016 (1)	<
veldblanco 15/02 - 29/02/2016 (2)	<
labo blanco 01/03 - 14/03/2016 (1)	<
labo blanco 01/03 - 14/03/2016 (2)	<
veldblanco 01/03 - 14/03/2016 (1)	<
veldblanco 01/03 - 14/03/2016 (2)	<
labo blanco 15/03 - 28/03/2016 (1)	<
labo blanco 15/03 - 28/03/2016 (2)	<
veldblanco 15/03 - 28/03/2016 (1)	<
veldblanco 15/03 - 28/03/2016 (2)	<

Blanco correctie

De blanco meetwaardes voor Cr_{totaal} zijn allen beneden de rapporteergrens. De Cr_{totaal}-concentraties worden niet gecorrigeerd voor blanco.

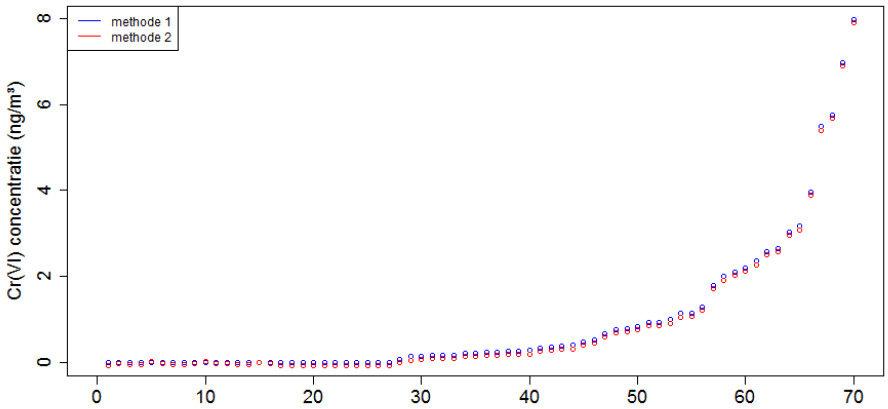
Voor Cr(VI) worden 2 methodes geëvalueerd om een blanco correctie uit te voeren:

- **Methode 1 (BlankC1):** Alle meetwaardes voor Cr(VI) welke kleiner of gelijk zijn aan de hoogste blancometing (5,58 ng/filter) worden gelijk gesteld aan 0. Deze methode gaat ervan uit dat elke meetwaarde < 5,58 ng/filter te wijten kan zijn aan een blanco verhoging i.p.v. Cr(VI) aanwezig in de omgevingslucht. Meetwaardes > 5,58 ng/filter blijven ongewijzigd.

- **Methode 2 (BlankC2):** Alle Cr(VI) waarden worden gecorrigeerd door een 'berekende' blancowaarde. De blancocorrectie gebeurt door de gemiddelde blancowaarde + 3 x st.dev van alle 22 blanco's (indicatieve waarden, inclusief meetperiode eindejaar 2015) af te trekken van alle meetwaarden. Voor meetwaardes beneden de rapporteergrens (zie volgende paragraaf) worden de indicatieve metingen gebruikt. Voor de set veld- en labblanco's voor Cr(VI) werd een blanco-correctiewaarde (gemiddelde blancowaarde + 3x st.dev) van 4 ng/filter berekend. Dit komt neer op 0.076 ng/m³ berekend op basis van theoretisch aangezogen volume van 23 x 2,3 m³/u = 52,9 m³ (werkelijk aangezogen volume wijkt hier niet veel van af, max. 5%). Deze correctiemethode houdt rekening met alle blanco's die tijdens de meetcampagne genomen werden en de spreiding op de blanco metingen. Door deze waarde van de Cr(VI)-meetresultaten af te trekken wordt de potentiële bijdrage van de blanco Cr(VI)-hoeveelheid gecompenseerd voor alle Cr(VI) metingen.

De gecorrigeerde Cr(VI)-concentraties, in oplopende volgorde, met toepassing van beide blancocorrectie methodes wordt voorgesteld in Figuur 18 en in onderstaande tabel. Methode 1 (BlankC1) geeft een gemiddelde Cr(VI)-concentratie die 7,2% hoger is dan voor methode 2 (BlankC2). Enkel de data waarvoor het bemonsterde volume niet meer dan 5% afweek van het verwachte volume van 52,9 m³ werden weerhouden.

Cr(VI)	BlankC1	BlankC2
Gemiddelde Cr(VI)-concentratie	0,95	0,89
Percentueel verschil op gemiddelde t.o.v. methode 2	+7,2%	0%



Figuur 18: Cr(VI)-concentratie geplot in oplopende volgorde voor de twee blanco-correctiemethodes.

In HOOFDSTUK 7 en HOOFDSTUK 8 worden de Cr(VI)-concentraties gebruikt die blanco-gecorrigeerd werden volgens methode 2 (BlankC2). Methode 2 is een methode die alle blanco-metingen en de spreiding hierop in rekening brengt voor alle Cr(VI)-metingen.

5.1.3. RAPPORTEERGRENS

De rapporteergrens voor Cr_{totaal} is 0,1 µg/filter en voor Cr(VI) 2,4 ng/filter (zie Sectie 3.5). Er kan op verschillende manieren omgegaan worden met meetwaardes beneden de rapporteergrens bij het

berekenen van de gemiddelde concentraties. Hieronder worden vier methodes met elkaar vergeleken (zonder blanco-correctie):

- **Methode 1 (RapC1):** waardes beneden de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan rapporteergrens / 2 (dit komt overeen met de bepalingsgrens voor Cr_{totaal}, en 2 x bepalingsgrens voor Cr(VI));
- **Methode 2 (RapC2):** waardes beneden de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan rapporteergrens / 4 (dit komt overeen met de bepalingsgrens/2 voor Cr_{totaal}, en met de bepalingsgrens voor Cr(VI));
- **Methode 3 (RapC3):** waardes beneden de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan 0;
- **Methode 4 (RapC4):** indicatieve waardes beneden de rapporteergrens worden gebruikt.

De verschillen tussen de vier methodes zijn verwaarloosbaar klein (Tabel 17) voor Cr_{totaal} en voor Cr(VI). Op basis van deze analyse werd besloten om voor concentraties beneden de rapporteergrens, de indicatieve meetwaarde te gebruiken bij de berekening van gemiddelde concentraties (RapC4).

Tabel 17: Percentueel verschil op het gemiddelde en de mediaan berekend volgens de vier verschillende methodes t.o.v. methode 4.

Cr_{totaal}	**RapC 1**	**RapC 2**	**RapC 3**	**RapC 4**
Percentueel verschil op gemiddelde	0,21%	0,02%	-0,16%	0,00%
Percentueel verschil op de mediaan	0%	0%	0%	0%
Cr(VI)	**RapC1**	**RapC 2**	**RapC 3**	**RapC 4**
Percentueel verschil op gemiddelde	2,73%	2,36%	1,99%	0,00%
Percentueel verschil op de mediaan	0%	0%	0%	0%

5.1.4. OMZETTINGSREACTIES

Omzettingsreacties hebben geen invloed op de Cr_{totaal}-concentratie maar wel op de gemeten Cr(VI)-concentratie. Zoals in HOOFDSTUK 4 werd besproken, werd er op de QA/QC monsters zowel oxidatie van Cr(III) als reductie van Cr(VI) vastgesteld. Om dit in rekening te brengen kan volgende benadering worden toegepast waarbij de mate van reductie en oxidatie al volgt wordt berekend rekening gemaakt worden:

$$Cr^{VI}_{gemeten} = \left(Cr^{VI}_{reëel} * f_{reductie}\right) + \left(Cr^{III}_{reëel} * f_{oxidatie}\right) \quad \text{(Eq.(1))}$$

$$Cr_{totaal} = Cr^{VI}_{reëel} + Cr^{III}_{reëel} \quad \text{(Eq.(2))}$$

en werden de gemeten Cr(VI) data als volgt gecorrigeerd :

$$Cr^{VI}_{reëel} = \frac{Cr^{VI}_{gemeten} - \left(Cr_{totaal} * f_{oxidatie}\right)}{\left(f_{reductie} - f_{oxidatie}\right)} \quad \text{(Eq.(3))}$$

Waarbij :

- $Cr^{VI}_{gemeten}$: het gemeten Cr(VI) gehalte na extractie, ng Cr(VI)/m³

- Cr_{totaal} : het met ED-XRF gemeten totaal Cr gehalte (PM10 of TSP), ng Cr/m³
- $Cr^{VI}_{reëel}$: het in omgevingslucht reëel aanwezig Cr(VI), ng Cr(VI)/m³
- $Cr^{III}_{reëel}$: het in omgevingslucht reëel aanwezig Cr(III), ng Cr(III)/m³
- $f_{reductie}$: de mate waarin gecorrigeerd wordt voor de terugvinding van de Cr(VI) spike, %
- $f_{oxidatie}$: de mate waarin wordt gecorrigeerd wordt voor de oxidatie van de Cr(III) spike, %

Het kwaliteitscontroleprogramma dat in deze campagne werd uitgevoerd a.d.h.v. spikes, geeft een indicatie van omzetting:

- $f_{reductie}$: mediaan procentuele terugvinding van Cr(VI) spike tijdens deze meetcampagne 40 %, gemiddelde van 47 %;
- $f_{oxidatie}$: mediaan procentuele oxidatie van Cr(III) spike tijdens meetcampagne bedroeg in deze studie 1,1 %., gemiddelde van 1,14 %

Bij het uitvoeren van deze correcties wordt hypothetisch aangenomen dat het in omgevingslucht aanwezige Cr(VI) en Cr(III) op eenzelfde mate onderhevig zijn aan reductie, respectievelijk oxidatie als de toegevoegde spikes.

Het effect van omzettingsreacties op de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie wordt verder besproken in Sectie 8.3. In het overzicht van de resultaten HOOFDSTUK 7 en de inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie (HOOFDSTUK 8) wordt niet gecorrigeerd voor mogelijke omzettingsreacties.

5.2. VERGELIJKING MET CR_{TOTAAL} METINGEN VMM

De VMM voert dagelijkse Cr_{totaal}-metingen uit op meetpost GK11. De dagelijkse bemonstering loopt van middernacht tot middernacht (24u) en wordt uitgevoerd met een Leckel Sequential Sampler, identiek aan de meetopstelling van VITO. De dagelijkse bemonstering van VITO loopt tussen 12u 's middags en 11u in de voormiddag de volgende dag gedurende 23u. Er is dus een time-lag van een halve dag tussen beide bemonsteringsmethodes. Op het gemiddelde over de zomer en winterperiode zal dit geen significant effect hebben. De VMM Cr_{totaal} resultaten voor de periode 3/08/15-12/10/15 (zomercampagne) en voor de periode 15/02/16-28/03/16 (wintercampagne) zijn weergegeven in Figuur 19. In Tabel 18 zijn de statistiekwaarden voor de VMM data en de VITO data voor de betreffende zomerperiode (62 dagen) en de winterperioden (42 dagen) weergegeven. Tijdens de zomercampagne is de gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie bepaald door de VMM ongeveer 1,6 keer hoger dan de gemiddelde C_{totaal}-concentratie bepaald door VITO, voor de wintercampagne is dit 1,8 keer hoger (Tabel 18) (factor 1,67 keer hoger voor zomer en winter samen).

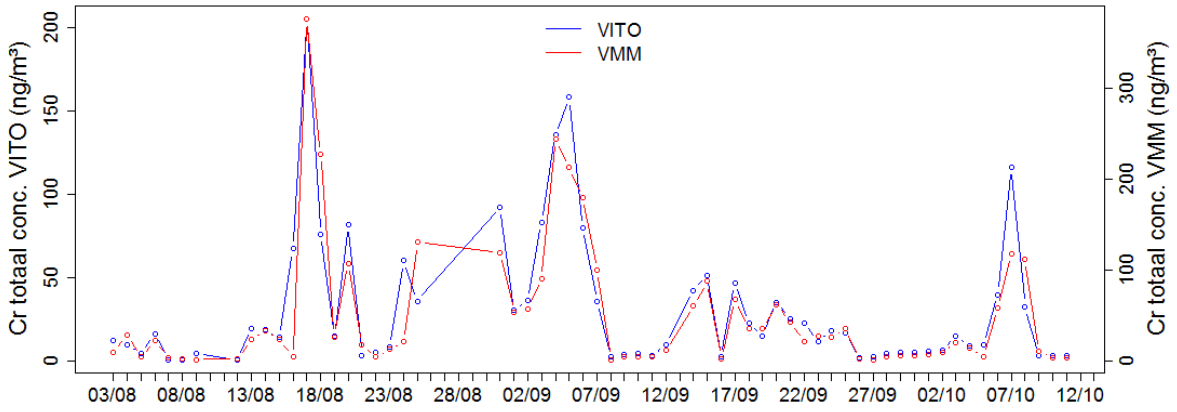
Bijkomend onderzoek is lopende om de oorzaak van dit verschil te traceren (zie ook § 3.4). Zowel synthetisch aerosol beladen filters als reëel beladen filters (afkomstig van Genk Zuid) werden uitgewisseld tussen VMM en VITO voor bijkomende analyse met zowel EDXRF als ICP-AES (na ontsluiting conform NBN EN 14902 (resultaten verwacht tegen eind 2016).

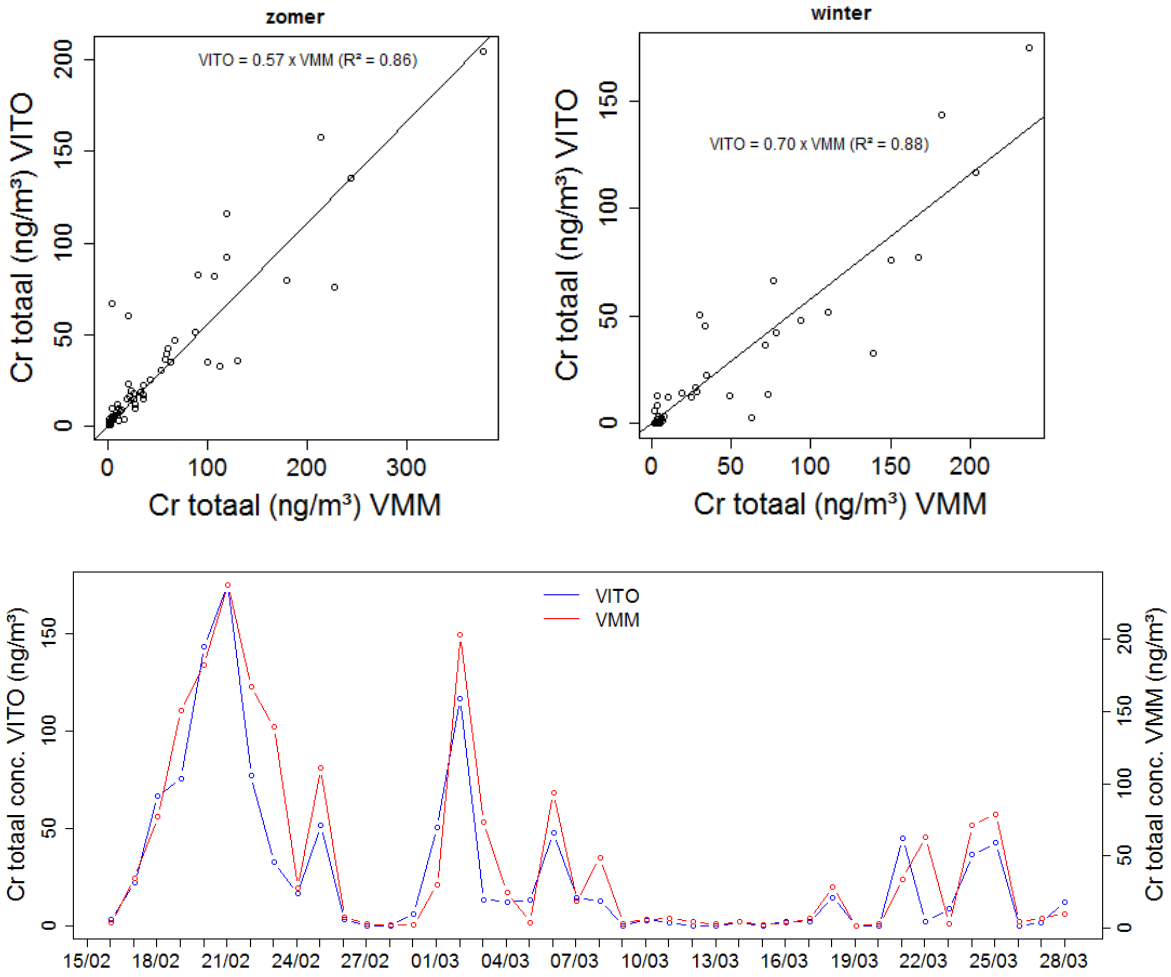
De daggemiddelde Cr_{totaal}-concentraties gemeten door de VMM worden in een aantal extrapolatiemethodes gebruikt om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten (zie sectie 8.2). Gezien de significante afwijking tussen de metingen van de VMM en de VITO en het feit dat oorzaak van de afwijking tot op heden onbekend is en dat er dus nog geen uitsluitsel is over de validiteit van de datasets Cr_{totaal}, is de onzekerheid op de inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie groot.

In HOOFDSTUK 8 wordt de extrapolatie toch (indicatief) uitgevoerd (Methodes 2A en 2B, secties 8.2.2 en 8.2.3) op basis van de resultaten van de VITO en de herschaalde gegevens van de VMM. De herschaling gebeurt op basis van de gemiddelde Cr_{totaal} concentratie die door de VMM en de VITO bepaald werd op basis van simultane metingen. De tijdshift tussen beide meetreeksen heeft geen (of hoogstens zeer beperkte) invloed omdat de herschalingsfactor bepaald wordt op basis van het gemiddelde (tijdshift is dus beperkt tot halve dag bij start van de meetreeks en halve dag op het einde van de meetreeks). De keuze om te herschalen naar de VITO metingen zegt niets over de validiteit van de VITO en de VMM metingen Cr_{totaal}. Dat onderzoek is lopende, hierover kan nu nog geen uitsluitsel gegeven worden.

Tabel 18: Statistiekwaarden metingen VMM en VITO (ng Cr_{totaal}/m^3)

	Zomer (62 dagen)		Winter (42 dagen)	
	VMM	**VITO**	**VMM**	**VITO**
Minimum	1,70	0,90	2,00	0,00
1ste kwartiel	4,85	4,60	4,23	1,65
Mediaan	21,95	14,85	14,55	12,15
Gemiddelde	49,48	30,85	47,44	26,80
3de kwartiel	60,20	36,38	72,90	40,92
Maximum	376,40	204,80	237,00	174,80





Figuur 19: Vergelijking van de Cr_{totaal} metingen van de VITO en de VMM. De schalen voor de Cr-totaal concentraties zijn aangepast voor een visuele vergelijking.

HOOFDSTUK 6. METEOROLOGISCHE OMSTANDIGHEDEN

6.1. OVERZICHT

Omdat verspreiding van stoffen via de lucht sterk samenhangt met de weersomstandigheden, zijn over de onderzoeksperioden (01/08/15-15/10/15 en 15/02/16-31/03/16) weersgegevens opgevraagd van het VMM meetstation Niel-bij-Sint-Truiden, gelegen op ongeveer 40 km van het bedrijf (dichter bij liggen er geen weerstations) en HIC meetstation te Genk. Van de volgende parameters zijn uurgemiddelde waarden opgevraagd:

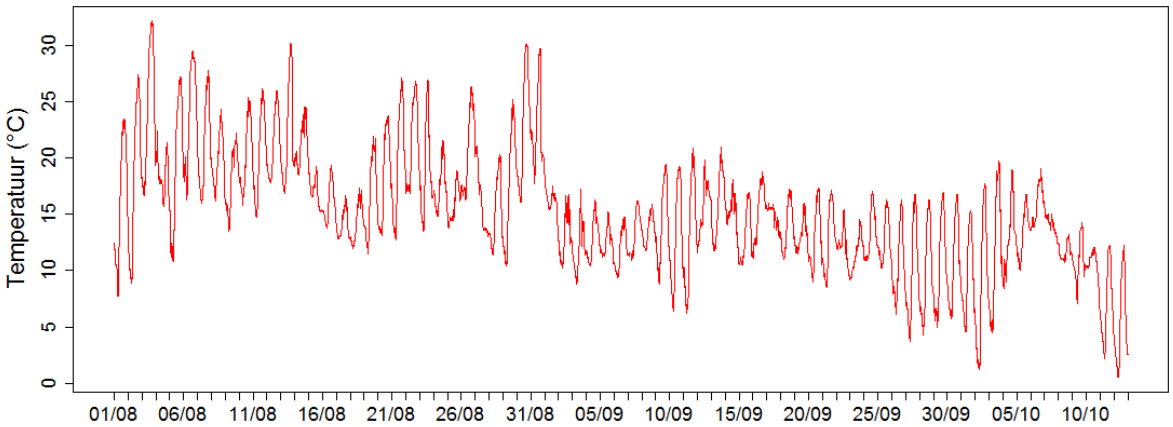
- Windrichting
- Windsnelheid
- temperatuur
- Hoeveelheid en duur van de neerslag
- Relatieve vochtigheid

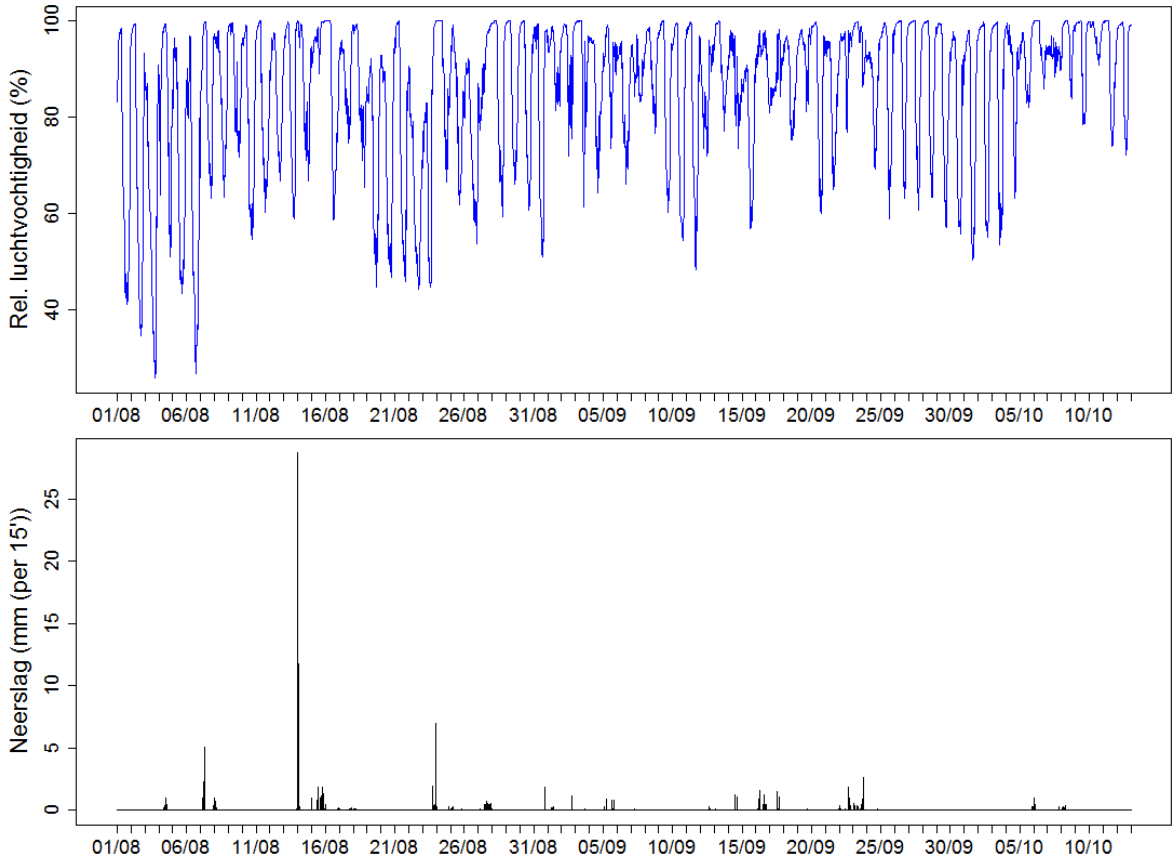
De windrichting en windsnelheid zijn vooral bepalend voor de verspreiding van stoffen door de lucht. De hoeveelheid neerslag heeft grote invloed op de uitwassing en depositie van stofdeeltjes. Andere weersparameters, zoals de hoeveelheid zonnestraling en de temperatuur, zijn niet direct van invloed op de (lokale) verspreiding en depositie, maar geven wel een vollediger beeld van de weersomstandigheden.

Hierna zijn grafische overzichten gegeven van het verloop van de windrichting en windsnelheid. In hoofdstuk 7 wordt nader ingegaan op de representativiteit van het onderzoek, waarvan een analyse van de weersgegevens een essentieel onderdeel vormt.

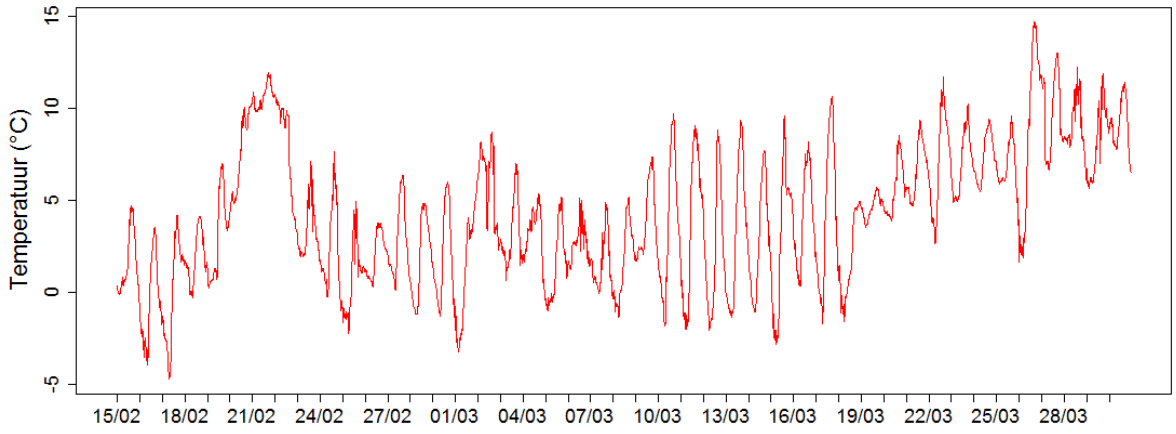
Meteorologische gegevens met hoge resolutie

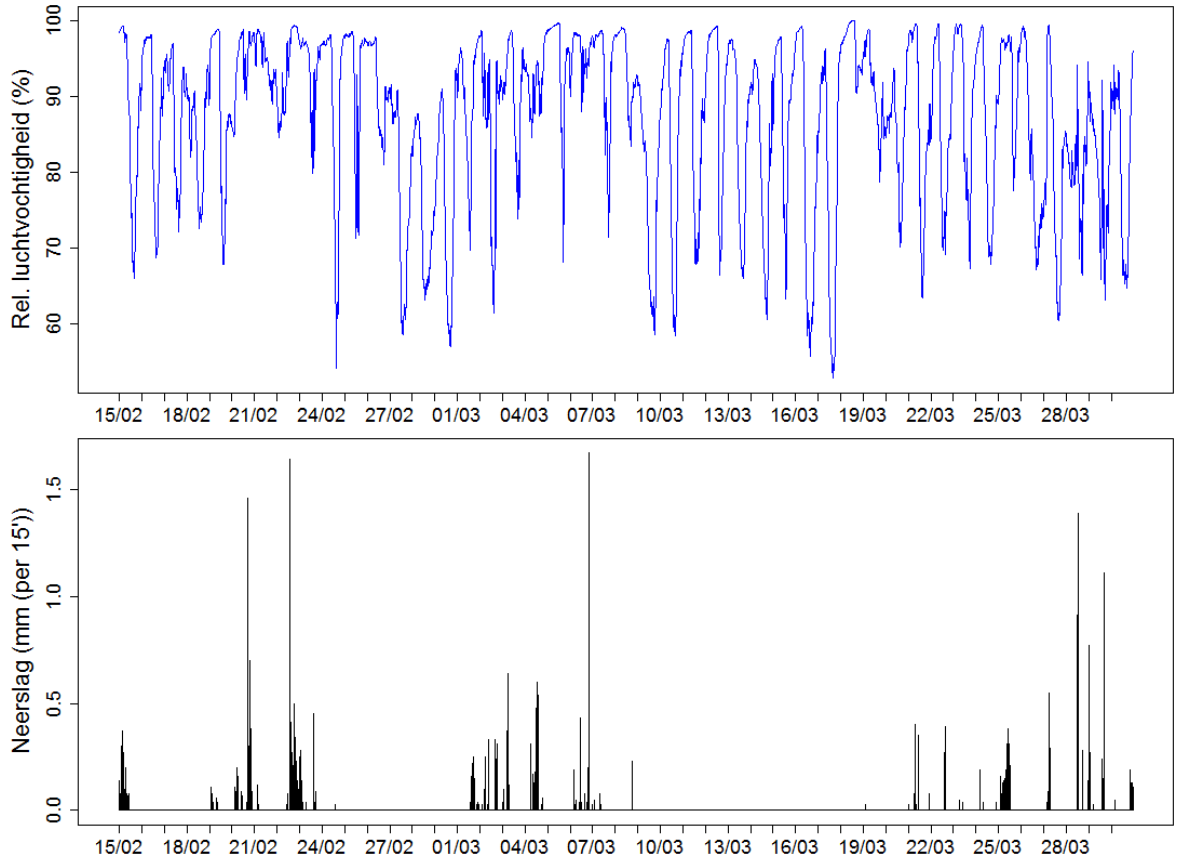
Hoge resolutie (15 minuutswaarden) meteorologische gegevens van de temperatuur, relatieve luchtvochtigheid, windrichting en windsnelheid opgemeten in Niel-bij-Sint-Truiden (meetstation uitgebaat door VMM) en van de neerslag opgemeten in Genk (meetstation uitgebaat door HIC) werden gebruikt in deze studie. Een overzicht van de meteorologische omstandigheden (luchttemperatuur, relatieve luchtvochtigheid, neerslag) wordt gegeven in Figuur 20 voor de zomer- en in Figuur 21 voor de wintermeetcampagne.





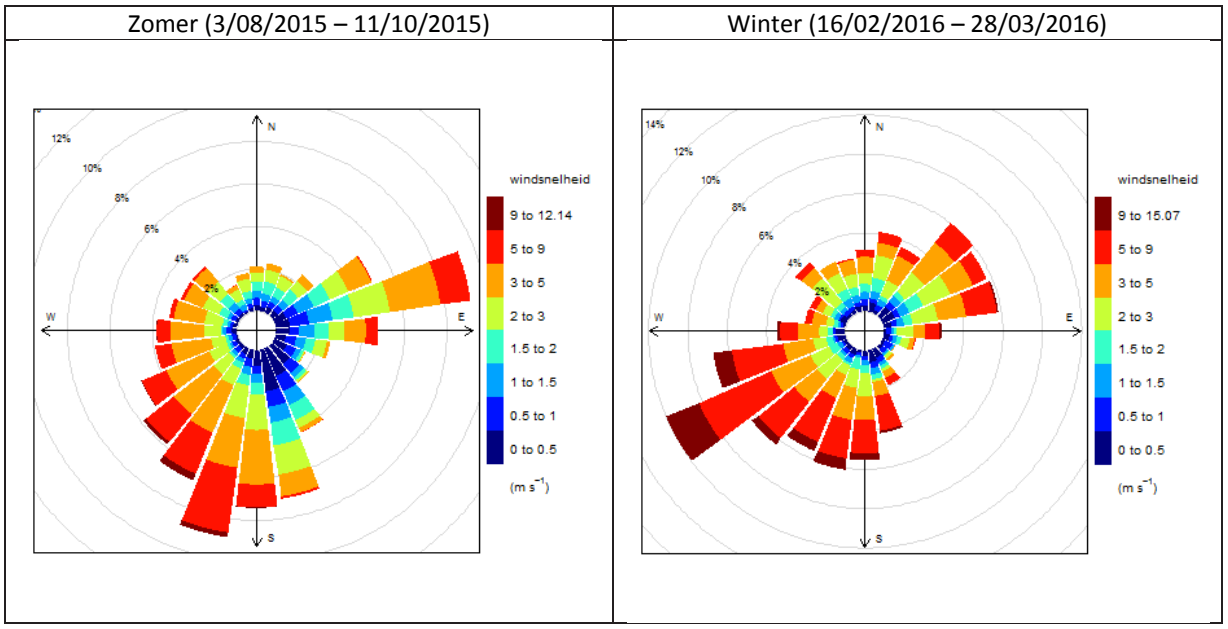
Figuur 20: Overzicht van de meteorologische omstandigheden tijdens de zomercampagne (3/08/2015 – 12/10/2015): temperatuur, relatieve luchtvochtigheid en neerslag.





Figuur 21: Overzicht van de meteorologische omstandigheden tijdens de wintercampagne (15/02/2016 – 31/03/2016): luchttemperatuur, relatieve luchtvochtigheid en neerslag.

De windcondities worden weergegeven a.h.v. een windroos die per windrichting de frequentiedistributie van de windsnelheid weergeeft (*Figuur 22*). Tijdens de zomercampagne was de dominante windrichting ONO en ZZW-W, tijdens de wintercampagne NO en ZW-ZWW. De hoogste windsnelheden werden waargenomen tijdens de wintercampagne. De distributie van de windrichting over de verschillende windrichtingen (segmenten van 60°) zijn weergegeven in Tabel 19.



Figuur 22: Windroos voor de zomer- en winterperiode 15 op basis van 15' metingen uitgevoerd in Niel-bij-Sint-Truiden door de VMM.

Tabel 19: Percentueel aandeel van de tijd waarvoor de wind uit een bepaalde windrichting kwam tijdens de zomer- en wintercampagne.

	zomer	winter
0 – 30	4%	7%
30 – 60	5%	12%
60 – 90	15%	11%
90 – 120	5%	4%
120 – 150	4%	2%
150 – 180	13%	9%
180 – 210	17%	13%
210 – 240	12%	12%
240 – 270	9%	13%
270 – 300	6%	5%
300 – 330	6%	6%
330 – 360	3%	5%

Vergelijking met dezelfde periodes in de afgelopen jaren

Op basis van gegevens van de afgelopen jaren werd een vergelijking gemaakt tussen de meteo-condities die waargenomen werden tijdens de zomer –en wintermeetcampagne (d.i. tussen 3/08/2015 – 11/10/2015 voor de zomercampagne, en tussen 16/02/2016 – 28/03/2016 voor de wintercampagne) en diezelfde periodes de afgelopen jaren (i.e. 3/08/2014 – 11/10/2014, 3/08/2013 – 11/10/2013, 3/08/2012 – 11/10/2012, 3/08/2011 – 11/10/2011 voor de zomercampagne, en 16/02/2015 – 28/03/2015, 16/02/2014 – 28/03/2014, 16/02/2013 – 28/03/2013, 16/02/2012 – 28/03/2012 voor de wintercampagne).

De temperatuur, luchtvochtigheid, neerslag en windcondities tijdens de meetcampagnes (zomer en winter) situeren zich binnen de normale spreiding die waargenomen werd de afgelopen 5 jaar

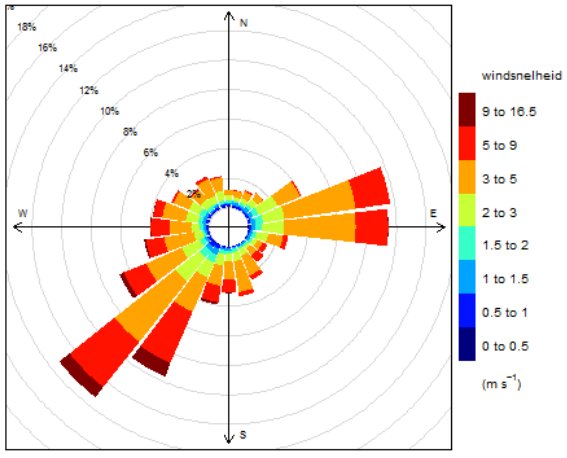
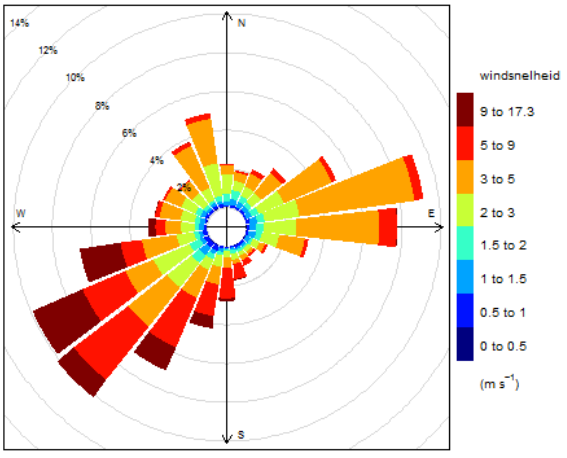
(Tabel 20). Wind uit 180-270° was iets minder overheersend in zomer 2015 in vergelijking met voorgaande jaren, wind uit 0-90° kwam dan weer iets vaker voor in 2015. Voor neerslag zijn de meetreeksen volledig vanaf zomer 2014. Neerslaghoeveelheden zijn vergelijkbaar voor zomer en winter de afgelopen 2 jaar.

Tabel 20: Overzicht van de gemiddelde temperatuur, gemiddelde luchtvochtigheid, totale neerslag, gemiddelde windsnelheid en verdeling van de windrichting gedurende de periode 3/08-12/10 (zomer) en 16/02-28/03 (winter) in de afgelopen 5 jaar.

		zomer					**winter**				
		2011	2012	2013	2014	2015	2012	2013	2014	2015	2016
Gemiddelde temperatuur	(°C)	16,8	15,9	15,5	15,6	15,4	7,7	1,2	7,7	5,1	4,1
Gemiddelde rel. luchtvochtigheid	(%)	83,5	80,8	82,3	87,3	85,7	86,4	83,3	83,6	87,9	87,6
Neerslag totaal	(mm)	-	-	-	213	244	-	-	-	54	54
Windsnelheid	(m/s)	3,5	2,9	2,6	2,7	2,9	3,0	4,2	3,6	3,8	3,7
Windrichting	0 – 90°	7	10	15	16	25	18	52	9	18	30
	90 – 180°	18	22	22	22	22	14	20	28	13	15
	180 – 270°	63	54	41	48	38	48	19	54	48	38
	270 – 360°	12	14	22	14	15	20	9	9	21	16

Lokale meteo gegevens opgemeten door Aperam

Aperam voert zelf ook meteorologische metingen uit op het bedrijfsterrein met een tijdsresolutie van 5 min. De windroos voor de zomer- en winterperiode wordt weergegeven in Figuur 23. De windrozen zijn vergelijkbaar met Figuur 22. De dominantie van ZW wind is lokaal iets meer uitgesproken dan in Niel-bij-Sint-Truiden. De piek van wind uit NO (*Figuur 22*) is ook iets oostelijker in Figuur 23 (NOO-O).

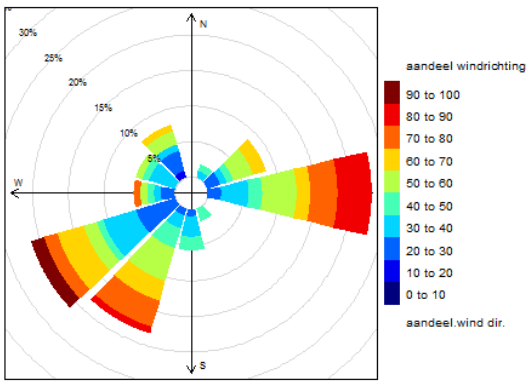
Zomer (3/08/2015 – 11/10/2015)	Winter (16/02/2016 – 28/03/2016)
	

Figuur 23: Windroos voor de zomer- en wintermeetperiode op basis van lokale hoge resolutie metingen.

In deze studie worden de lokale windcondities gebruikt (metingen Aperam).

Om de invloed van windrichting op de Cr-concentratie ter hoogte van de meetlocatie te evalueren werd het voorkomen van de dominante windrichting berekend op basis van de lokale hoge resolutie winddata gedurende de dagelijkse 23u durende luchtbemonstering. De dominante windrichting werd bepaald voor de periode vanaf 12u 's middags tot de volgende dag 11u, dus identiek aan de dagelijkse luchtbemonsteringsperiode. De dominante windrichting is de windrichting (opdeling in segmenten van 30°) die het meest voorkomt in de periode. Op sommige dagen waait de wind stabiel uit een bepaalde richting, op andere dagen is de windrichting veranderlijk. In Figuur 24 wordt dit voorgesteld door windsegmenten proportioneel in te kleuren met het aandeel (%) van de tijd dat de wind uit de dominante windrichting kwam. Bij NO-O was de wind meestal redelijk stabiel (op 63% van de dagen met NO-O-wind kwam de wind voor >50% van de tijd uit deze richting, Tabel 21) en gedurende enkele dagen zeer stabiel (9 dagen wind meer dan 75% van de tijd uit NO-O richting). Wind uit Z-WZW was in het algemeen iets minder stabiel dan NO (55% van de dagen voor minder dan 50% van de tijd uit Z-WZW, Tabel 21), maar op een aantal dagen was de wind zeer stabiel (b.v. 20/02/2016, > 90 %). Bij Z-wind (165 – 195°) was de windrichting minder stabiel. Dit betekent dat:

- Op momenten dat de meetlocatie windopwaarts gelegen is van Aperam is de wind meestal vrij stabiel is en kan er dus geen of een zeer beperkte bijdrage van Aperam verwacht wordt;
- Op momenten dat de meetlocatie windafwaarts van Aperam gelegen is (210 – 270°) de wind vrij stabiel is en er dus gedurende een aanzienlijk deel van de dagelijkse bemonstering een potentiële bijdrage is van Aperam;
- Op dagen dat de dominante windrichting Z is, de wind minder stabiel is en dat er toch mogelijks gedurende een deel van de dag een bijdrage is van Aperam.



Figuur 24: Aandeel (% van 23u) dat wind uit de dominante windrichting kwam tijdens de zomer- en wintercampagne.

Tabel 21: Overzicht van stabiliteit van de windrichting (op dagbasis) op dagen met wind uit NO en ZW (dit zijn de dominante windrichtingen tijdens de meetcampagne, zie Figuur 22).

	NO-O (45 – 105°) (totaal 33 dagen)		**Z-WZW (195 – 255°)** (totaal 41 dagen)	
	aantal dagen	proportioneel	aantal dagen	proportioneel
< 25% van de tijd	0	0%	3	7%
25 – 50% van de tijd	12	36%	15	37%
50 – 75 % van de tijd	12	36%	18	44%
75 – 90% van de tijd	9	28%	3	7%
> 90 % van de tijd	0	0%	2	5%

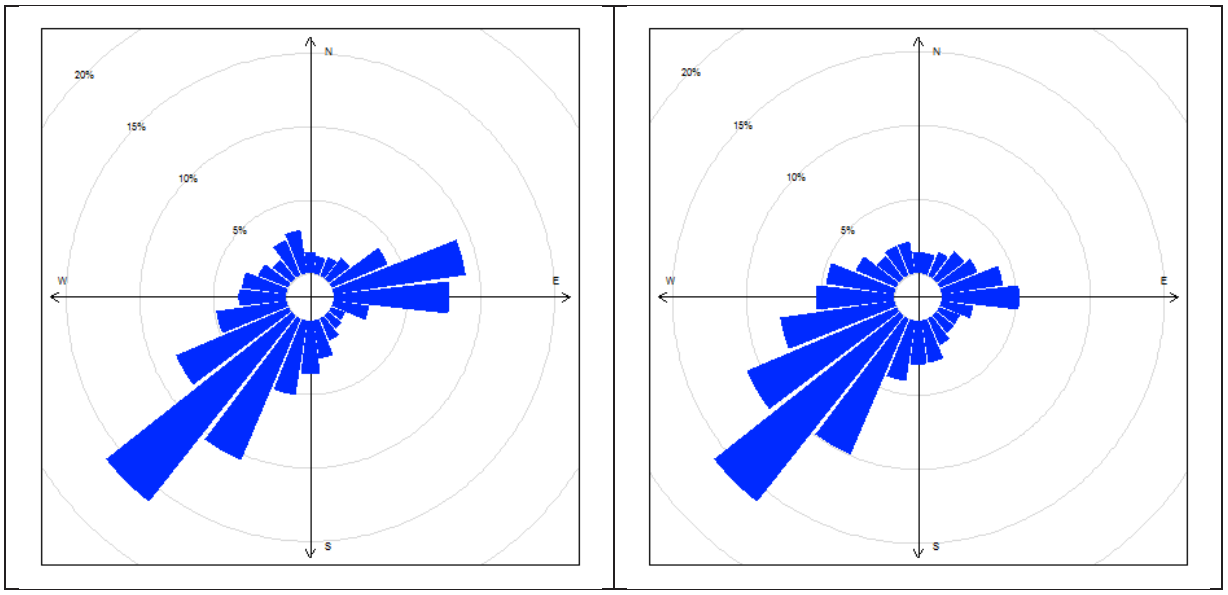
Vergelijking van de meteo tijdens de meetcampagne met de rest van het jaar

In deze analyse worden de meteo-omstandigheden tijdens de Cr(VI)-meetcampagne (zomer + winter + eindejaarscampagne) vergeleken met de meteo-omstandigheden op alle andere dagen van het jaar 1/03/2015 t/m 29/02/2016 exclusief de dagen van de Cr(VI)-meetcampagne om de representativiteit van de meetperiode in vergelijking met de meteo-omstandigheden de rest van het jaar na te gaan. De reden waarom er gefocust wordt op de meetperiode van Cr(VI) heeft te maken met de extrapolatie naar een jaargemiddelde, waarvoor alle gevalideerde Cr(VI)-metingen worden gebruikt maar niet alle Cr_{totaal}-metingen. Deze analyse heeft haar belang omdat er op basis van ongeveer 3 maanden Cr-metingen een extrapolatie dient gemaakt te worden op jaarbasis. Wanneer de meteo-omstandigheden tijdens de meetcampagne sterk afwijkt van de meteo-omstandigheden de rest van het jaar dan is er bijkomende onzekerheid op de extrapolatie.

De windrichting is typisch een belangrijke meteorologische factor die de bijdrage van bronnen op een bepaalde locatie sterk beïnvloedt. Op basis van de lokale windgegevens van 1/3/2015 t/m 29/02/2016 (deze periode wordt later gebruikt bij de extrapolatie, zie HOOFDSTUK 8) werden windrozen opgesteld voor dagen tijdens en buiten de meetcampagne. Met de meetcampagne wordt de Cr(VI)-meetcampagne bedoeld, in de zomer is deze korter dan de Cr_{totaal}-meetcampagne (start 31/08/2015)). Beide windrozen (frequentiedistributie van de windrichting, windsnelheden zijn niet opgenomen) zijn sterk gelijkend. Beperkte verschillen zijn:

- Buiten de meetcampagne is er een iets grotere bijdrage van wind uit W – WZW;
- Tijdens de meetcampange is er een iets grotere bijdrage van wind uit O – ONO.

Tijdens de meetcampagne (zomer + winter + eindejaar)	**Buiten meetcampagne (in periode 16 april 2015* – maart2016)**



* gegevens van 1/03/2015 t/m 15/04/2015 zijn niet beschikbaar.

Op basis van deze vergelijking wordt er besloten dat de windcondities tijdens de meetcampagnes representatief is voor de windomstandigheden op dagen waarop geen metingen werden uitgevoerd.

Een vergelijking voor temperatuur, luchtvochtigheid, neerslag en windsnelheid is gegeven in Tabel 22. De neerslag is sterk afwijkend. Tijdens de perioden buiten de meetcampagne is de totale neerslaghoeveelheid ongeveer 5 keer hoger (terwijl deze periode ongeveer 3 keer langer is dan de meetperiode). Dit kan een effect hebben op de PM_{10} concentraties en de concentraties Cr_{totaal} en Cr(VI). Bij neerslag is de PM_{10}-concentratie over het algemeen lager. De neerslag intensiteit en frequentie werd niet verder onderzocht, maar mogelijks zijn de metingen gebeurd onder omstandigheden met relatief lage neerslaghoeveelheden. De temperatuur is gemiddeld hoger buiten de meetcampagne. De relatie met de hoogte van de menglaag en invloed op menging en verspreidingsmechanismen van PM_{10} werd niet verder onderzocht. De luchtvochtigheid en windsnelheid zijn goed vergelijkbaar tijdens en buiten de meetcampagne.

Tabel 22: Overzicht van meteovariabelen tijdens de meetcampagne, en buiten de meetcampagne (dit zijn de dagen in de periode 1/03/2015 t/m 29/02/2016 waarin geen Cr(VI)-metingen werden uitgevoerd)

	Tijdens meetcampagne	**Buiten meetcampagne**
Temperatuur (gemiddelde)	8,7 °C	11,3 °C
Luchtvochtigheid (gemiddelde)	88%	84%
Windsnelheid (gemiddelde)	4,5 m/s	4,7 m/s
Neerslag (totaal)	132 mm	697 mm

HOOFDSTUK 7. INTERPRETATIE VAN DE MEETRESULTATEN

7.1. INLEIDING

De luchtkwaliteit die op een punt gemeten wordt is resultante van een groot aantal (dynamische) processen en variabelen, waaronder:

- de meteorologische omstandigheden;
- de brondynamiek (emissievrachten, variabiliteit in tijd en ruimte)
- de afstand tot de bron (dispersieprocessen en verdunningseffecten).

In het algemeen hebben de meteorologische omstandigheden een grote invloed op de PM_{10} concentraties die op een punt worden waargenomen. Neerslag is omgekeerd gerelateerd met PM_{10} stofconcentraties. De windcondities (snelheid en richting) zijn bepalend voor de aanvoer van polluenten uit (naburige) bronnen, de verdunning, de vorm van de dispersiepluim uit punt- en diffuse bronnen. De hoogte van de atmosferische menglaag is bepalend voor verdunningseffecten.

De brondynamiek, i.e. de emissievrachten en hun variabiliteit in tijd en ruimte, is recht evenredig met de concentratie die windafwaarts worden waargenomen.

De afstand tot de bron is omgekeerd gerelateerd aan de windafwaarts waargenomen concentraties door dispersie- en verdunningsprocessen.

7.2. REPRESENTATIVITEIT VAN HET IMMISSIEONDERZOEK

Een belangrijk aspect bij het onderzoek is de representativiteit van de meetgegevens. Anders geformuleerd: Leveren de meetgegevens die in de onderzoeksperiode zijn verzameld een representatief beeld van de concentraties Cr(VI) en Cr_{totaal} in de omgeving van het bedrijf over een langere periode (b.v. een jaar)? Om dit na te gaan is een aantal gegevens verzameld en geanalyseerd. Het gaat dan met name om weersgegevens en productiecijfers van het bedrijf. In deze paragraaf worden de opzet en resultaten van deze analyse weergegeven.

Voorwaarden

Wil de meetperiode representatief zijn voor de situatie over langere termijn, dan moet aan de volgende twee voorwaarden worden voldaan:

1. De weersomstandigheden, en dan met name de windrichting, de windsnelheid en de neerslag, tijdens de meetperiode moeten gemiddeld genomen overeenkomen met die over langere termijn.
2. De productie van het bedrijf tijdens de meetperiode moet gemiddeld genomen overeenkomen met de jaarlijkse productie, zowel qua omvang als qua samenstelling van de producten.

Analyse van de meteogegevens

De temperatuur, luchtvochtigheid, neerslag en windcondities tijdens de meetcampagnes situeren zich binnen de normale spreiding die waargenomen werd de afgelopen 5 jaar (Tabel 20) tijdens dezelfde periodes van het jaar. Wind uit Z-W was iets minder overheersend in zomer 2015 in vergelijking met voorgaande jaren, wind uit N-O kwam dan weer iets vaker voor in 2015 (zie Sectie 6.1). De metingen zijn uitgevoerd onder representatieve omstandigheden voor die periodes van het jaar.

Op basis van de representatieviteitsanalyse van de meteo-omstandigheden tijdens de meetperiode in vergelijking met de meteo-omstandigheden op de andere dagen van het jaar kan besloten worden dat:

- De windrichting tijdens de meetcampagne representatief is voor de periode er buiten.
- De neerslaghoeveelheid is lager tijdens de Cr-meetcampagne in vergelijking met de rest van het jaar. Door de lagere neerslaghoeveelheden tijdens de meetcampagne kan het zijn dat PM_{10} minder frequent “uit de lucht gewassen” werd tijdens de meetperiode in vergelijking met de rest van het jaar.

Analyse van de productiecijfers

De productie werd door Aperam bekeken voor de 70 dagen waarop een gevalideerde Cr(VI) werd uitgevoerd (zie Bijlage B) tijdens de zomer- en wintercampagne. De totale productie van de SFA op de 70 weerhouden meetdagen bedroeg 136 075 ton. Dit geeft een gemiddelde dagproductie van 1943,9 ton. Vergeleken met de gemiddelde dagproductie van 1862 ton (cijfers 2015) ligt deze in de meetcampagne 4,4% hoger.

Wanneer de eindejaarsmetingen mee in rekening worden gebracht (zomer-, winter- en eindejaarscampagne samen, 77 dagen) dan is de gemiddelde dagproductie 5,1% lager dan de jaargemiddelde dagproductie.

Conclusie over representativiteit

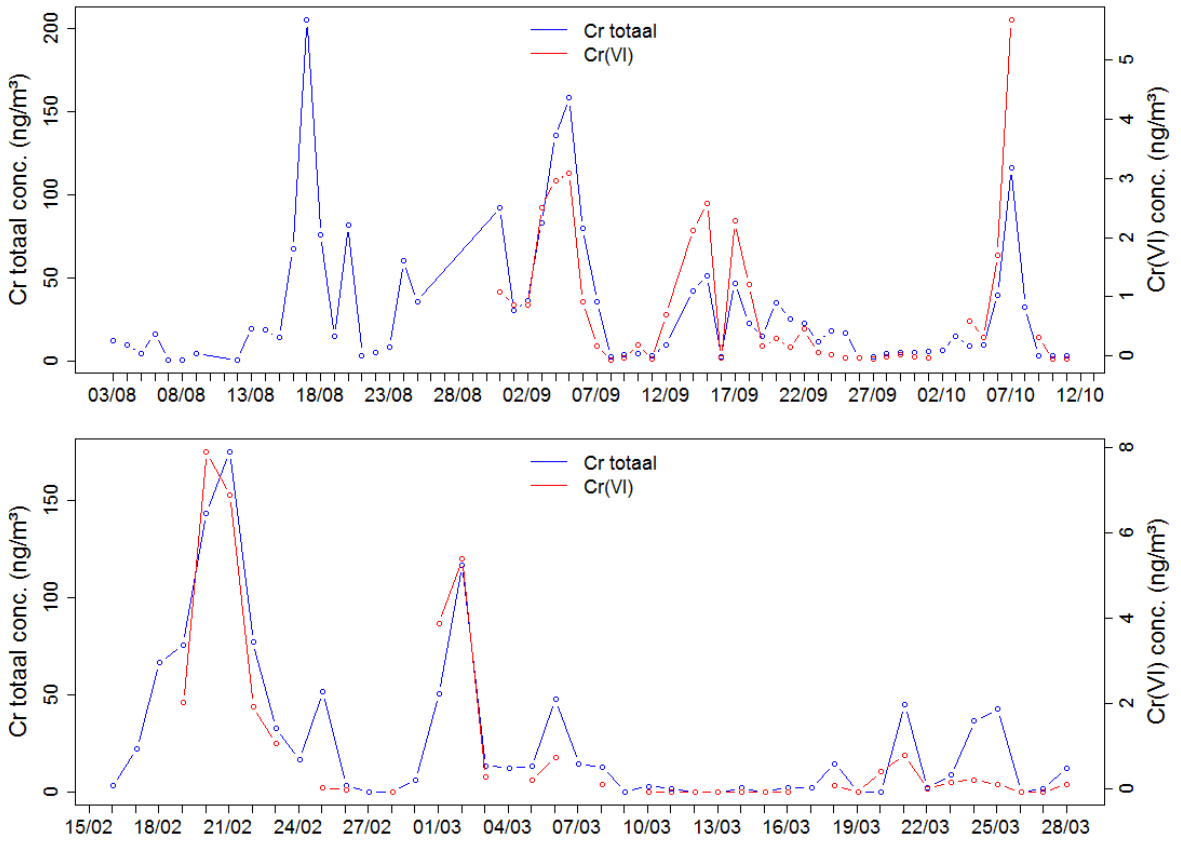
De weersomstandigheden tijdens de meetperiode waren zodanig, dat de meetgegevens van het immissieonderzoek een redelijk representatief beeld geven van de normaal voorkomende situatie. Wat betreft de windrichting, geven de resultaten op het meetpunt een representatief beeld van de bijdrage van het bedrijf tijdens de meetperiode in vergelijking met dezelfde periodes in voorgaande jaren. De productie in de meetperiode was 4,4% hoger in vergelijking met de gemiddelde dagproductie voor heel het jaar 2015.

7.3. EXPLORATIEVE ANALYSE

De exploratieve analyse heeft tot doel om een beter inzicht te verwerven in de dynamiek van de Cr-concentraties in de omgeving van Aperam. Hierbij wordt in eerste instantie uitgegaan van de metingen zelf, zonder de relatie te leggen met andere factoren zoals meteo. De Cr(VI)-concentraties met blanco-correctie (methode BlankC2) worden hier gegeven. Voor Cr_{totaal} en Cr(VI) worden de resultaten van de volledige meetreeksen weerhouden in deze analyses –dus niet enkel de dagen waarop simultaan beide parameters gemeten werden.

Tijdreeksen

Een overzicht van de gevalideerde metingen Cr_{totaal} en Cr(VI) tijdens de zomer- en wintercampagne zijn gegeven in Figuur 25.



Figuur 25: Overzicht metingen van Cr_{tot} en Cr(VI) concentratie (in ng/m³) op de meetlocatie GK11 aan de E. Fabrylaan in de zomerperiode (3/08 – 11/10/2015) (boven) en de winterperiode (16/02 – 28/03/2016) (onder).

De Cr_{totaal} en Cr(VI) concentraties bevinden zich in een bereik van 0 tot 204,8 ng/m³ en -0,076 tot 7,89 ng/m³ voor respectievelijk Cr_{totaal} en Cr(VI) voor de zomer- en wintercampagne samen. De Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentraties kunnen sterk variëren, zowel tijdens de zomer- als tijdens de wintermaanden.

Tijdens de periode van stilstand (18/12/2015 – 4/01/2016) werden 7 filters op Cr(VI) geanalyseerd. De selectie van dagen werd uitgevoerd op basis van windrichting (dagen waarop de meetpost (deels) windafwaarts gelegen was werden geanalyseerd, zie Bijlage D). De Cr(VI) concentraties van de bemonsteringen tijdens stilstand zijn samen met de Cr_{totaal} concentraties gemeten door de VMM, opgelijst in onderstaande tabel. De Cr(VI) concentraties tijdens de stilstand variëren van -0,05 tot 0,24 ng/m³ en zijn op 6 van de 7 dagen lager dan de rapporteergrens van 0,043 ng/m³. De Cr(VI) concentraties volgend de trend van de Cr_{totaal} concentraties. Op 21/12/2015 werd de hoogste Crtotaal en Cr(VI) concentratie gemeten tijdens de stilstand.

Filter	Cr(VI)-concentratie (ng/m³)	Cr_{totaal} (gegevens VMM) (ng/m³)

CrVI 18/12/2015	0,04	21,5
CrVI 21/12/2015	0,24	39,9
CrVI 22/12/2015	-0,05	2,9
CrVI 23/12/2015	0,04	12,7
CrVI 25/12/2015	-0,05	1,2
CrVI 27/12/2015	-0,03	2,0
CrVI 31/12/2015	0,02	5,4

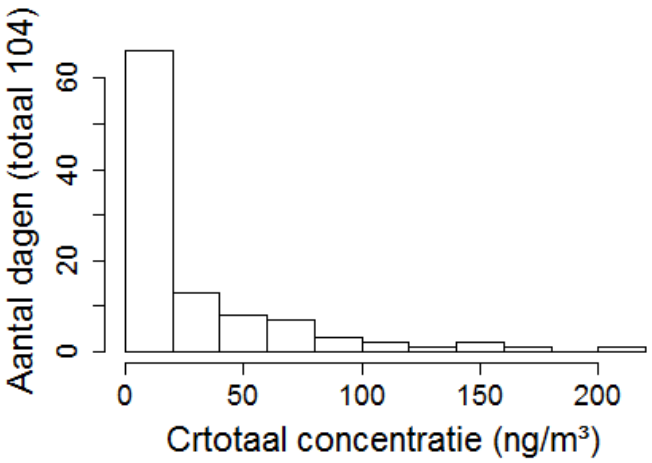
Cr_{totaal}

Er wordt een grote dag-tot-dag variabiliteit in de Cr_{totaal}-concentratie ter hoogte van de meetlocatie vastgesteld. In Tabel 23 is de frequentiedistributie (aantal dagen en proportioneel) van de $Cr_{totaal,}$ gemeten tijdens de 104 bemonsteringsdagen, weergegeven. 13% van de tijd is de Cr_{totaal}-concentratie lager dan de rapporteergrens van 1,8 ng/m³, 66% van de tijd is de Cr_{totaal}-concentratie lager dan 25 ng/m³. Op 7 van de 104 dagen (7% van de tijd) bedraagt de Cr_{totaal}-concentratie meer dan 100 ng/m³. De frequentiedistributie van de Cr_{totaal}-concentraties is sterk asymmetrisch; gedurende lange periode zijn de concentraties laag en op een aantal dagen worden piekconcentraties waargenomen. Dit wordt weerspiegeld in het verschil tussen de mediaan concentratie (12,80 ng/m³) t.o.v. de gemiddelde (29,21 ng/m³) concentratie (Tabel 24). Het gemiddelde wordt sterk beïnvloed door de piekconcentraties en is meer dan 2 keer hoger dan de mediaanwaarde. De frequentiedistributie van de Cr_{totaal}-concentraties gemeten gedurende de 104 dagen (zomer- en wintercampagne) wordt voorgesteld a.h.v. een histogram in Figuur 26.

Tabel 23: Frequentiedistributie (uitgedrukt in aantal dagen en proportioneel) dat de Cr_{totaal}-concentratie in een bepaald concentratie-interval valt.

	Aantal dagen op totaal van 104	**Proportioneel (%)**
< (*)	14	13%
1,8 – 10 ng/m³	32	31%
10 – 25 ng/m³	23	22%
25 – 100 ng/m³	28	27%
100 – 200 ng/m³	6	6%
> 200 ng/m³	1	1%

(*) lager dan rapporteergrens van 1,8 ng/m³



Figuur 26: Histogram van de Cr_{totaal}-concentratie met bins van 20 ng/m³.

Tabel 24: Overzicht van de Cr_{totaal}-concentraties a.h.v. enkele statistieken.

	Cr_{totaal}-concentratie ng/m³
Minimum	0,00
1ste kwartiel	3,25
Mediaan	12,80
Gemiddelde	29,21
3de kwartiel	37,35
Maximum	204,80

Cr(VI)

Er wordt een grote dag-tot-dag variabiliteit in de Cr(VI)-concentratie ter hoogte van de meetlocatie vastgesteld. In Tabel 25 is de frequentiedistributie (aantal dagen en proportioneel) van de Cr(VI), gemeten tijdens de 77 bemonsteringsdagen weergegeven. 70% van de tijd is de Cr(VI)-concentratie lager dan 0,5 ng/m³, en 44% van de tijd lager dan de rapporteergrens van 0,043 ng/m³. De frequentiedistributie van de Cr(VI)-concentraties (Figuur 27) is sterk asymmetrisch; gedurende lange periode is de concentratie laag en op een aantal dagen worden verhoogde piekconcentraties waargenomen. Dit wordt weerspiegeld door het verschil in de mediaan concentratie (0,10 ng/m³) t.o.v. de gemiddelde (0,81 ng/m³) concentratie: 50% van de tijd is de Cr(VI)-concentratie lager dan 0,19 ng/m³ terwijl de gemiddelde concentratie over de meetperiode veel hoger is. Het gemiddelde wordt sterk naar boven gehaald door een aantal piekconcentraties.

Tabel 25: Frequentiedistributie (uitgedrukt in aantal dagen en proportioneel) dat de Cr(VI)-concentratie in een bepaald concentratie-interval valt (op basis van zomer-, winter- en eindejaarsmetingen).

	Aantal dagen op totaal van 77	**Proportioneel (%)**
< (*)	34	44%
0,043 – 0.5 ng/m³	19	26%
0.5 – 2.5 ng/m³	15	19%
2.5 – 5 ng/m³	5	6%
> 5 ng/m³	4	5%

(*) lager dan rapporteergrens van 0,043 ng/m³

	Cr(VI)-concentratie ng/m³
Minimum	-0,08
1ste kwartiel	-0,04
Mediaan	0,10
Gemiddelde	0,81
3de kwartiel	0,86
Maximum	7,89

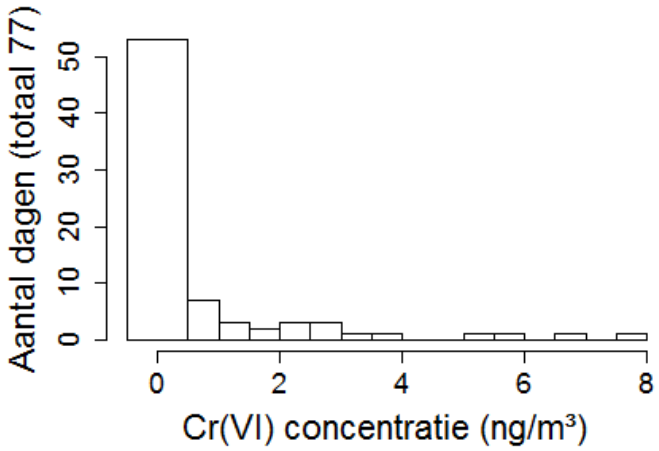
In de zomerperiode is de Cr(VI)-concentratie gedurende 61% van de tijd lager dan 0,5 ng/m³, tijdens de winterperiode gedurende 77% van de tijd.

Tabel 26: Cumulatieve distributie van de Cr(VI)-concentratie in zomer en winter (inclusief eindejaarsmetingen).

	Zomer (38 metingen)	Winter (incl. eindejaar) (39 metingen)
< (*)	37%	51%
< 0.5 ng/m³	61%	77%
< 2.5 ng/m³	87%	90%
< 5 ng/m³	97%	92%

(*) lager dan rapporteergrens van 0,043 ng/m³

De frequentiedistributie van de Cr(VI)-concentratie wordt voorgestel a.h.v. een histogram in Figuur 27.



Figuur 27: Histogram van de Cr(VI)-concentratie.

ratio

In deze paragraaf wordt de dagelijkse ratio van de Cr(VI) op Cr_{totaal}-concentratie besproken. Hiervoor worden een aantal aannames gemaakt:

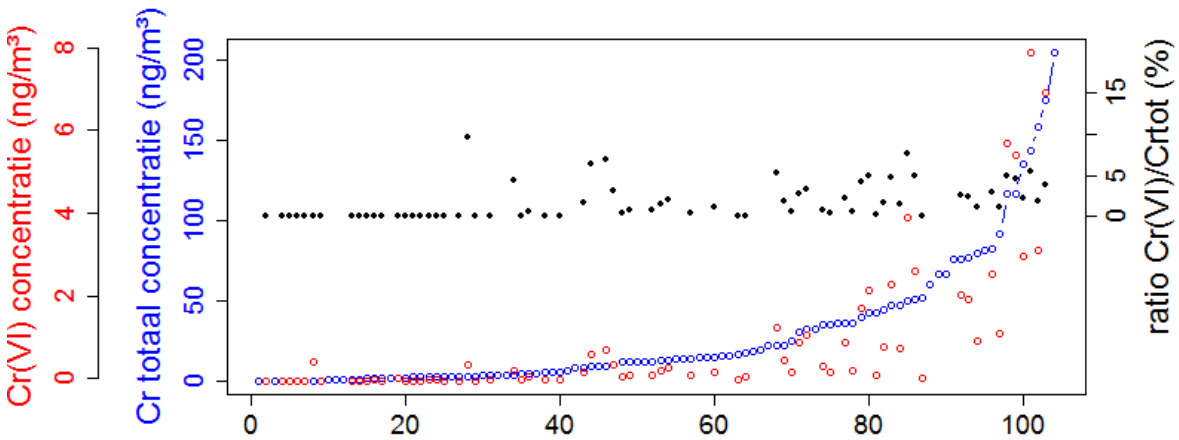
- Wanneer de meetwaarde voor Cr_{totaal} beneden de rapporteergrens ligt wordt de ratio gelijk gesteld aan 0. Er wordt niet gewerkt met de indicatieve meetwaarde omdat de onzekerheid (ruis) op die waarde bij de berekening van de dagelijkse ratio kan leiden tot een (onaanvaardbaar) grote fout. Het is wel te verdedigen om deze waarde te gebruiken bij de berekening van het gemiddelde over een langere periode omdat de random ruis dan uitgemiddeld wordt;
- Wanneer de meetwaarde voor Cr(VI) beneden de rapporteergrens ligt wordt de ratio gelijk gesteld aan 0;
- De Cr(VI)-metingen worden blanco-gecorrigeerd volgens BlankC2 (zie Sectie 5.1.2). Een negatieve ratio wordt gelijk gesteld aan 0;
- Dagen met onvolledige bemonstering (> 5% afwijking, d.i. < 50,255 m³ bemonsterd volume) worden niet weerhouden.

De data zijn beperkt tot de zomer- en winterperiode, exclusief de eindejaarsmetingen omdat tijdens de eindejaarsmetingen geen Cr_{totaal} werd gemeten door de VITO. In totaal kon op 70 dagen de ratio bepaald worden.

In Tabel 27 zijn de statistiekwaarden van de ratio-waarden, opgedeeld voor de totale meetcampagne, de winter- en de zomercampagne, weergegeven. De ratio $Cr(VI)/Cr_{totaal}$ varieert tussen 0 en 9,64%. De gemiddelde ratio bedraagt 1,75% en de mediaan 0,66% voor de hele meetcampagne. In de zomer is de gemiddelde ratio (2,13%) hoger dan in de winter (1,30%). Op basis van een statistische test (Wilcoxon sign rank test) is er evenwel geen significant verschil tussen de ratio's van de zomerperiode en de winterperiode.

Tabel 27: Overzicht van de $Cr(VI)/Cr_{totaal}$-ratio.

	Ratio $Cr(VI)/Cr_{totaal}$ (%)	**Ratio**	**Ratio**
	hele periode (70 d)	zomer	winter
Minimum	0,00	0,00	0,00
1ste kwartiel	0,00	0,00	0,00
Mediaan	0,66	1,12	0,36
Gemiddelde	1,75	2,13	1,30
3de kwartiel	2,80	4,01	1,83
Maximum	9,64	9,64	7,71



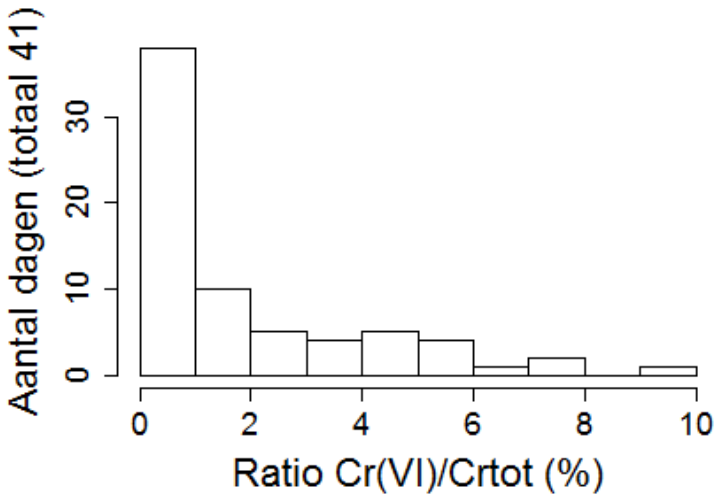
Figuur 28: Overzicht van de ratio Cr(VI)/Cr (%), geplot volgens oplopende Cr_{totaal} concentratie (x-as geeft de volgnummers, niet de Cr_{totaal}-concentratie). De Cr(VI) concentratie is eveneens gegeven.

In Figuur 28 is een overzicht weergegeven van de ratio Cr(VI)/Cr (%) (rechter Y-as), geplot volgens oplopende, samen met de oplopende Cr(VI) en Cr_{totaal} concentraties (linker Y-assen).

De verdeling van de ratio's is sterk asymmetrisch met een hoog aantal lage waardes (op 26 van de 70 dagen is de ratio gelijk aan 0% (= 37% van de tijd), op 38 van de 70 dagen lager dan 1 % (=54% van de tijd)) (Tabel 28). Het histogram van de ratio is gegeven in Figuur 29. De hoogste ratio wordt waargenomen op 9/10 (ratio = 9,64%, Cr_{totaal} = 3,3 ng/m³, Cr(VI) = 0,32 ng/m³) d.i. bij lage Cr_{totaal} concentratie waardoor dit data punt mogelijks minder betrouwbaar is (rapporteergrens EDXRF bedraagt 1,9 ng Cr/m³). De volgende twee hoogste ratios werden berekend voor 1/03/2016 (ratio = 7,71%, %, Cr_{totaal} = 50,3 ng/m³, Cr(VI) = 3,88 ng/m³) en op 12/09 (ratio = 7,03%, Cr_{totaal} = 9,9 ng/m³, Cr(VI) = 0,70 ng/m³).

Tabel 28: Frequentiedistributie van de Cr(VI)/Cr_{totaal}-ratio (%).

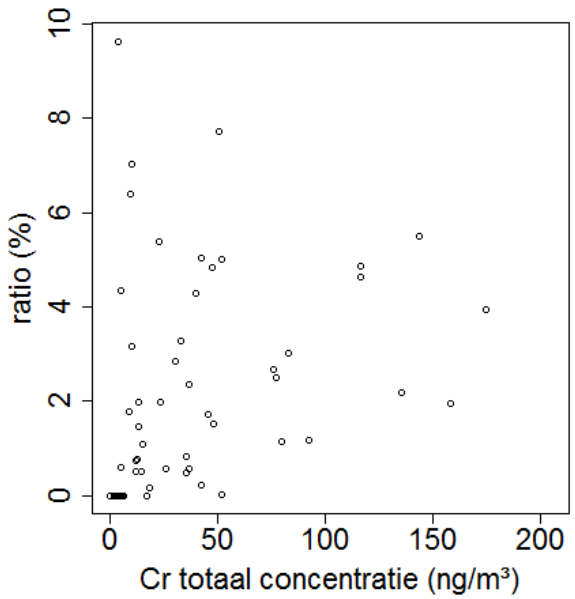
Cr(VI)/Cr (%)	**Aantal dagen** op totaal van 70	**Proportioneel (%)**
0 - 1	38	54%
1 - 2	10	14%
2 - 3	5	7%
3 - 4	4	6%
4 - 5	5	7%
5 - 6	4	6%
6 - 7	1	1%
7 - 8	2	2%
8 - 9	0	0%
9 - 10	1	1%



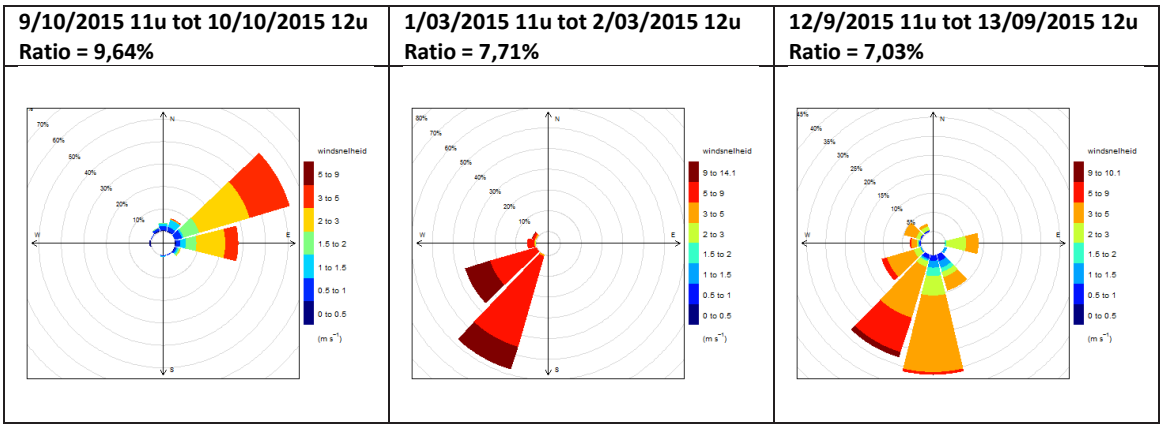
Figuur 29: Histogram van de ratio tijdens de meetcampagne.

In Figuur 30 werd de ratio Cr(VI)/Cr (%) uitgezet t.o.v. de betreffende Cr_{totaal}-concentraties. Er is geen verband tussen de Cr_{totaal}-concentratie en de ratio van de Cr(VI) op Cr_{totaal}-concentratie (Figuur 30). Dit is een indicatie dat het inschatten van een Cr(VI)-concentratie op basis van een berekende vaste ratio voor Cr(VI)/Cr_{totaal} geen aangewezen methodiek is om correcte voorspellingen te kunnen doen van Cr(VI) op basis van een gekende Cr_{totaal} concentratie.

Het is opvallend dat de hoogste ratio's wordt gevonden op dagen waarvoor de Cr_{totaal}-concentratie laag is, met uitzondering van 7,71% bij 50,3 ng/m³ Cr_{totaal}. De windroos voor de drie dagen met de hoogste ratio is weergegeven in Figuur 31. Op 9/10 valt er geen bijdrage van Aperam te verwachten op basis van de windgegevens, in tegenstelling tot de andere twee dagen waarop er wel een mogelijke bijdrage van Aperam kan zijn, ten minste voor een deel van de dag.



Figuur 30: Scatterplot van de daggemiddelde Cr_{totaal}-concentratie en de ratio $Cr(VI)/Cr_{totaal}$. De puntenwolk in het punt (0,0) bevat 26 observaties.



Figuur 31: Windroos op 9/10/2015, 1/03/2015 en 12/09/2015 op basis van meteogegevens van Aperam.

7.4. INTERPRETATIE IN FUNCTIE VAN DE WINDRICHTING

Het verloop van de Cr-concentraties werd gevisualiseerd in functie van de windconditie (dominante windrichting over hetzelfde tijdsinterval als de bemonstering) per windroossegmenten van 30° (N = 0°, O = 90°, Z = 180° en W = 270°). De windrichting werd met een resolutie van 1° opgemeten, maar voor deze analyse werden windrichtingsgegevens geaggregeerd naar segmenten van 30° om de interpretatie te vergemakkelijken. Het noordelijk segment bijvoorbeeld (middelpunt 0°) loopt van

345 tot 15°, en zo verder. Binnen een segment kan er dus een spreiding in de windrichting zijn van maximaal 30°. Bovendien wordt per dag de dominante windrichting gebruikt in deze analyse. Zoals eerder aangegeven is op bepaalde dagen de windrichting stabiel, op deze dagen waait de wind voor het grootste deel van de dag vanuit een bepaald windsegment. Op andere dagen is de wind echter veranderlijk. De dominante windrichting is dan de windrichting (i.e. het windsegment) waaruit de wind het grootste deel van de dag kwam. Theoretisch kan in het uiterste geval een dominant windsegment toegewezen worden waarbij de wind gedurende minder dan 10% van de dag (i.e. iets meer dan 2 uur per dag) uit deze "dominante windrichting" kwam.

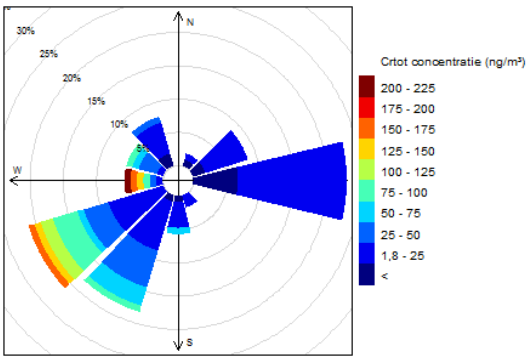
De opbouw van de Cr-pollutieroos (b.v. Figuur 32) in functie van de windrichting is als volgt: de frequentiedistributie van de windrichting werd berekend per segment van 30° (in %) en voorgesteld als concentrische cirkels. Het middelpunt van de figuur is het meetpunt GK11. De segmenten worden ingekleurd proportioneel met de gemeten Cr-concentratie. De Cr-concentratieniveaus worden d.m.v. verschillende kleuren weergegeven, de lengte van de segmenten geven het proportioneel aandeel van de windrichting weer.

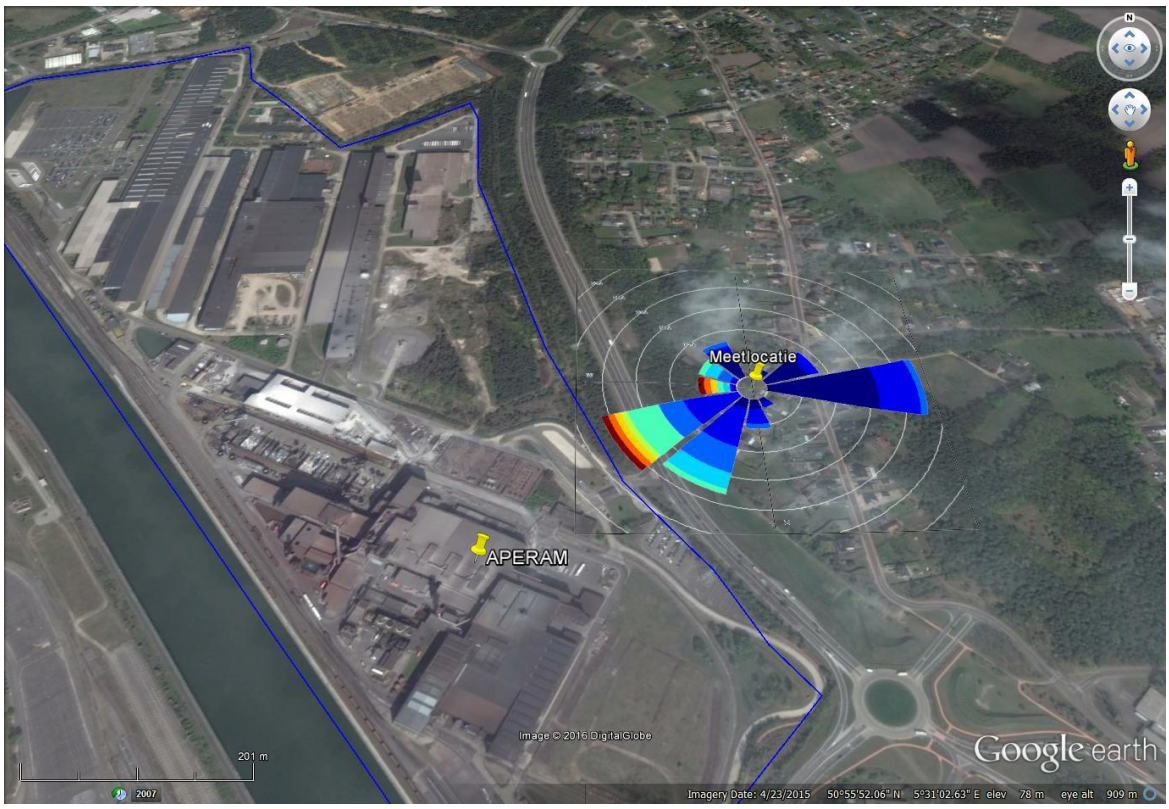
Cr_{totaal}

Er wordt een duidelijk patroon in de Cr_{totaal}-concentratie geobserveerd in functie van het windroossegment van 30° (Tabel 29 en Figuur 32). Bij wind uit NW tot ZZW (315-195°), d.i. wanneer de meetlocatie zich windopwaarts van Aperam bevindt, is de Cr_{totaal}-concentratie op GK11 laag (gemiddelde per segment < 14,75 ng/m³). Bij deze windcondities is de spreiding op de verschillende daggemiddelden per segment ook laag, met uitzondering van de segmenten 165 – 195° en 315 – 345°. Bij wind uit ZZW - W (195-285°) is de spreiding op de Cr_{totaal}-concentratie hoog, op sommige dagen is de concentratie laag (0 ng/m³), maar op andere dagen is de concentratie verhoogd (tot max. 204,8 ng/m³). De gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie is het hoogst (106,2 ng/m³) bij wind uit 255 – 285° (6 observaties) en bij wind uit segment 225 – 255°, d.i. op dagen waarop de meetlocatie zich minimaal voor een deel van de dag windafwaarts van Aperam ligt.

Tabel 29: De Cr_{totaal}-concentratie (ng/m³) ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting.

graden	min	mediaan	gemiddelde	max	nr obs
345 – 15°	/	/	/	/	0
15 – 45°	0	1,1	1,1	2,2	2
45 – 75°	0	2,4	3,92	17	9
75 – 105°	0	3,2	3,88	19,7	24
105 – 135°	/	/	/	/	0
135 – 165°	3,3	9,05	9,05	14,8	2
165 – 195°	0	9,6	14,75	51,5	6
195 – 225°	0	25,6	30,49	75,7	19
225 – 255°	12	34,6	55,44	174,8	22
255 – 285°	9,8	108,6	106,2	204,8	6
285 – 315°	14	43,75	46,45	79,6	6
315 – 345°	0	6,45	10,02	35,4	8





Figuur 32: Cr_{totaal}-concentratie in functie van de windrichting.

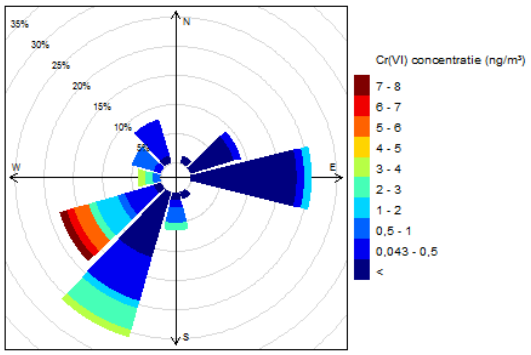
Chroom VI

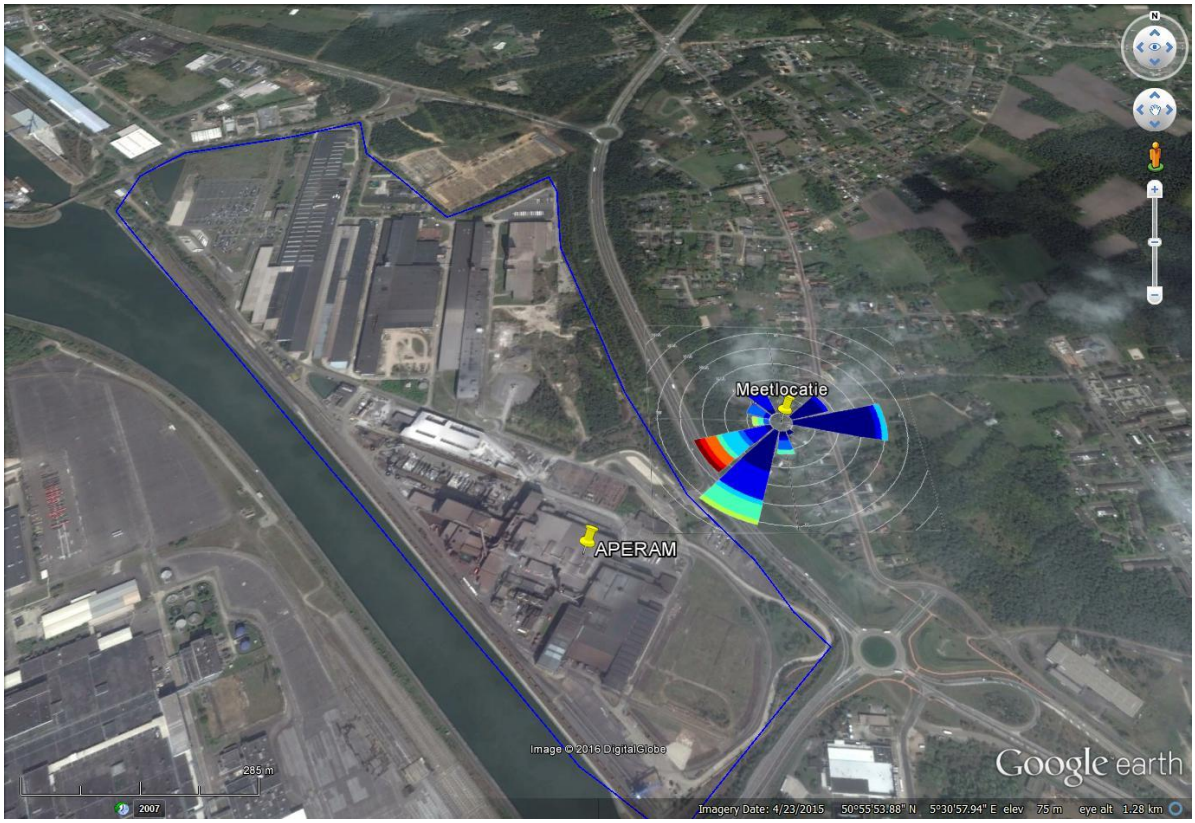
In deze analyse worden naast de Cr(VI)-metingen van de zomer-en winterperiode ook die van de eindejaarsperiode meegenomen (totaal 77 waarden). Daarom is de frequentiedistributie van de windrichting iets anders dan bij Cr_{totaal} (voor Cr_{totaal} werden geen eindejaarsmetingen werden uitgevoerd, maar werd wel de periode 03-25/08 meegenomen). Er wordt een duidelijk patroon in de Cr(VI)-concentratie geobserveerd in functie van de windrichting (Tabel 30 en Figuur 33). Bij wind uit N tot ZZO (345 – 165°), d.i. wanneer de meetlocatie zich windopwaarts van Aperam bevindt, is de Cr(VI)-concentratie op GK11 nul of zeer laag. Bij wind uit andere windrichtingen wordt een spreiding op de Cr(VI)-concentratie gemeten, op sommige dagen is de concentratie laag (< RG),

maar op andere dagen is de concentratie verhoogd (tot maximum van 7,89 ng/m³). De gemiddelde Cr(VI)-concentratie is het hoogst bij wind uit 225 – 285°, d.i. wanneer de meetlocatie zich windafwaarts van Aperam bevindt.

Tabel 30: De Cr(VI)- concentratie ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting.

graden	min	mediaan	gemiddelde	max	nr obs
345 – 15°	/	/	/	/	0
15 – 45°	0	0	0	0	1
45 – 75°	0	0	0,05	0,32	7
75 – 105°	0	0	0,12	1.71	16
105 – 135°	/	/	/	/	0
135 – 165°	0	0	0	0	1
165 – 195°	0	0,59	0,83	2.59	5
195 – 225°	0	0,12	0,64	3.88	20
225 – 255°	0	1,07	2,44	7.89	14
255 – 285°	0,72	2,96	2,26	3.09	3
285 – 315°	0,09	0,82	0,66	0,92	4
315 – 345°	0	0,16	0,16	0,40	6





Figuur 33: Cr(VI)-concentratie in functie van de windrichting.

Ratio

De ratio Cr(VI)/Cr_{totaal} varieert sterk in functie van de windrichting (Tabel 31 en Figuur 34). Bij wind uit N tot ZZO (345 – 165°), d.i. als de meetlocatie zich windopwaarts van Aperam bevindt, is de ratio gelijk aan 0% of zeer laag, met uitzondering van twee dagen met ratio's tussen 3-4% bij wind uit O, en één dag met ratio van 9,64% bij wind uit NO. De hoogste ratio is een outlier in vergelijking met de andere ratio's die voor dat segment bepaald werden. Aangezien deze ratio bepaald werd bij een zeer lage Cr_{totaal} concentratie kunnen hier vraagtekens bij geplaatst worden. Anderzijds wordt deze ratio gemeten in de uitloper van een verhoogde Cr_{totaal} en Cr(VI)-piek tussen 6-9/10, waarbij

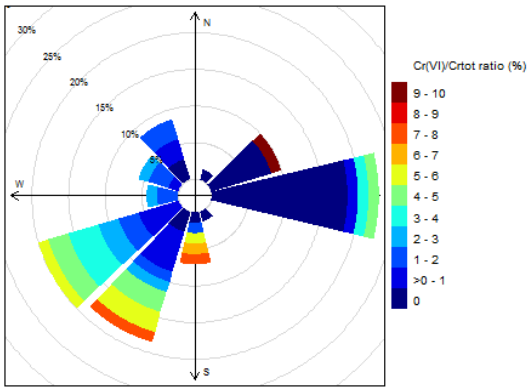
de Cr_{totaal}-concentratie sterker afneemt dan de Cr(VI)-concentratie naar het einde van de piek. Maar omdat de ratio zo sterk afwijkt van de andere ratio's in het desbetreffende windsegment en de Crtotaal en Cr(VI)-concentraties zeer laag zijn wordt deze waarde niet weerhouden in de rest van deze studie (wordt beschouwd als outlier).

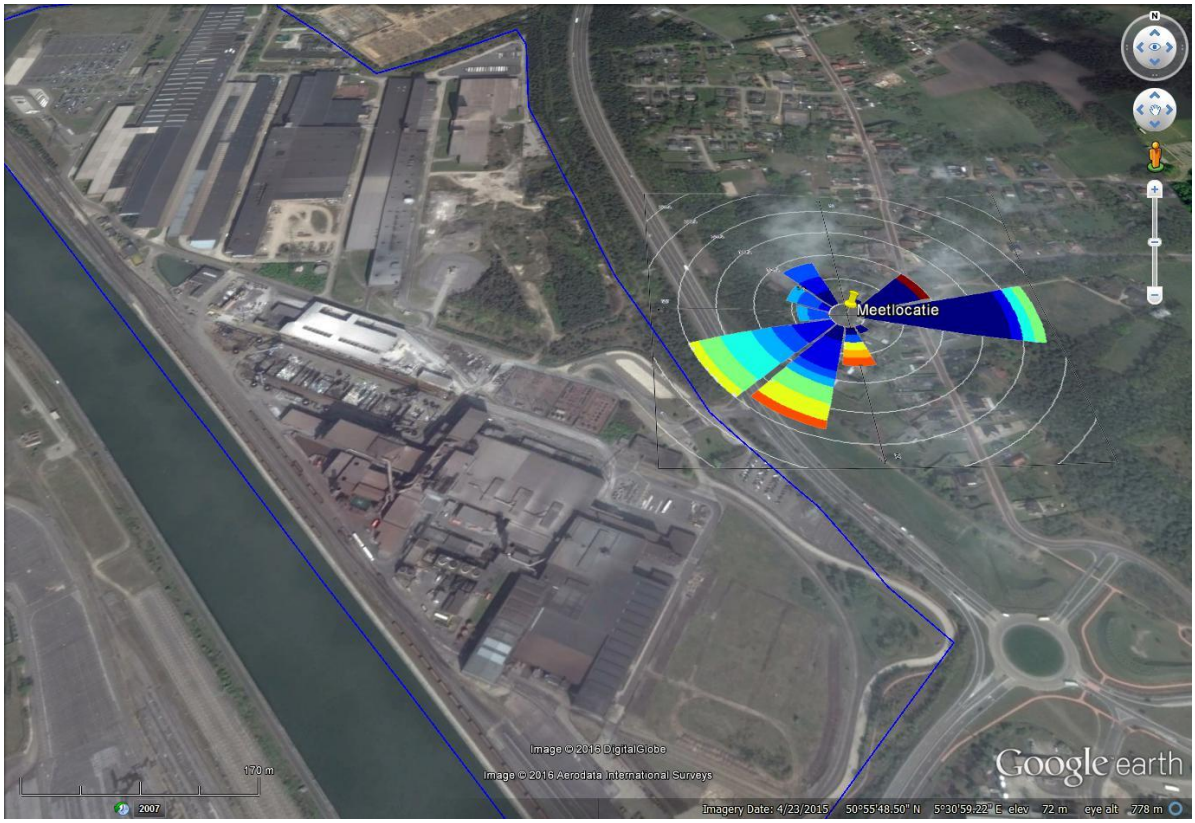
De verhoogde ratios bij wind uit O werden gemeten op 10/09/2015 (Cr_{totaal} = 4,5 ng/m³, Cr(VI) = 0,20 ng/m³ en ratio = 4,34%) en op 5/10/2015 (Cr_{totaal} = 10,1 ng/m³, Cr(VI) = 0,32 ng/m³ en ratio = 3,17%), d.i. bij lage Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentraties. Op basis van de windpatronen kan enkel op 5/10/2015 een bijdrage van Aperam verondersteld worden op GK11. De ratio van die dag (3,17%) ligt ook binnen de spreiding die in de windafwaartse segmenten wordt waargenomen. De verhoogde ratio op 10/09/2015 (4,34%) is vermoedelijk ook een outlier aangezien de Cr_{totaal} concentraties laag zijn en de meetpost die dag gedurende de hele dag windafwaarts gelegen was.

Bij wind uit Z tot ZWW is de ratio variabel. Op sommige dagen is de ratio zeer laag (0%), op andere dagen hoger (tot 5-7% op enkele dagen).

Tabel 31: Ratio van de Cr(VI)/Cr_{totaal}-concentraties ter hoogte van GK11 in functie van de windrichting.

graden	min	mediaan	gemiddelde	max	nr obs
345 – 15°	/	/	/	/	0
15 – 45°	0	0	0	0	1
45 – 75°	0	0	1.38	9.64	7
75 – 105°	0	0	0.51	4.34	16
105 – 135°	/	/	/	/	0
135 – 165°	0	0	0	0	1
165 – 195°	0	5.02	4.09	7.03	5
195 – 225°	0	1.46	2.58	7.71	13
225 – 255°	0.16	2.43	2.52	5.5	14
255 – 285°	1.51	1.96	1.88	2.19	3
285 – 315°	0.21	1.43	1.48	2.85	4
315 – 345°	0	0.49	0.64	1.77	6





Figuur 34: Cr(VI)/Cr_{totaal} ratio in functie van de windrichting.

7.5. IN FUNCTIE VAN DE ACTIVITEITEN APERAM

De Cr-concentraties gemeten op GK11 zullen variëren i.f.v. de bronactiviteit, i.e. de productie-activiteit en dus de emissies naar de lucht uit diffuse en geleide bronnen.

Bedrijfsvoering

De bedrijfsvoering -en daaraan gekoppeld de bronactiviteit- is niet constant in de tijd. De Cr_{totaal} en Cr(VI)-metingen onder benedenwindse omstandigheden vertonen een grote variabiliteit die veroorzaakt wordt door de bronactiviteit. Bijvoorbeeld op 28/03 is GK11 windafwaarts gelegen en is de Cr_{totaal}-concentratie 13,13 ng/m³ en de Cr(VI)-concentratie 0,16 ng/m³. Andere dagen met lage concentraties bij windafwaartse condities zijn 23/09/2015 en 24/09/2015.

Tijdens de eindejaarsperiode 2015 werden een aantal metingen uitgevoerd tijdens stilstand van de staalfabriek onder windafwaartse condities. Onder die omstandigheden is de Cr(VI)-concentratie laag, en steeds onder de grenswaarde van 0,5 ng/m³. Op 21/12/2016 was de Cr(VI)-concentratie beperkt verhoogd in vergelijking met de andere dagen (0,24 ng/m³) hoewel de staalfabriek op die dag niet actief was.

Datum	Cr(VI)-concentratie (ng/m³)	Overheersende windrichting	Aandeel (%)
18/12/2015	0,04	210	49
21/12/2015	0,24	210	90
22/12/2015	<	240	40
23/12/2015	0,04	180	43
25/12/2015	<	210	72
27/12/2015	-0,03	150	71
31/12/2015	0,02	180	34

Koppeling met vaststellingen

Tijdens de meetcampagne werd door Aperam een logboek bijgehouden waarin vaststellingen genoteerd werden m.b.t. stofontwikkeling, rookontwikkeling e.a. Deze gegevens werden gekoppeld aan de immissiemetingen en de meteogegevens (windrichting) op basis van tijdstip (Figuur 35 (zomer) en (winter)). De meetperiode waarvoor zowel Cr_{totaal} als Cr(VI)-metingen beschikbaar zijn werd weerhouden.

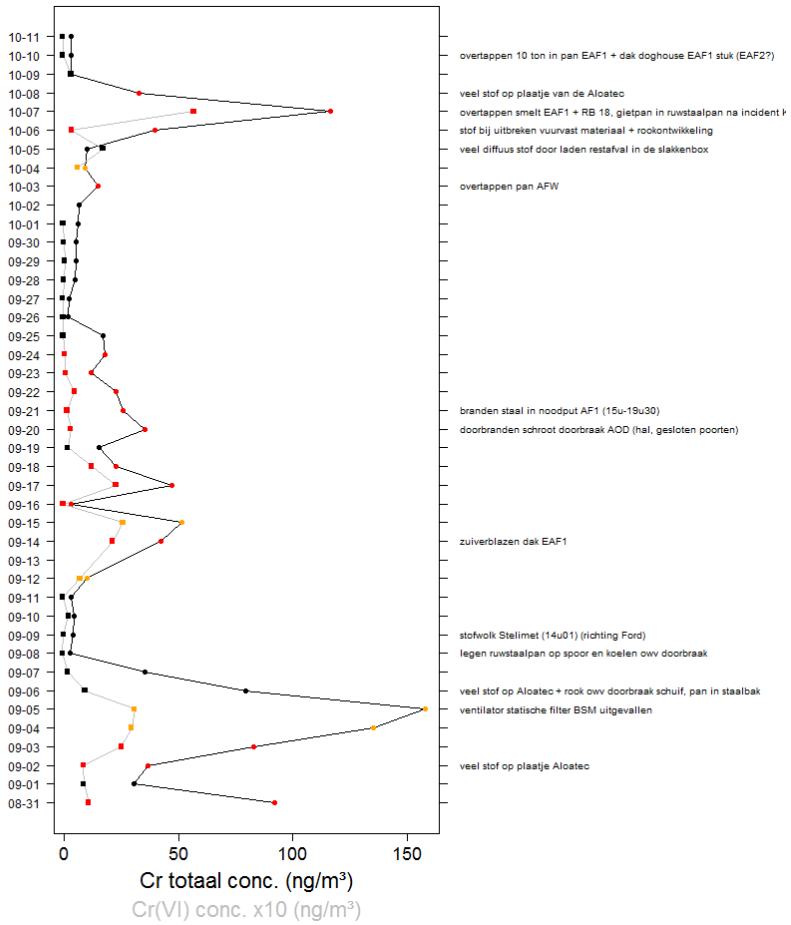
Vaststellingen zijn gerelateerd aan niet-standaard procesomstandigheden. In uitzonderlijke gevallen wordt een vaststelling gedaan van een abnormaliteit. Tijdens de beschouwde periode was er 1 dergelijk feit op 7/10 bij het overtappen van een smelt in een andere pan.

De belangrijkste vaststellingen zijn:

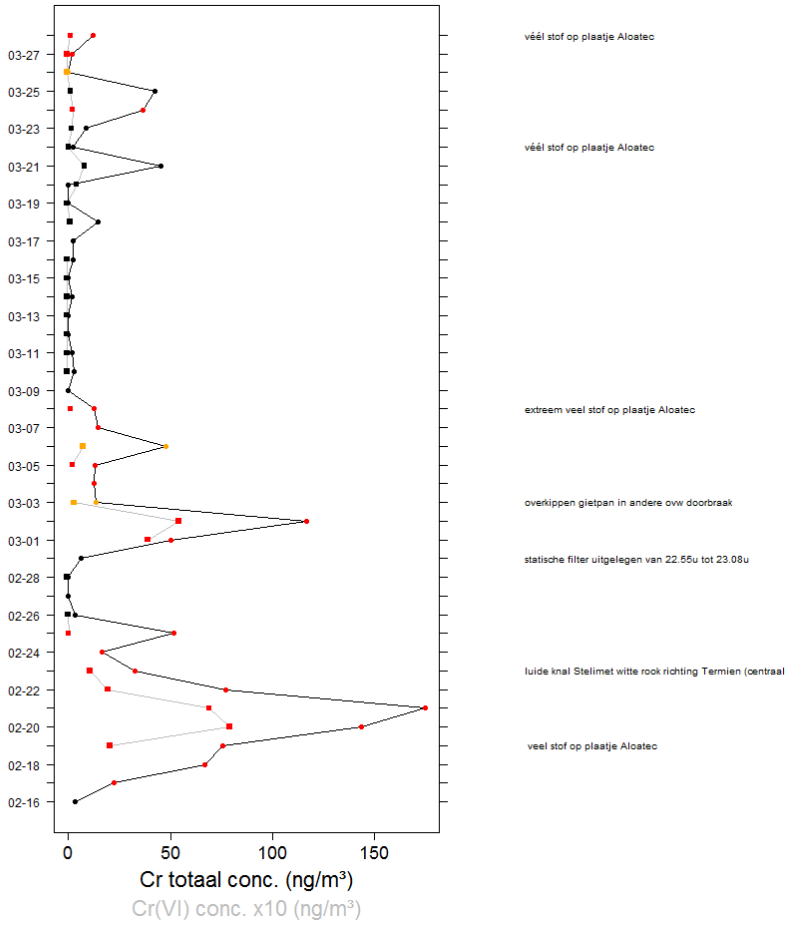
- De hogere Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentraties worden gemeten wanneer de meetpost windafwaarts gelegen is van Aperam;
- Er komen ook periodes voor met lage Cr_{totaal} en Cr(VI) concentraties op dagen waarop de meetpost windafwaarts gelegen is van Aperam (b.v. 20-25/09/2015 en 27-28/03/2016). Dit kan te maken hebben met andere factoren zoals de meteo-stabiliteitsklasse of periodes van verminderde productie of stilstand;

- 4/09/2015: hoge Cr_{totaal} en Cr(VI) concentratie waarschijnlijk beïnvloed door “uitvallen statische filter BSM” (zie 5/09), bemonstering loopt door tot 5/09 11u. Op 5/09 werden een aantal snedes gemaakt in de voormiddag;
- 5/09/2015: hoge Cr_{totaal} en Cr(VI) concentratie valt samen met “uitvallen statische filter BSM”;
- 7/10/2015: hoge Cr_{totaal} en Cr(VI) concentratie valt samen met “overtappen smelt in ruwstaanpan aan EAF1 + RB 18, overkippen gietpan in ruwstaalpan na problemen KG + rookontwikkeling bij overtappen gietpan RB5”;
- 19/02/2016: relatief hoge Cr_{totaal} en Cr(VI) concentratie bij vaststelling “veel stof op plaatje Aloatec”
- 20-21/02/2016 en 1-2/03/2016: hoge Cr_{totaal} en Cr(VI) concentratie zonder specifieke vaststellingen

Er is geen eenduidig verband tussen de vaststellingen bij Aperam en de waargenomen Cr-concentraties op GK11. Op sommige dagen met verhoogde waardes wordt een vaststelling gedaan op het terrein, maar op andere dagen zijn er geen vaststellingen gedaan en is er dan ook geen sprake van een mogelijk verband.



Figuur 35: Tijdreeksen van de Cr en Cr(VI) concentratie ter hoogte van de meetpost in de E.Fabrylaan tijdens de zomercampagne. De concentratiemetingen werden ingekleurd volgens de dagelijks overheersende windrichting: zwart = meetpost niet windafwaarts van Aperam, oranje = wind uit Z en W en rood = windrichting ZW wanneer de meetpost windafwaarts ligt van de belangrijkste bronnen op terrein van Aperam. De vaststellingen gedaan door Aperam zijn eveneens per dag gegeven.



Figuur 36: Tijdreeksen van de Cr en Cr(VI) concentratie ter hoogte van de meetpost in de E.Fabrylaan tijdens de wintercampagne. De concentratiemetingen werden ingekleurd volgens de dagelijks overheersende windrichting: zwart = meetpost niet windafwaarts van Aperam, oranje = wind uit Z en W en rood = windrichting ZW wanneer de meetpost windafwaarts ligt van de belangrijkste bronnen op terrein van Aperam. De vaststellingen gedaan door Aperam zijn eveneens per dag gegeven.

7.6. SAMENVATTING

Er is een duidelijk patroon in de Cr-concentratie op GK11 in functie van de windrichting. Verhoogde concentraties worden waargenomen bij wind uit ZW-W wanneer de meetpost zich windafwaarts van Aperam bevindt. De verhoging is echter niet systematisch, er komen ook dagen voor waarbij de Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentratie zeer laag (onder rapporteergrens) is. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de bronactiviteit of atmosferische stabiliteit, maar deze relatie werd niet verder onderzocht. Bij wind uit andere richtingen dan ZW-W zijn de waargenomen concentraties zeer laag (meestal onder de rapporteergrens).

De link tussen de Cr-concentratie op GK11 en vaststellingen op het terrein van Aperam is niet eenduidig omdat er soms verhoogde concentraties gemeten worden op GK11 zonder dat er op het terrein een vaststelling wordt gedaan.

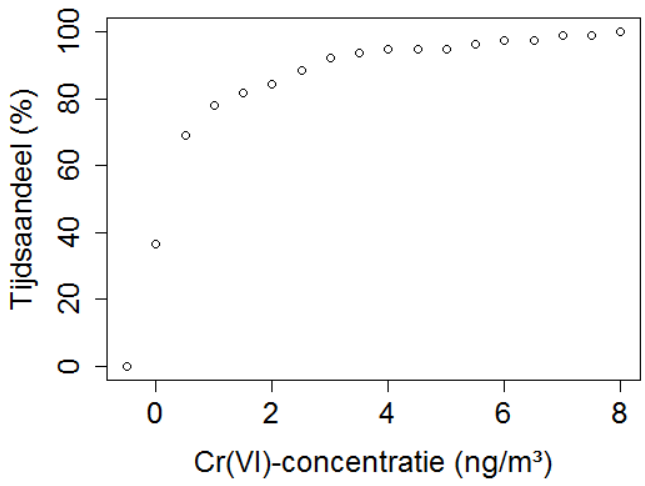
HOOFDSTUK 8. JAARGEMIDDELDE CR(VI)-CONCENTRATIE

8.1. INLEIDING

De jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie op meetpost GK11 dient ingeschat te worden om af te toetsen met de gezondheidskundige richtwaarde voor Cr(VI) in PM_{10} van 0,5 ng/m³ als jaargemiddelde concentratie.

Het gebruik van een gemiddelde concentratie in de PM_{10}-fractie over een kalenderjaar wordt momenteel toegepast voor (o.a.) arseen, cadmium en nikkel in de Vlarem wetgeving (Vlarem II Afdeling 2.5.7). De jaargemiddelde concentraties worden afgetoetst aan een richtwaarde. Er wordt gewerkt met een jaargemiddelde concentratie, ongeacht de vorm van de concentratiedistributie. Er wordt een bemonstering gedurende 24 uur aanbevolen voor het meten van arseen-, cadmium- en nikkelconcentraties. De bemonstering moet gelijkmatig over de weekdagen en het jaar gespreid zijn. In deze studie werd de bemonstering gespreid over 2 periodes van min. 6 weken voor Cr_{totaal} en 3 periodes van 2 keer 6 weken en 1 keer 2 weken voor Cr(VI). De bemonsteringsduur was 23u om de filterwissels en koel bewaren van bemonsterde filters te vergemakkelijken.

De verdeling van de Cr(VI)-concentratie is sterk asymmetrisch (zie Sectie 7.3). D.w.z. dat de interpretatie van het gemiddelde niet eenvoudig is. Het gemiddelde wordt sterk beïnvloed door extremen (in dit geval piekconcentraties die weinig frequent voorkomen). Het gemiddelde wijkt hierdoor ook sterk af van de mediaanwaarde die minder gevoelig is voor piekwaardes. Op basis van de 77 meetdagen voor Cr(VI) werd een verdeling opgesteld die het tijdsaandeel cumulatief uitzet in functie van de Cr(VI)-concentratie (Figuur 37). Het verband is niet lineair. Het tijdaandeel waarop lage concentraties gemeten worden is relatief groter dan het tijdsaandeel waarop hoge concentraties gemeten worden. De gemiddelde Cr(VI)-concentratie van 0,81 ng/m³ tijdens de meetcampagne wordt 74% van de tijd niet overschreden.



Figuur 37: Cumulatieve distributie Cr(VI)-concentratie op GK11 op basis van 77 meetdagen.

Aangezien de metingen niet dagelijks gedurende een periode van een heel jaar werden uitgevoerd, dient er geëxtrapoleerd te worden om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten. Dit is geen eenvoudige oefening die bovendien niet exact geverifieerd kan worden aangezien de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie niet gekend is. In theorie zouden er verschillende methodes kunnen gebruikt worden om te extrapoleren naar een jaargemiddelde concentratie, b.v.:

- **Methode 1 (ExPol_1):** de gemiddelde Cr(VI)-concentratie van de meetcampagne (zomer, winter en eindejaar) gebruiken als schatter voor de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie;

- **Methode 2 (ExPol_2):** een inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI) op Cr_{totaal}-ratio maken en deze vermenigvuldigen met de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie te bepelen:

    - **Methode 2(a) (ExPol_2A):** de gemiddelde Cr(VI)-concentratie en de gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie van de meetcampagne gebruiken om de ratio te bepalen als de verhouding van de gemiddelde Cr(VI)-concentratie op de gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie. Vervolgens deze ratio vermenigvuldigen met de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie (op basis van jaardekkende dagelijkse metingen van de VMM) om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten;
    - **Methode 2(b) (Expol_2B):** de gemiddelde ratio bepalen als de gemiddelde van de dagratio's Cr(VI) op Cr_{totaal} die bepaald werden voor de meetdagen waarop simultane Cr_{totaal} en Cr(VI) metingen werden uitgevoerd. Vervolgens deze ratio vermenigvuldigen met de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie (op basis van jaardekkende dagelijkse metingen van de VMM) om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten;

- **Methode 3 (ExPol_3):** een inschatting maken van de daggemiddelde Cr(VI)-concentratie voor dagen waarop geen Cr(VI)-meting werd uitgevoerd. De tijdreeks van gemeten (tijdens meetcampagne) en gemodelleerde dagwaardes (buiten meetcampagne) Cr(VI) worden dan samengevoegd om een tijdreeks van Cr(VI)-concentraties te bekomen gedurende een gans jaar. Deze tijdreeks wordt uitgemiddeld om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie te bekomen.
  Om de inschatting van de daggemiddelde Cr(VI)-concentratie te maken op dagen waarop niet gemeten werd, zijn er verschillende modellen mogelijk:

    - **Model 3(a) (ExPol_3A):** een inschatting maken van de ratio Cr(VI)/Cr_{totaal} voor elke dag waarop geen Cr(VI)-meting uitgevoerd werd op basis van de Cr_{totaal}-concentratie. In deze methode wordt een ratio bepaald die varieert van dag tot dag in functie van de Cr_{totaal}-concentratie. De gemodelleerde dagratio wordt dan vermenigvuldigd met de daggemiddelde Cr_{totaal}-concentratie (gegevens VMM) om de daggemiddelde Cr(VI)-concentratie te berekenen op dagen waarvoor er geen meting beschikbaar is. Uitmiddeling van de gemodelleerde en gemeten Cr(VI)-concentratie over een jaar geeft een inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie.
    - **Model 3(b) (ExPol_3B):** gestratifieerde methode waarbij op basis van windrichting-afhankelijke Cr(VI)/Cr_{totaal} ratio, i.e. op basis van de heersende windcondities de ratio per dag wordt bepaald;
    - **Model 3(c) (ExPol_3C):** modelbenadering voor inschatting van de dagelijkse Cr(VI)-concentratie op basis van meteorologische variabelen, concentraties van andere polluenten, en emissiegegevens (dispersiemodellering);

- **Methode 4:** rekening houden met incidenten om de impact van incidenten op de jaargemiddelde concentratie te beoordelen.

Voor de extrapolatie naar een jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie wordt voor elk van de methodes een aantal veronderstellingen en vereenvoudigingen gemaakt. De Cr(VI)-concentratie op meetlocatie GK11 is een zeer complex en dynamisch gegeven. De berekende jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie blijft daarom een inschatting met een bepaalde onzekerheid van het werkelijk jaargemiddelde. De enige manier om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie exact te kennen is door Cr(VI)-metingen uit te voeren gedurende een heel jaar.

Methode 1, 2(a-b), 3(a) en 3(b) kunnen alle drie toegepast worden op basis van de meetgegevens van deze meetcampagne, al dan niet in combinatie met meetgegevens van de VMM van op GK11 of met meteorologische gegevens (windrichting). Bij methode 3(c) wordt de modellering van de Cr(VI)-concentratie op GK11 gemaakt op basis van een dispersieberekening (b.v. IFDM-model). Dit type model is veel complexer om te parametrizeren en wordt in deze studie niet verder behandeld. Methode 4 houdt rekening met incidenten om de impact van incidenten (dit zijn niet-voorziene uitzonderlijke proceswijzigingen met een hoge Cr(VI)-emissie) op de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie te beoordelen. Gedurende de meetcampagne hebben er zich geen incidenten voorgedaan. Er werd wel een vaststelling gedaan op 7/10/2015 waar een probleem ter hoogte van de KG vastgesteld werd met extra rookontwikkeling. Deze problemen werden niet als incident beoordeeld. De daggemiddelde Cr(VI)-concentratie op 7/10 is hoog, maar niet hoger dan op een aantal andere dagen wanneer er geen vaststelling werd gedaan. Op basis van de verzamelde dataset en het feit dat er zich geen incident heeft voorgedaan tijdens deze periode maakt dat Methode 4 niet kan uitgevoerd worden.

In de volgende paragrafen worden Methode 1 (ExPol_1), Methodes 2(a-b) (ExPol_2A en ExPol_2B) verder besproken. De gehanteerde methodieken worden beschreven, er wordt een overzicht gegeven van de aannames die worden gemaakt, het resultaat wordt gegeven (berekende jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie) en tenslotte wordt, indien mogelijk, een inschatting gemaakt van de onzekerheid op het eindresultaat. De onzekerheid op het eindresultaat die veroorzaakt wordt door potentiele omzettingsreacties (reductie en oxidatie) worden apart behandeld in Sectie 8.3. Voor al deze methodes werd de jaargemiddelde concentratie ingeschat voor de periode 1/03/2015 t/m 29/02/2016 omdat deze periode alle meetcampagnes omvat (de zomer en wintercampagne vallen niet in dezelfde kalenderjaren).

De resultaten van Methode 3 (ExPol_3A en ExPol_3B) worden niet weerhouden in dit rapport. Uit de analyse bleek dat het niet mogelijk was om de daggemiddelde ratio's Cr(VI)/Cr_{totaal} accuraat in te schatten. Zoals blijkt uit de analyses in sectie 7.3 en sectie 7.4 is er een grote spreiding op de dagratio's. Deze variabiliteit kan niet gemodelleerd worden op basis van de Cr_{totaal}-concentratie (zie Figuur 30), noch op basis van de windrichting (grote variabiliteit per windsegment, zie Figuur 34). Op basis van vergelijking van de gemodelleerde daggemiddelde Cr(VI)-concentratie op dagen waarvoor een Cr(VI)-meting beschikbaar is werden grote afwijkingen geconstateerd. Er werd besloten dat methodes ExPol_3A en ExPol_3B niet bruikbaar waren op basis van eenvoudige modellering.

Methode 4 werd eveneens niet weerhouden omdat er zich tijdens de meetcampagne geen incident heeft voorgedaan. Hierdoor kon de impact van incidenten op het eindresultaat niet geëvalueerd worden. Er werden wel vaststellingen gedaan (zie sectie 7.5) maar deze zijn niet van die aard en van die omvang dat ze als incidenten beoordeeld kunnen worden.

8.2. OVERZICHT EXTRAPOLATIEMETHODES

8.2.1. METHODE 1 (EXPOL_1)

In deze methode ExPol_1 wordt de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie ingeschat als de gemiddelde Cr(VI)-concentratie van de meetcampagne, m.a.w.

$$\widehat{Cr(VI)} = \overline{Cr(VI)_{vito}}$$

waarbij ($\overline{Cr(VI)_{vito}}$) de gemiddelde Cr(VI)-concentratie tijdens de meetcampagne (inclusief alle resultaten van de zomer-, winter- en eindejaarscampagne) voorstelt, en $\widehat{Cr(VI)}$ de inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie ter hoogte van meetpost GK11.

De veronderstelling die hierbij gemaakt wordt is dat de meetperiode representatief is voor een gans jaar, i.e. dat er over voldoende lange periode gemeten wordt om de dag-tot-dag variabiliteit van de Cr(VI)-concentratie over een gans jaar te kunnen karakteriseren.

Op basis van de analyses in sectie 7.2 wordt er besloten dat de meetperiode representatief is voor dezelfde periode in de afgelopen jaren voor wat betreft de meteorologie (impact van verschil in neerslaghoeveelheid wordt hierbij verwaarloosd). De productie tijdens de meetperiode (inclusief zomer-, winter- en eindejaarsmetingen) is iets lager (-5,1%) dan de daggemiddelde productie over de periode van een jaar. Een correctie voor het verschil in productie wordt niet uitgevoerd omdat het onduidelijk is hoe de verhoogde productie zich verhoudt tot de bijdrage aan Cr(VI) op meetpost GK11. De veronderstelling die gemaakt wordt bij toepassing van deze extrapolatiemethode is dus dat de metingen uitgevoerd zijn onder omstandigheden die representatief zijn voor een heel jaar, zowel naar meteorologie als naar productie.

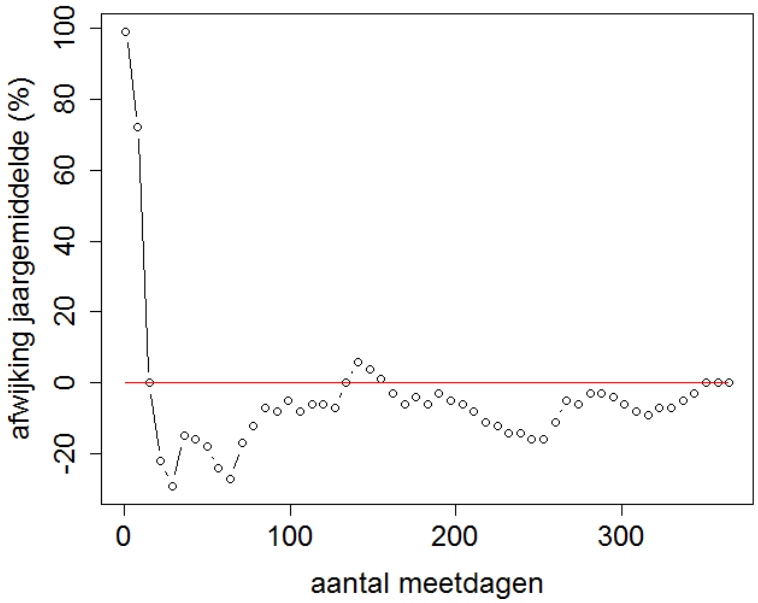
De jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie die met deze methode berekend wordt bedraagt 0,81 ng/m³.

Zoals eerder aangegeven is de veronderstelling hierbij dat de metingen representatief zijn voor een heel jaar, i.e. dat er effectief 0,81 ng Cr(VI)/m³ gemeten zou worden indien er dagelijks gedurende een heel jaar gemeten zou worden. Door slechts gedurende een deel van het jaar te meten (in dit geval 77 dagen i.p.v. 366) zorgt de extrapolatie voor een extra onzekerheid. De onzekerheid op de geschatte waarde via deze methode is kleiner naarmate de meetcampagne langer, en dus representatiever wordt. We ontbreken echter dagmetingen Cr(VI) van een heel jaar voor Cr(VI) om een inschatting van de onzekerheid te maken. Hierdoor is de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie ook niet exact gekend. Via de meetreeks van dagelijkse Cr_{totaal}-concentratiemetingen van de VMM kan een kwalitatieve inschatting gemaakt van de onzekerheid op de extrapolatie –zij het dan wel voor Crtotaal en niet voor Cr(VI). Er werd een simulatie-experiment uitgevoerd. Hiervoor werd de periode 1/03/2015 t/m 29/02/2016 opgedeeld in steeds langer wordende periodes van 1, 8, 15, 22,… 365 dagen (steeds 1 week langer). Elk van die periodes stelt een steeds langer durende monitoringsperiode voor met toenemende representativiteit. Voor elk van die meetperiodes werd de gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie berekend, en deze werd vergeleken met de (gemeten) jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie. De procentuele afwijking tussen de berekende en gemeten jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie wordt in Figuur 38 weergegeven.

De afwijking varieert sterk omdat de variabiliteit van de Cr_{totaal}-concentratie hoog is. De afwijking fluctueert niet rond 0%, maar onder 0% door een trend in de meetreeks. De afwijking convergeert pas helemaal op het einde (bij meetperiode van 351 dagen) naar 0% door de aanwezigheid van een

stijgende trend op het einde van de meetreeks. In de plot van de afwijking zijn enkele “lucky shots” (b.v. na 15 dagen) waarbij de afwijking op basis van een korte meetperiode toevallig zeer accuraat is.

In dit geval kan gesteld worden dat op basis van een meetcampagne van 77 dagen of langer de afwijking t.o.v. het berekende jaargemiddelde maximaal rond de -17% tot +6% ligt van de werkelijke waarde. Wanneer dezelfde oefening wordt herhaald voor de laatste drie jaar (maart 2015 – februari 2016 (2015), maart 2014 – februari 2015 (2014), maart 2013 – februari 2014 (2013)) dan ligt de afwijking tussen de -17% tot +6% (2015), -6% en +46% (2014) en -35 en 0% (2013). De afwijkingen variëren zeer sterk, met extremen tussen -35% en +45%. Dit wil zeggen dat de inschatting van de jaargemiddelde concentratie die gemaakt wordt op basis van een meetcampagne van 77 dagen in dit geval een onderschatting kan zijn met 35% ofwel een overschatting tot 45%. Er wordt besloten dat de onzekerheid op de extrapolatie groot kan zijn.



Figuur 38: Afwijking van het berekende t.o.v. gemeten jaargemiddelde Cr_{totaal} voor langer wordende meetperiodes (uitgedrukt in aantal meetdagen).

De inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie is gebaseerd op 77 meetdagen. Ook in het verleden werd nog nooit een meetreeks Cr(VI) opgebouwd van dagelijkse metingen gedurende een jaar. Een soortgelijke oefening voor Cr(VI) als voor Cr_{totaal} is dus niet uitvoerbaar. De onzekerheid op de extrapolatie kan dus niet exact bepaald worden. Op basis van de meetreeksen kan worden vastgesteld dat de dag-tot-dag variabiliteit van Cr(VI) vergelijkbaar is aan de variabiliteit van Cr_{totaal} (Figuur 25) en dat de onzekerheid op de extrapolatie zich daarom waarschijnlijk in dezelfde grootte-orde situeert.

In de situatie waarbij de geëxtrapoleerde Cr(VI)-concentratie zich relatief dicht bij de toetsingswaarde bevindt wordt de onzekerheid op deze extrapolatiemethode als onaanvaardbaar hoog beoordeeld. Als we veronderstellen dat de maximale afwijking op de geschatte jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie ±40% bedraagt (inschatting op basis van resultaten Cr_{totaal}, indicatief verondersteld voor Cr(VI)), dan bevindt de reële jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie zich (met een bepaalde confidentie) in het interval tussen 0,48 en 1,13 ng/m³. De bovengrens van dit

interval ligt ruim boven de toetsingswaarde. De ondergrens van dit interval ligt lager dan de toetsingswaarde, en benadert de toetsingswaarde.

8.2.2. METHODE 2(A) (EXPOL_2A)

Voor methode 2(A) wordt op basis van de meetcampagne de gemiddelde Cr_{totaal} (voorgesteld als $\overline{Cr(tot)_{vito}}$) en de gemiddelde Cr(VI) ($\overline{Cr(VI)_{vito}}$) concentratie bepaald op dagen waarvoor simultane metingen beschikbaar zijn (70 dagen). De jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie wordt berekend door de ratio van $\overline{Cr(VI)_{vito}}$ en $\overline{Cr(tot)_{vito}}$ te vermenigvuldigen met de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie, die bepaald wordt op basis van de dagelijkse VMM metingen op meetpost GK11 in de E. Fabrylaan (Eq.(7)):

$$\widehat{Cr(VI)} = \frac{\overline{Cr(VI)_{vito}}}{\overline{Cr(tot)_{vito}}} \times \overline{Cr(tot)_{vmm}}$$

waarbij $\overline{Cr(tot)_{vmm}}$ de jaargemiddelde concentratie is van Cr_{totaal} op basis van dagelijkse metingen op maatlocatie GK11, en $\widehat{Cr(VI)}$ de berekende jaargemiddelde Cr(VI) concentratie ter hoogte van meetpost GK11.

Deze manier van extrapoleren veronderstelt een constante gemiddelde Cr(VI) op gemiddelde Cr_{totaal} ratio op jaarbasis. Aangezien de bemonstering gedurende een deel van het jaar uitgevoerd werd, wordt de veronderstelling gemaakt dat de ratio die bepaald wordt op basis van de meetperiode representatief is voor een heel jaar.

Resultaten geven aan dat de ratio sterk verschilt van dag tot dag (voornamelijk tussen 0 en 7%). De verdeling is bovendien sterk asymmetrisch. De meetperiode moet lang genoeg zijn om de verdeling van de Cr(VI)-concentratie te kunnen karakteriseren. Zeker omdat de verdeling sterk asymmetrisch is waardoor de gemiddelde Cr(VI) sterk beïnvloed wordt door een beperkt aantal piekconcentraties.

Om de aanname van representativiteit van de ratio (in de mate van het mogelijke) te verifiëren, worden meetreeksen van de Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentratie opgesplitst in zomer en winter en wordt de ratio bepaald voor beide periodes afzonderlijk (kruisvalidatie). De gemiddelde concentraties Cr_{totaal} en Cr(VI) verschillen tussen beide periodes en de ratio verschilt 0,6% (2,58% vs. 3,18%).

	zomer	**winter**	**zomer + winter (*)**
Cr(VI)	0,81	0,98	0,89
Cr_{totaal}	31,54	30,70	31,16
Ratio gemiddelde Cr(VI) op gemiddelde Cr_{totaal}	2,58%	3,18%	2,85%

(*) enkel dagen met simultane Cr_{totaal} en Cr(VI)-meting (vandaar verschil met Tabel 23 en methode Expol1).

Als de ratio die bepaald werd op basis van de zomermetingen (2,58%) gebruikt wordt om de Cr(VI)-concentratie te voorspellen in de winterperiode (door de Cr_{totaal}-concentratie van de winter te vermenigvuldigen met de zomerratio) dan is de geschatte Cr(VI)-concentratie in de winter gelijk aan 0,87 ng/m³. Dit is 11% lager dan de gemeten Cr(VI)-concentratie in de winterperiode. Omgekeerd wordt de Cr(VI)-concentratie geschat op 1,00 ng/m³. Dit is 23% hoger dan de gemeten Cr(VI)-concentratie in de zomerperiode. Op basis van deze analyse wordt besloten dat deze extrapolatiemethode kan leiden tot een aanzienlijke over- of onderschatting van de werkelijkheid.

Inherent aan de techniek van kruisvalidatie is dat het aantal metingen (sampels) gereduceerd wordt, i.e. enkel zomergegevens (38) worden gebruikt om wintergegevens (32) in te schatten en vice versa. Dit wijkt af van de opzet van ExPol_2A waar 70 metingen gebruikt worden om een inschatting te maken op jaarbasis. De fout van deze methode op jaarbasis is niet kwantitatief te beoordelen omdat hiervoor een meetreeks van een heel jaar zou moeten opgebouwd worden. Het zou kunnen dat de ratio die ingeschat wordt op basis van zomer en wintermetingen samen wel een goede inschatting is van de jaargemiddelde ratio, maar dit kan niet kwantitatief beoordeeld worden maar enkel verondersteld worden.

Gegeven dat:

- De gemiddelde ratio op jaarbasis niet gekend is, maar wordt ingeschat op basis van een meetcampagne gedurende een deel van het jaar;
- De veronderstelling dat de ingeschatte ratio op basis van een meetcampagne gedurende een deel van het jaar dezelfde zou zijn als de gemiddelde ratio op jaarbasis niet kan geverifieerd worden;
- Er op de ratio's van zomer en wintercampagnes significante verschillen zitten;
- Afwijkingen op de ratio lineair worden vertaald in het resultaat van de extrapolatie;
- Er onzekerheid is op de Cr_{totaal}-metingen die verder uitgeklaard moet worden (zie sectie 5.2)

is het op dit moment niet aangewezen om deze methode te gebruiken voor extrapolatie.

Ondanks het feit dat extrapolatie met deze methode als onvoldoende onderbouwd wordt beoordeeld, wordt in de volgende paragraaf de berekening uitgevoerd. Op basis van voorgaande is het duidelijk dat deze berekening eerder illustratief is.

De $\overline{Cr(VI)_{vito}}$ bedraagt 0,89 ng/m³ en de $\overline{Cr(tot)_{vito}}$ bedraagt 31,16 ng/m³. De ratio van de gemiddelde Cr(VI) concentratie op de gemiddelde Cr_{totaal} concentratie bedraagt 2,85 % tijdens de meetcampagne.

De jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie ($\overline{Cr(tot)_{vmm}}$) op basis van de gegevens van de VMM is 76,6 ng/m³ (voor periode 1/03/2015 t/m 29/02/2016). Uit de vergelijking van de resultaten van de VITO en de VMM blijkt dat de VITO metingen 0,6 keer lager zijn (of VMM is 1,67 keer hoger dan VITO, zie 5.2). Met herschaling naar VITO resultaten is de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie 46 ng/m³. De geschatte jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie bedraagt 1,13 ng/m³.

8.2.3. METHODE 2(B) (EXPOL_2B)

Op basis van de meetcampagne kan voor 70 dagen de daggemiddelde ratio bepaald worden. Op basis van deze 70 dagratio's kan de gemiddelde ratio berekend worden. De gemiddelde ratio is 1,75% (zie Tabel 27). De jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie kan worden berekend door de gemiddelde dagratio te vermenigvuldigen met de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie, die bepaald wordt op basis van de dagelijkse VMM metingen op meetpost GK11 in de E. Fabrylaan (Eq.(7)):

$$\widehat{Cr(VI)} = \text{gemiddelde ratio} \times \overline{Cr(tot)_{vmm}}$$

Waarbij de gemiddelde ratio het gemiddelde is van alle dagratio's die op basis van de zomer en wintermeetcampagne bepaald kon worden, $\overline{Cr(tot)_{vmm}}$ de jaargemiddelde concentratie is van Cr_{totaal} op basis van dagelijkse metingen op maatlocatie GK11, en $\widehat{Cr(VI)}$ de berekende jaargemiddelde Cr(VI) concentratie ter hoogte van meetpost GK11.

Aangezien de bemonstering gedurende een deel van het jaar uitgevoerd werd, wordt de veronderstelling gemaakt dat de gemiddelde ratio die bepaald wordt op basis van de meetperiode representatief is voor een heel jaar. Om de aanname van representativiteit (in de mate van het mogelijke) te verifiëren, worden meetreeksen van de Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentratie opgesplitst in zomer en winter en wordt de ratio bepaald voor beide periodes afzonderlijk (zie ook ExPol_2A voor soortgelijke analyse). De gemiddelde concentraties Cr_{totaal} en Cr(VI) verschillen tussen beide periodes en de gemiddelde ratio verschilt eveneens (1,30% versus 2,13%). Er is ook een groot verschil tussen de ratio die bepaald wordt op basis van gemiddelde concentraties (zie Expol_2A) en het gemiddelde van de dagratio's die gehanteerd worden in deze methode Expol_2B.

	zomer	**winter**	**zomer + winter (*)**
Cr(VI)	0,81	0,98	0,89
Cr_{totaal}	31,54	30,70	31,16
Gemiddelde van de dagratio's	2,13%	1,30%	1,75%

(*) enkel dagen met simultane Cr_{totaal} en Cr(VI)-meting.

Als de gemiddelde ratio die bepaald werd op basis van de dagelijkse zomermetingen (2,13%) zou gebruikt worden om de Cr(VI)-concentratie te voorspellen in de winterperiode (door de Cr_{totaal}-concentratie van de winter te vermenigvuldigen met de gemiddelde dagratio van de zomerperiode) dan is de geschatte Cr(VI)-concentratie in de winter gelijk aan 0,65 ng/m³. Dit is 27% lager dan de gemeten Cr(VI)-concentratie in de winterperiode (0,65 ng/m³ geschat i.p.v. 0,98 ng/m³ gemeten). Omgekeerd zou de Cr(VI)-concentratie in de zomerperiode geschat worden op 0,41 ng/m³ (berekend door de Cr_{totaal}-concentratie van de zomer te vermenigvuldigen met de gemiddelde dagratio van de winterperiode). Dit is 49% lager dan de gemeten Cr(VI)-concentratie in de zomerperiode(0,41 ng/m³ geschat i.p.v. 0,81 ng/m³ gemeten). Op basis van deze analyse wordt besloten dat deze extrapolatiemethode kan leiden tot een grote afwijking tussen de berekende en werkelijke jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie.

Analoog aan de discussie van ExPol_2A geldt voor deze methode dat

- De gemiddelde ratio op jaarbasis niet gekend is, maar wordt ingeschat als de gemiddelde dagratio op basis van een meetcampagne gedurende een deel van het jaar;
- De veronderstelling dat de ingeschatte ratio op basis van een meetcampagne gedurende een deel van het jaar dezelfde zou zijn als de gemiddelde ratio op jaarbasis niet kan geverifieerd worden;
- Er op de gemiddelde ratio's van zomer en wintercampagnes significante verschillen zitten, wat leidt tot significante afwijking op de geëxtrapoleerde waardes;
- Afwijkingen op de ratio lineair worden vertaald in het resultaat van de extrapolatie;
- Er onzekerheid is op de Cr_{totaal}-metingen die verder uitgeklaard moet worden (zie sectie 5.2)

is het op dit moment niet aangewezen om deze methode te gebruiken voor extrapolatie.

Ter illustratie wordt de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie berekend volgens methode ExPol_2B. De gemiddelde dagratio tijdens de meetcampagne is gelijk aan 1,75%. De herschaalde jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie is 46 ng/m³.De geschatte jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie op basis van Methode ExPOL_2B is 0,81 ng/m³.

8.2.4. SAMENVATTING

Op basis van bovenstaande analyses wordt duidelijk dat de methode van extrapolatie een significant effect heeft op het eindresultaat. Elk van de voorgestelde methodes maakt een aantal veronderstellingen waarvan het effect op het eindresultaat niet exact gekwantificeerd kan worden aangezien de reële jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie niet gekend is. Uit de analyses komt bovendien naar voor dat de onzekerheid op de geëxtrapoleerde waarde dusdanig groot is dat een formele aftoetsing van deze waarde niet voldoende onderbouwd is.

Voor extrapolatiemethode 1 (Expol_1) dient over een “voldoende lange” periode gemeten te worden. In deze studie werden twee periodes van 6 weken geselecteerd om dit te doen, aangevuld met 7 metingen tijdens de eindejaarsperiode. Op basis van representativiteitsonderzoek werd nagegaan of de meteorologische omstandigheden (voornamelijk windrichting) en productie (als proxy voor emissies en bronactiviteit) van Aperam representatief zijn voor de periode van een gans jaar. De meteorologie en productie werden als representatief geëvalueerd, hoewel de neerslaghoeveelheid tijdens de metingen veel lager was in vergelijking met de dagen waarop niet gemeten werd, en de productie iets lager was (-5,1%). De inschatting van 0,81 ng Cr(VI)/m³ wordt als best mogelijke inschatting beoordeeld op basis van de beschikbare gegevens, maar het is zo dat dit eindresultaat niet gevalideerd kan worden op basis van de beschikbare metingen en dat de onzekerheid op de extrapolatie op jaarbasis hoog is.

Alle extrapolatiemethodes die gebruik maken van een inschatting van de Cr(VI) op Cr_{totaal}-ratio en de gemeten Cr_{totaal}-concentratie, inclusief de extrapolatiemethode die voorgesteld wordt in de Bijzonder Voorwaarden rond Cr(VI) (d.i. ExPol_2A), hebben een grote onzekerheid. Met name de inschatting van de ratio Cr(VI) op Cr_{totaal} is problematisch, en de Cr_{totaal} metingen moeten verder gevalideerd worden. Er werd getracht om een inschatting te maken van een constante jaargemiddelde ratio (ExPol_2A en ExPol_2B), waarbij de performantie onderzocht wordt door kruisvalidatie. Voor beide methodes werden significante afwijkingen geconstateerd. De onzekerheid betreffende de Cr_{totaal}-metingen hebben betrekking op de berekende ratio en de jaargemiddelde Cr_{totaal}-concentratie. Ten slotte is een vergelijking met de werkelijke jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie niet mogelijk waardoor de methode niet ten gronde kon beoordeeld worden. Die beoordeling is essentieel gegeven de veronderstellingen die gemaakt worden en de grote onzekerheid op het geëxtrapoleerde resultaat. Er zou kunnen gedacht worden in de richting van een jaardekkende Cr(VI)-meetcampagne om de extrapolatiemethodes op een onderbouwde manier af te toetsen aan een reëel gemeten jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie alvorens het extrapolatiemodel in te zetten voor extrapolatie op basis van meetcampagnes die een deel van het jaar omvatten.

Dezelfde conclusies houdt stand voor de andere extrapolatiemethodes (ExPol_3A en ExPol_3B) waar getracht werd om de dagratio te modelleren op basis van beschikbare gegevens. Dit was niet mogelijk, resultaten van deze oefening werden niet weerhouden in het rapport.

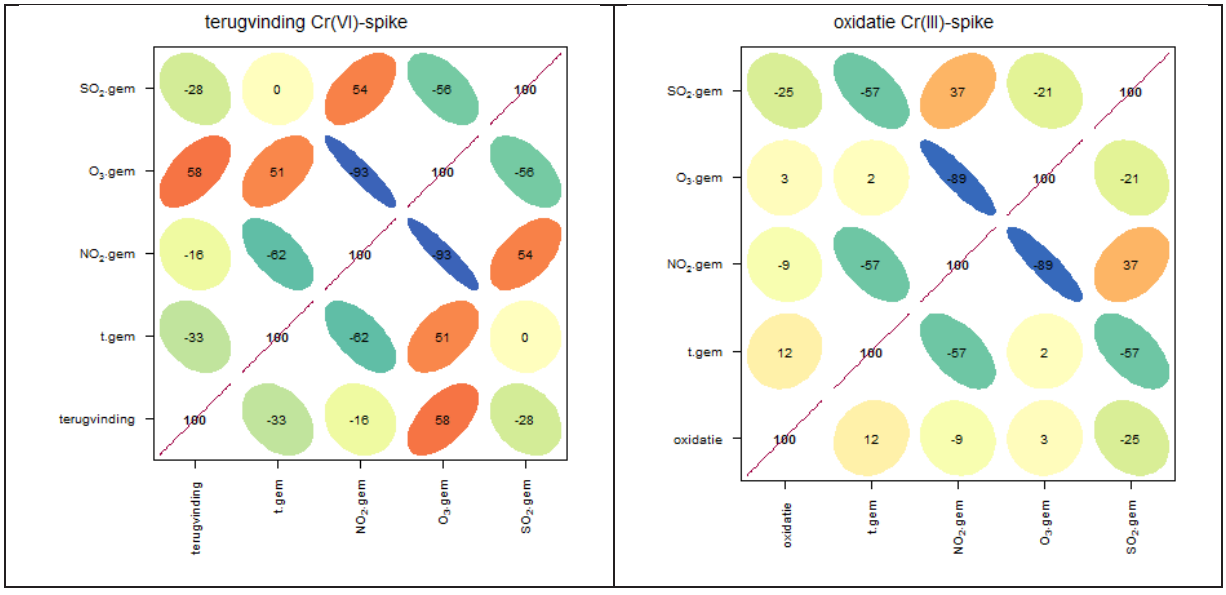
8.3. OMZETTINGSREACTIES

Zoals aangegeven in Secties 4.2.2, 4.2.3 en 5.1.4 vinden er waarschijnlijk omzettingsreacties plaats tijdens de bemonstering en/of analyse. Hiervoor kan in theorie gecorrigeerd worden, waarbij de reële Cr(VI)-concentratie dan wordt bepaald door de gemeten Cr(VI) concentratie te corrigeren voor oxidatie en reducties (Eq.(3)).

Op basis van terugvindingsexperimenten m.b.v. toevoegingen van spikes werd een grote variabiliteit in de terugvinding waargenomen tussen verschillende dagen (zie Tabel 12 en Tabel 13) voor Cr(VI). De percentages Cr(VI) dat gereduceerd werd varieerde tussen de 18 en 81%. Voor oxidatie van Cr(III) naar Cr(VI) werden percentages tussen 0,41 en 1,84% gevonden.

In een simulatiestudie uitgevoerd door Seigneur en Constantinou (1995) werd aangetoond dat onder atmosferische condities de reductie van Cr(VI) belangrijker is dan de oxidatie van Cr(III). De redox-reacties worden beïnvloed door de aanwezigheid van reducerende en oxiderende componenten in de lucht. Schattingen van de halveringstijd van Cr(VI) reductie liggen tussen 16u en 4,8 dagen (Grohse et al., 1988, zie Guertin et al.).

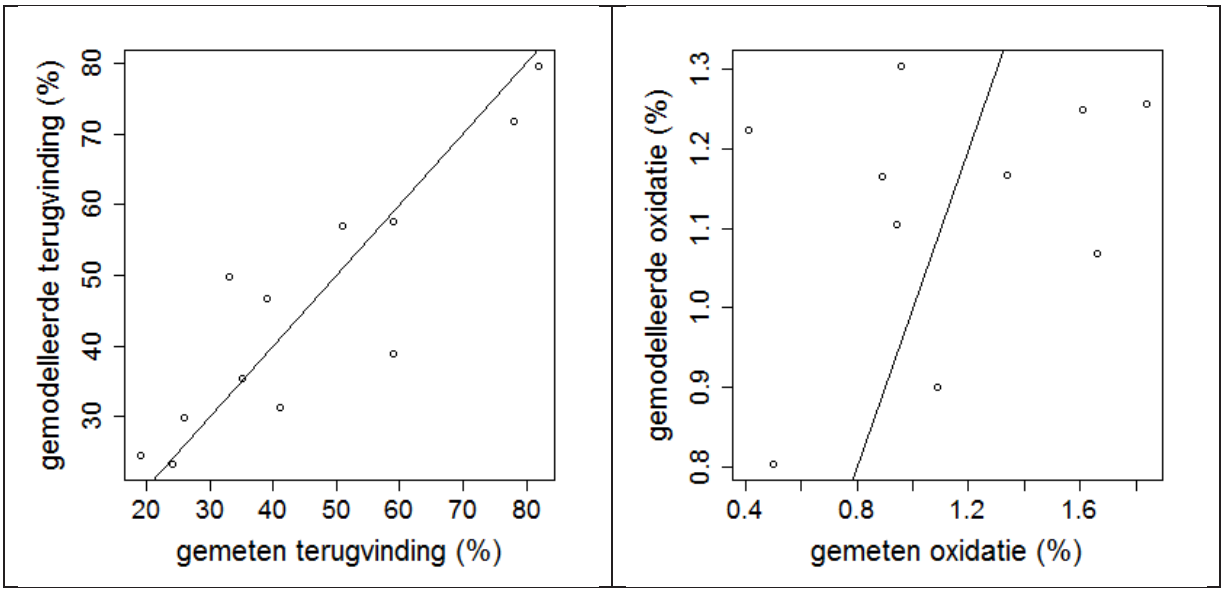
Er werd nagegaan of er een verband is tussen reductie van Cr(VI) en temperatuur of de aanwezigheid van andere polluenten (Figuur 39). Dezelfde oefening werd herhaald voor de oxidatie van Cr(III). Hiervoor werden hoge-resolutie gegevens van de VMM van de NO_2 en SO_2 concentraties opgemeten op station 40GK09 (Sluis Langerlo) en van de O_3-concentratie van station 42N045 (Hasselt). Voor al deze parameters werd de gemiddelde concentratie bepaald voor dezelfde periode als de bemonsteringsperiode van de gespikete filters. De NO-concentratiemetingen van op 40GK09 zijn maar beschikbaar tot 9/10/2015 en werden niet meegenomen in de analyse.



Figuur 39: Plots van de correlatie-matrix van de verschillende parameters (gemiddelde temperatuur, gemiddelde NO2, SO2 en O3)-concentratie voor terugvinding van de Cr(VI)-spike (links) en oxidatie van de Cr(III)-spike (rechts). De vorm, kleur en correlatie-waarde (100 x pearson-correlatie) in de cirkels/ellipsen geven een indicatie van de correlatie.

De correlatie tussen temperatuur en terugvinding/oxidatie is laag. Voor de andere parameters zijn de correlaties ook laag. De hoogste correlatie wordt waargenomen tussen de gemiddelde O_3-concentratie en terugvinding (r = 0.58), bij hogere ozon-concentratie is de terugvinding hoger.

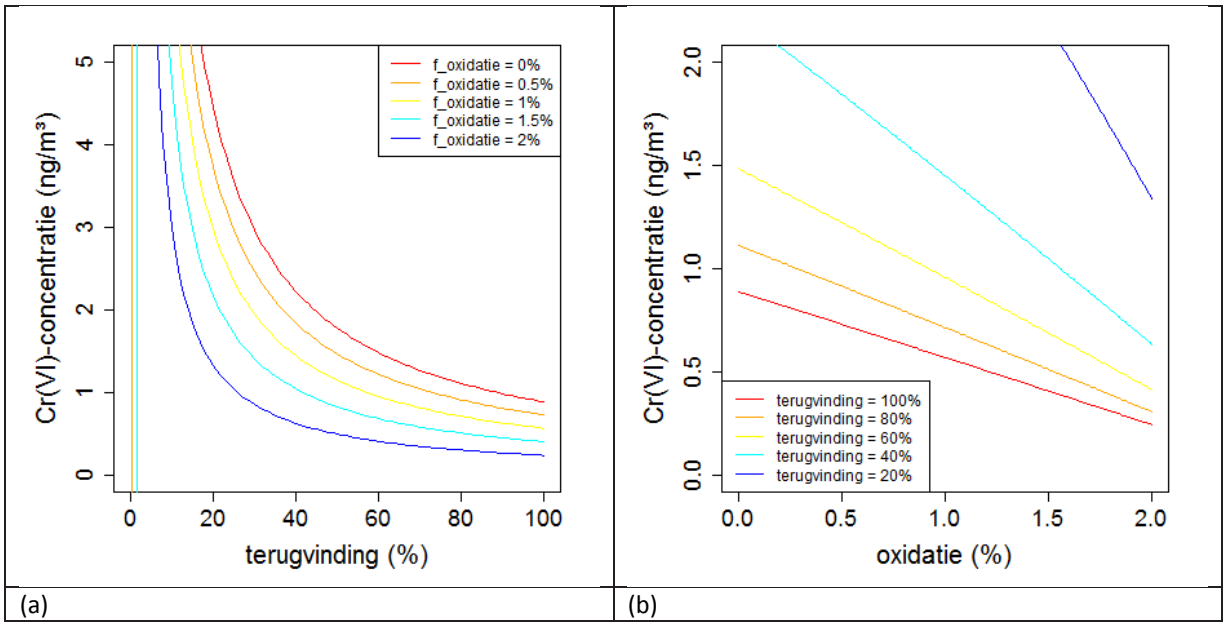
Een lineair model op basis van de opgegeven parameters beschrijft 79% van de variatie van de terugvinding (*n* = 12 (4 dagen met ontbrekende O_3 data) en 11% van de variatie in oxidatie (*n* = 10 (3 dagen met ontbrekende O_3 data)).



Figuur 40: scatterplots van de geobserveerde en gemodelleerde terugvinding (links, $R^2 = 0.79$) en oxidatie (rechts, $R^2 = 0.11$).

Op basis van bovenstaande correlatie-analyse kan besloten worden dat het niet mogelijk is om de reductie- en oxidatiepercentages accuraat te modelleren op dagbasis (vnl. omwille van te grote afwijking van de gemodelleerde oxidatie factor), waardoor toepassing van Eq.(3) op dagbasis niet mogelijk is (i.e. op dagen waarvoor simultane meting van Cr(VI) en Cr_{totaal} beschikbaar).

Om een beter inzicht te krijgen in het effect van Eq.(3) op de Cr(VI)-concentratie wordt Eq.(3) toegepast bij een gemiddelde Cr(VI)-concentratie van 0,81 ng/m³ en een gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie van 32,5 ng/m³ (de gemiddeldes van de meetcampagne). In Figuur 41(a) wordt bij verschillende oxidatiepercentages de terugvinding gevarieerd tussen 0 en 100%. De gemiddelde Cr(VI)-concentratie van de meetcampagne wordt teruggevonden bij 100% terugvinding en 0% oxidatie. Er is geen lineair verband tussen terugvinding en berekende reële Cr(VI)-concentratie. Er is wel een lineair verband tussen oxidatie en berekende reële Cr(VI)-concentratie. Op basis van deze grafieken is het duidelijk dat de waarde die gebruikt wordt als terugvindingspercentage en oxidatiepercentage een grote impact kan hebben op de berekende reële Cr(VI)-concentratie.



Figuur 41: Berekende reële Cr(VI)-concentratie in functie van verschillende terugvindingspercentages (links) en oxidatiepercentages (rechts).

Het kwaliteitscontroleprogramma dat in deze campagne werd uitgevoerd a.d.h.v. spikes, geeft een indicatie van de "gemiddelde" omzetting bij toevoegen van een gekende hoeveelheid spike:

- $f_{reductie}$: gemiddelde procentuele terugvinding van Cr(VI) spike tijdens deze meetcampagne 47 %;
- $f_{oxidatie}$: gemiddelde procentuele oxidatie van Cr(III) spike tijdens meetcampagne bedroeg in deze studie 1,14 %.

Wanneer Eq.(3) wordt toegepast op de daggemiddelde Cr(VI) metingen (blanco gecorrigeerde waardes, voor metingen beneden de rapporteergrens wordt de indicatieve waarde gebruikt) dan is de gemiddelde Cr(VI)-concentratie tijdens de meetcampagne 0,99 ng/m³.

De inschatting van de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie met methode 1 (Expol_1) geeft volgende resultaten:

	ExPol_1
Jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie met omzettingen(*)	0,99 ng/m³
Jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie zonder omzettingen	0,81 ng/m³
(*) volgens Eq.(3) met gemiddelde $f_{reductie}$ (47%) en $f_{oxidatie}$ (1,14%) toegepast op dagwaardes	

Wanneer oxidatie en reductie in rekening wordt gebracht a.h.v. gemiddelde factoren (individuele spreiding wordt niet in rekening gebracht en kan niet gemodelleerd worden a.h.v. beschikbare parameters) ligt de Cr(VI)-concentratie 22% hoger.

Gegeven het belangrijk effect dat omzetting reacties (en de bepaalde oxidatie- en reductiefactoren) hebben op het eindresultaat (zie Figuur 25) en de spreiding op de terugvinding en oxidatie die geconstateerd werd op basis van het kwaliteitsprogramma moet de bekomen waarde met de nodige voorzichtigheid geïnterpreteerd worden.

HOOFDSTUK 9. BESLUIT

In het kader van het vernieuwen en veranderen van de bestaande milieuvergunning klasse 1 van Aperam Genk, zijn enkele bijzondere voorwaarden opgelegd rond Cr(VI). Bij één van deze voorwaarden wordt gesteld dat de exploitant een monitoring van Cr(VI) op PM_{10} stof uitvoert gedurende drie maanden, waarbij het percentage Cr(VI) op totaal Cr (Cr_{totaal}) wordt bepaald. Deze verhouding dient vervolgens toegepast te worden op het jaargemiddelde van de Cr_{totaal} meetwaarden voor een aftoetsing aan een gezondheidskundige richtwaarde van Cr(VI) in PM_{10} (jaargemiddelde gezondheidskundige richtwaarde van 0,5 ng/m³).

In het verleden werden een aantal studies uitgevoerd om de Cr(VI)-concentratie ter hoogte van de meetpost GK11 aan de E. Fabrylaan te monitoren. In oktober-december 2010 werd een Cr(VI)-concentratie van 5,20 ng Cr(VI)/m³ gemeten zonder spike correctie, en 6.93 ng Cr(VI)/m³ met spike correctie. In oktober-december 2011 werd een Cr(VI) concentratie van 3.1 ng/m³ gemeten en in mei-juni 2012 werd een Cr(VI)-concentratie van 0,99 ng/m³ gemeten.

Op basis van deze twee 6-weekse Cr(VI) en Cr_{totaal} monitoringcampagnes, aangevuld met een Cr(VI)-monitoringscampagne van 7 dagen tijdens de eindejaarsperiode, uitgevoerd aan de E. Fabrylaan te Genk wordt – voor deze periode - een gemiddelde Cr(VI)-gehalte van 0,81 ng Cr(VI)/m³ gemeten.

Volgende performantiekarakteristieken van de monitoringsmethode kunnen worden afgeleid uit de kwaliteitscontroles:

- De gemiddelde laboratorium- en veldblanco bedraagt 0,008 ng Cr(VI)/m³ (N = 22, range 0 – 0,106 ng Cr(VI)/m³) welke een maximale bijdrage van 0,076 ng Cr(VI)/m³ als gevolg van potentiële contaminatie (gemiddelde blanco + 3 * standaard afwijking).
- De geaddeerde Cr(VI) spike op niet bemonsterde controlefilters werd met een gemiddelde recovery van 89 % teruggevonden, op bemonsterde filters bedroeg de gemiddelde terugvinding 47 %.
- De oxidatie van de geaddeerdeCr(III) spike op niet bemonsterde controlefilters bedroeg gemiddeld 0,45 %, op bemonsterde filters bedroeg de procentuele oxidatie gemiddeld 1,1%.

Om een beter inzicht te verwerven in de dynamiek van de gemeten Cr-concentraties, werd een exploratieve analyse van de bekomen meetresultaten uitgevoerd in functie van de windrichting, de activiteiten van Aperam en in functie van de variabiliteit van de Cr(VI)/Crtotaal ratio's. Er is een duidelijk patroon in de Cr-concentratie op GK11 in functie van de windrichting. Verhoogde concentraties worden waargenomen bij wind uit ZW-W wanneer de meetpost zich windafwaarts van Aperam bevindt. De verhoging is echter niet systematisch, er komen ook dagen voor waarbij de Cr_{totaal} en Cr(VI)-concentratie zeer laag (onder rapporteergrens) is. De link tussen de gemeten Cr-concentratie op GK11 en vaststellingen op het terrein van Aperam is niet eenduidig omdat er soms verhoogde concentraties gemeten worden op GK11 zonder dat er op het terrein een vaststelling wordt gedaan.

Er werden verschillende methodes geëvalueerd om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten. De extrapolatiemethode waarbij de jaargemiddelde Cr(VI)-concentatie wordt gelijk

gesteld aan de gemiddelde gemeten Cr(VI)-concentratie leidt tot een eindresultaat met grote onzekerheid (zie sectie 8.2.1) in vergelijking met het aftoetsen op basis van reëel gemeten Cr(VI)-concentraties. Andere extrapolatiemethodes die gebruik maken van een inschatting van de Cr(VI) op Cr_{totaal}-ratio en de gemeten Cr_{totaal}-concentratie, inclusief de extrapolatiemethode die voorgesteld wordt in de Bijzonder Voorwaarden rond Cr(VI) (d.i. ExPol_2A) hebben een grote onzekerheid, deels te wijten aan de variabiliteit in de dagelijkse Cr(VI)/Crtotaal ratio's en de onzekerheid waarmee een gemiddelde ratio op jaarbasis bepaald wordt en deels aan de onzekerheid op de Cr_{totaal}-metingen (zie secties 8.2.2 en 8.2.3, en sectie 5.2). Bijkomend onderzoek is lopende om de oorzaak van dit verschil de Cr_{totaal}-metingen te traceren (§ 3.4 en 5.2). Hiervoor werden filters uitgewisseld tussen VMM en VITO voor bijkomende analyse met zowel EDXRF als ICP-AES. De stelling dat de onzekerheid op de jaargemiddelde ratio groot is, is voornamelijk gebaseerd op de vaststelling dat de ratio Cr(VI)/ Cr_{totaal} sterk fluctueert (zie sectie 7.3) en er noch een eenduidige correlatie is met het Cr_{totaal} gehalte, noch met de gemiddelde windrichting. Meer geavanceerde (dispersie)modellering waarbij de bronkarakteristieken, topografie en atmosferische condities in rekening worden gebracht kunnen mogelijks wel gebruikt worden om de jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie in te schatten. Toepassing van dergelijke geavanceerde modellen viel buiten de scope van deze studie.

Op basis van dit onderzoek kan gesteld worden dat de onzekerheid op de geëxtrapoleerde jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie te groot is (in vergelijking met reëel gemeten Cr(VI)-concentraties) om een formele aftoetsing te verantwoorden.

LITERATUURLIJST

1. K. Tirez, W. Brusten, A. Cluyts, N. Bleux, P. Berghmans, Bepaling van Cr(VI) in omgevingslucht, 2009/MIM/R/79, studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij
2. K. Tirez, N. Bleux, P. Berghmans, C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Poelmans, K. Duyssens, J. Van Laer, Monitoring van het Cr(VI) en totaal Cr gehalte in omgevingslucht op 2 meetstations te Genk-Zuid, 2011/MANT/R/28, studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij
3. Kristof Tirez, Nico Bleux, Patrick Berghmans, Chris Vanhoof, Annick Cluyts, Ellen Poelmans, Karlien Duyssens, Jo Van Laer, Monitoring van het Cr(VI) en totaal Cr gehalte in de omgevingslucht in Hoboken en Beerse in 2012, Studie uitgevoerd in opdracht van: Vlaamse Milieumaatschappij, maart 2013.
4. SOP CARB 039, Standard Operating Procedure for the analysis of hexavalent chromium at ambient atmospheric levels by Ion Chromatography, 1993 (revision 2002, 2006), California Environmental Protection Agency, California Air Reources Board.
5. K. Tirez, G. Silversmit, N. Bleux, E. Adriaenssens, E. Roekens, K. Servaes, C. Vanhoof, L. Vincze, and P. Berghmans, Determination of hexavalent chromium in ambient air : a story of method induced Cr(III) oxidation, Atmospheric Environment, 2011, 45, 5332-5341.
6. ASTM D7614 - 12 Standard Test Method for Determination of Total Suspended Particulate (TSP) Hexavalent Chromium in Ambient Air Analyzed by Ion Chromatography (IC) and Spectrophotometric Measurements
7. J. Swift, ERG, Method Development Studies for Hexavalent Chromium in Ambient Air Samples, http://www.epa.gov/ttnamti1/files/2012conference/3BSwift.pdf
8. Lihui Huang, Zhihua (Tina) Fan, Chang Ho Yu, Philip K. Hopke, Paul J. Lioy, Brian Buckley, Lin Lin, and Yingjun Ma, Inter-conversion of Chromium Species During Air Sampling: Effects of O3, NO2, SO2, Particle Matrices, Temperature and Humidity, Environmental Science & Technology Just Accepted Manuscript (2013)
9. Meng, Q., Fan, Z., Buckley, B., Lin, L., Huang, L., et al. 2011. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS. Atmospheric Environment 45, 2021-2027.
10. C. Vanhoof, H. Chen, P. Berghmans, V. Corthouts, N. De Brucker and K. Tirez, A risk assessment study of heavy metals in ambient air by WD-XRF spectrometry using aerosol-generated filter standards, X-Ray Spectrometry, 2003, 32, 129-138.
11. C. Vanhoof, V. Corthouts and N. De Brucker, An improved aerosol generation system for the preparation of XRF calibration filters, Advances in X-Ray Analysis, 2000, 43, 449-455.
12. Guertin, J., Jacobs, J.A., Avakian, C.P. (Eds.), Chromium(VI) Handbook. CRC Press.

BIJLAGEN

Overzicht Bijlagen:

Bijlage A: Crtotaal in PM10 fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk).

Bijlage B: Cr(VI) in PM10 fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk). Meetwaardes beneden de RG worden aangeduidt als “<”. De gerapporteerde waardes zijn niet blanco-gecorrigeerd.

Bijlage C: Cr(VI) in PM10 fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk) tijdens stilstand van de staalfabriek. Metingen beneden de rapporteergrens zijn als “<” weergegeven. Waardes zijn blanco-gecorrigeerd.

Bijlage D: Windroos van de meetdagen tijdens de eindejaarsperiode 2015.

Bijlage E: Literatuur Situering Cr(VI) concentraties.

Bijlage F: Antwoorden op de opmerkingen van AZG dd. 3.01.2017.

Bijlage A: Cr_{totaal} in PM_{10} fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk)

		BEMONSTERING				CONCENTRATIE
	filtercode	**volume**	**start time**	**stop time**	**filtertype**	**Cr totaal ng/m³**
ma	Cr totaal 3/08/2015	52,86	3/08/2015 12:00	04.08.15 11:00	QM-H	12,2
di	Cr totaal 4/08/2015	52,86	4/08/2015 12:00	05.08.15 11:00	QM-H	9,8
wo	Cr totaal 5/08/2015	52,87	5/08/2015 12:00	06.08.15 11:00	QM-H	4,5
do	Cr totaal 6/08/2015	52,86	6/08/2015 12:00	07.08.15 11:00	QM-H	16,4
vr	Cr totaal 7/08/2015	52,86	7/08/2015 12:00	08.08.15 11:00	QM-H	<
za	Cr totaal 8/08/2015	52,86	8/08/2015 12:00	09.08.15 11:00	QM-H	<
zo	Cr totaal 9/08/2015	52,87	9/08/2015 12:00	10.08.15 11:00	QM-H	4,3
wo	Cr totaal 12/08/2015	52,85	12/08/2015 12:00	13.08.15 11:00	QM-H	<
do	Cr totaal 13/08/2015	52,86	13/08/2015 12:00	14.08.15 11:00	QM-H	19,7
vr	Cr totaal 14/08/2015	52,86	14/08/2015 12:00	15.08.15 11:00	QM-H	18,7
za	Cr totaal 15/08/2015	52,86	15/08/2015 12:00	16.08.15 11:00	QM-H	14,0
zo	Cr totaal 16/08/2015	52,85	16/08/2015 12:00	17.08.15 11:00	QM-H	67,2
ma	Cr totaal 17/08/2015	52,86	17/08/2015 12:00	18.08.15 11:00	QM-H	204,8
di	Cr totaal 18/08/2015	52,86	18/08/2015 12:00	19.08.15 11:00	QM-H	75,7
wo	Cr totaal 19/08/2015	52,86	19/08/2015 12:00	20.08.15 11:00	QM-H	14,8
do	Cr totaal 20/08/2015	52,86	20/08/2015 12:00	21.08.15 11:00	QM-H	81,7
vr	Cr totaal 21/08/2015	52,86	21/08/2015 12:00	22.08.15 11:00	QM-H	3,6
za	Cr totaal 22/08/2015	52,85	22/08/2015 12:00	23.08.15 11:00	QM-H	5,4
zo	Cr totaal 23/08/2015	52,86	23/08/2015 12:00	24.08.15 11:00	QM-H	8,4
ma	Cr totaal 24/08/2015	52,86	24/08/2015 12:00	25.08.15 11:00	QM-H	60,1
di	Cr totaal 25/08/2015	52,85	25/08/2015 12:00	26.08.15 11:00	QM-H	36,0
ma	Cr totaal 31/08/2015	52,86	31/08/2015 12:00	01.09.15 11:00	QM-H	92,2
di	Cr totaal 1/09/2015	52,86	1/09/2015 12:00	02.09.15 11:00	QM-H	30,4
wo	Cr totaal 2/09/2015	52,85	2/09/2015 12:00	03.09.15 11:00	QM-H	36,5
do	Cr totaal 3/09/2015	52,86	3/09/2015 12:00	04.09.15 11:00	QM-H	82,8
vr	Cr totaal 4/09/2015	52,86	4/09/2015 12:00	05.09.15 11:00	QM-H	135,4
za	Cr totaal 5/09/2015	52,86	5/09/2015 12:00	06.09.15 11:00	QM-H	158,0
zo	Cr totaal 6/09/2015	52,86	6/09/2015 12:00	07.09.15 11:00	QM-H	79,6
ma	Cr totaal 7/09/2015	52,86	7/09/2015 12:00	08.09.15 11:00	QM-H	35,4
di	Cr totaal 8/09/2015	52,85	8/09/2015 12:00	09.09.15 11:00	QM-H	2,7
wo	Cr totaal 9/09/2015	52,86	9/09/2015 12:00	10.09.15 11:00	QM-H	4,0
do	Crtotaal 10/09/2015	52,86	10/09/2015 12:00	11.09.15 11:00	QM-H	4,5

vr	Cr totaal 11/09/2015	52,85	11/09/2015 12:00	12.09.15 11:00	QM-H	3,3
za	Cr totaal 12/09/2015	52,86	12/09/2015 12:00	13.09.15 11:00	QM-H	9,9
ma	Cr totaal 14/09/2015	52,86	14/09/2015 12:00	15.09.15 11:00	QM-H	42,4
di	Cr totaal 15/09/2015	52,86	15/09/2015 12:00	16.09.15 11:00	QM-H	51,5
wo	Cr totaal 16/09/2015	52,86	16/09/2015 12:00	17.09.15 11:00	QM-H	2,9
do	Cr totaal 17/09/2015	52,86	17/09/2015 12:00	18.09.15 11:00	QM-H	47,0
vr	Cr totaal 18/09/2015	52,86	18/09/2015 12:00	19.09.15 11:00	QM-H	22,6
za	Cr totaal 19/09/2015	52,86	19/09/2015 12:00	20.09.15 11:00	QM-H	15,2
zo	Cr totaal 20/09/2015	52,86	20/09/2015 12:00	21.09.15 11:00	QM-H	35,3
ma	Cr totaal 21/09/2015	52,86	21/09/2015 12:00	22.09.15 11:00	QM-H	25,6
di	Cr totaal 22/09/2015	52,86	22/09/2015 12:00	23.09.15 11:00	QM-H	22,9
wo	Cr totaal 23/09/2015	52,86	23/09/2015 12:00	24.09.15 11:00	QM-H	12,0
do	Cr totaal 24/09/2015	52,85	24/09/2015 12:00	25.09.15 11:00	QM-H	18,0
vr	Cr totaal 25/09/2015	52,86	25/09/2015 12:00	26.09.15 11:00	QM-H	17,0
za	Cr totaal 26/09/2015	52,86	26/09/2015 12:00	27.09.15 11:00	QM-H	2,0
zo	Cr totaal 27/09/2015	52,86	27/09/2015 12:00	28.09.15 11:00	QM-H	2,4
ma	Cr totaal 28/09/2015	52,85	28/09/2015 12:00	29.09.15 11:00	QM-H	4,9
di	Cr totaal 29/09/2015	52,87	29/09/2015 12:00	30.09.15 11:00	QM-H	5,1
wo	Cr totaal 30/09/2015	52,86	30/09/2015 12:00	01.10.15 11:00	QM-H	5,5
do	Cr totaal 1/10/2015	52,86	1/10/2015 12:00	02.10.15 11:00	QM-H	6,2
vr	Cr totaal 2/10/2015	52,86	2/10/2015 12:00	03.10.15 11:00	QM-H	6,5
za	Cr totaal 3/10/2015	52,85	3/10/2015 12:00	04.10.15 11:00	QM-H	14,9
zo	Cr totaal 4/10/2015	52,85	4/10/2015 12:00	05.10.15 11:00	QM-H	9,3
ma	Cr totaal 5/10/2015	52,86	5/10/2015 12:00	06.10.15 11:00	QM-H	10,1
di	Cr totaal 6/10/2015	52,86	6/10/2015 12:00	07.10.15 11:00	QM-H	39,9
wo	Cr totaal 7/10/2015	52,86	7/10/2015 12:00	08.10.15 11:00	QM-H	116,3
do	Cr totaal 8/10/2015	52,86	8/10/2015 12:00	09.10.15 11:00	QM-H	32,7
vr	Cr totaal 9/10/2015	52,85	9/10/2015 12:00	10.10.15 11:00	QM-H	3,3
za	Cr totaal 10/10/2015	52,85	10/10/2015 12:00	11.10.15 11:00	QM-H	3,1
zo	Cr totaal 11/10/2015	52,86	11/10/2015 12:00	12.10.15 11:00	QM-H	3,3
di	Cr totaal TE 16/02/2016	52,86	16/02/2016 12:00	17.02.16 11:00	TE	3,1
wo	Cr totaal TE 17/02/2016	52,85	17/02/2016 12:00	18.02.16 11:00	TE	22,3
do	Cr totaal TE 18/02/2016	52,86	18/02/2016 12:00	19.02.16 11:00	TE	66,5
vr	Cr totaal TE 19/02/2016	52,86	19/02/2016 12:00	20.02.16 11:00	TE	75,7
za	Cr totaal TE 20/02/2016	52,85	20/02/2016 12:00	21.02.16 11:00	TE	143,4
zo	Cr totaal TE 21/02/2016	52,85	21/02/2016 12:00	22.02.16 11:00	TE	174,8
ma	Cr totaal TE 22/02/2016	52,86	22/02/2016 12:00	23.02.16 11:00	TE	76,9
di	Cr totaal TE 23/02/2016	52,86	23/02/2016 12:00	24.02.16 11:00	TE	32,4
wo	Cr totaal TE 24/02/2016	52,87	24/02/2016 12:00	25.02.16 11:00	TE	16,5
do	Cr totaal TE 25/02/2016	52,85	25/02/2016 12:00	26.02.16 11:00	TE	51,7
vr	Cr totaal TE 26/02/2016	52,86	26/02/2016 12:00	27.02.16 11:00	TE	3,0
za	Cr totaal TE 27/02/2016	52,86	27/02/2016 12:00	28.02.16 11:00	TE	<

zo	Cr totaal TE 28/02/2016	52,86	28/02/2016 12:00	29.02.16 11:00	TE	<
ma	Cr totaal TE 29/02/2016	52,86	29/02/2016 12:00	01.03.16 11:00	TE	6,1
di	Cr totaal TE 1/03/2016	52,85	1/03/2016 12:00	02.03.16 11:00	TE	50,3
wo	Cr totaal TE 2/03/2016	52,85	2/03/2016 12:00	03.03.16 11:00	TE	116,4
do	Cr totaal TE 3/03/2016	52,85	3/03/2016 12:00	04.03.16 11:00	TE	13,3
vr	Cr totaal TE 4/03/2016	52,86	4/03/2016 12:00	05.03.16 11:00	TE	12,3
za	Cr totaal TE 5/03/2016	52,84	5/03/2016 12:00	06.03.16 11:00	TE	13,0
zo	Cr totaal TE 6/03/2016	52,85	6/03/2016 12:00	07.03.16 11:00	TE	47,6
ma	Cr totaal TE 7/03/2016	52,86	7/03/2016 12:00	08.03.16 11:00	TE	14,2
di	Cr totaal TE 8/03/2016	52,85	8/03/2016 12:00	09.03.16 11:00	TE	12,6
wo	Cr totaal TE 9/03/2016	52,86	9/03/2016 12:00	10.03.16 11:00	TE	<
do	Cr totaal TE 10/03/2016	52,86	10/03/2016 12:00	11.03.16 11:00	TE	2,8
vr	Cr totaal TE 11/03/2016	52,85	11/03/2016 12:00	12.03.16 11:00	TE	1,6
za	Cr totaal TE 12/03/2016	52,85	12/03/2016 12:00	13.03.16 11:00	TE	<
zo	Cr totaal TE 13/03/2016	52,86	13/03/2016 12:00	14.03.16 11:00	TE	<
ma	Cr totaal TE 14/03/2016	52,85	14/03/2016 12:00	15.03.16 11:00	TE	1,8
di	Cr totaal TE 15/03/2016	52,86	15/03/2016 12:00	16.03.16 11:00	TE	<
wo	Cr totaal TE 16/03/2016	52,85	16/03/2016 12:00	17.03.16 11:00	TE	2,2
do	Cr totaal TE 17/03/2016	52,85	17/03/2016 12:00	18.03.16 11:00	TE	2,2
vr	Cr totaal TE 18/03/2016	52,85	18/03/2016 12:00	19.03.16 11:00	TE	14,4
za	Cr totaal TE 19/03/2016	52,85	19/03/2016 12:00	20.03.16 11:00	TE	<
zo	Cr totaal TE 20/03/2016	52,86	20/03/2016 12:00	21.03.16 11:00	TE	<
ma	Cr totaal TE 21/03/2016	52,85	21/03/2016 12:00	22.03.16 11:00	TE	45,1
di	Cr totaal TE 22/03/2016	52,86	22/03/2016 12:00	23.03.16 11:00	TE	2,3
wo	Cr totaal TE 23/03/2016	52,85	23/03/2016 12:00	24.03.16 11:00	TE	8,6
do	Cr totaal TE 24/03/2016	52,86	24/03/2016 12:00	25.03.16 11:00	TE	36,5
vr	Cr totaal TE 25/03/2016	52,86	25/03/2016 12:00	26.03.16 11:00	TE	42,4
za	Cr totaal TE 26/03/2016	52,85	26/03/2016 12:00	27.03.16 11:00	TE	<
zo	Cr totaal TE 27/03/2016	52,86	27/03/2016 12:00	28.03.16 11:00	TE	<
ma	Cr totaal TE 28/03/2016	52,85	28/03/2016 12:00	29.03.16 11:00	TE	12,0

Bijlage B: Cr(VI) in PM_{10} fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk). Meetwaardes beneden de RG worden aangeduidt als "<". De gerapporteerde waardes zijn niet blanco-gecorrigeerd.

		BEMONSTERING				CONCENTRATIE
	filtercode	volume	start time	stop time	filtertype	Cr(VI) ng/m³
ma	Cr6 3/08/2015	52,88	3/08/2015 12:00	04.08.15 11:00	QM-A	
di	Cr6 4/08/2015	52,87	4/08/2015 12:00	05.08.15 11:00	QM-A	
wo	Cr6 5/08/2015	52,88	5/08/2015 12:00	06.08.15 11:00	QM-A	
do	Cr6 6/08/2015	52,88	6/08/2015 12:00	07.08.15 11:00	QM-A	
vr	Cr6 7/08/2015	52,87	7/08/2015 12:00	08.08.15 11:00	QM-A	
za	Cr6 8/08/2015	52,86	8/08/2015 12:00	09.08.15 11:00	QM-A	
zo	Cr6 9/08/2015	52,89	9/08/2015 12:00	10.08.15 11:00	QM-A	
wo	Cr6 12/08/2015	52,88	12/08/2015 12:00	13.08.15 11:00	QM-A	
do	Cr6 13/08/2015	52,88	13/08/2015 12:00	14.08.15 11:00	QM-A	
vr	Cr6 14/08/2015	52,87	14/08/2015 12:00	15.08.15 11:00	QM-A	
za	Cr6 15/08/2015	52,89	15/08/2015 12:00	16.08.15 11:00	QM-A	
zo	Cr6 16/08/2015	52,88	16/08/2015 12:00	17.08.15 11:00	QM-A	
ma	Cr6 17/08/2015	52,9	17/08/2015 12:00	18.08.15 11:00	QM-A	
di	Cr6 18/08/2015	52,87	18/08/2015 12:00	19.08.15 11:00	QM-A	
wo	Cr6 19/08/2015	52,87	19/08/2015 12:00	20.08.15 11:00	QM-A	
do	Cr6 20/08/2015	52,86	20/08/2015 12:00	21.08.15 11:00	QM-A	
vr	Cr6 21/08/2015	52,88	21/08/2015 12:00	22.08.15 11:00	QM-A	
za	Cr6 22/08/2015	52,88	22/08/2015 12:00	23.08.15 11:00	QM-A	
zo	Cr6 23/08/2015	52,87	23/08/2015 12:00	24.08.15 11:00	QM-A	
ma	Cr6 24/08/2015	52,88	24/08/2015 12:00	25.08.15 11:00	QM-A	
di	Cr6 25/08/2015	52,87	25/08/2015 12:00	26.08.15 11:00	QM-A	
ma	Cr6 31/08/2015	52,85	31/08/2015 12:00	01.09.15 11:00	Grade40	1,08
di	Cr6 1/09/2015	52,84	1/09/2015 12:00	02.09.15 11:00	Grade40	0,87
wo	Cr6 2/09/2015	52,83	2/09/2015 12:00	03.09.15 11:00	Grade40	0,86
do	Cr6 3/09/2015	52,85	3/09/2015 12:00	04.09.15 11:00	Grade40	2,51
vr	Cr6 4/09/2015	52,84	4/09/2015 12:00	05.09.15 11:00	Grade40	2,96
za	Cr6 5/09/2015	52,85	5/09/2015 12:00	06.09.15 11:00	Grade40	3,09
zo	Cr6 6/09/2015	52,85	6/09/2015 12:00	07.09.15 11:00	Grade40	0,92
ma	Cr6 7/09/2015	52,84	7/09/2015 12:00	08.09.15 11:00	Grade40	0,17
di	Cr6 8/09/2015	52,86	8/09/2015 12:00	09.09.15 11:00	Grade40	<
wo	Cr6 9/09/2015	52,86	9/09/2015 12:00	10.09.15 11:00	Grade40	<
do	Cr6 10/09/2015	52,85	10/09/2015 12:00	11.09.15 11:00	Grade40	0,20
vr	Cr6 11/09/2015	52,83	11/09/2015 12:00	12.09.15 11:00	Grade40	<
za	Cr6 12/09/2015	52,85	12/09/2015 12:00	13.09.15 11:00	Grade40	0,70

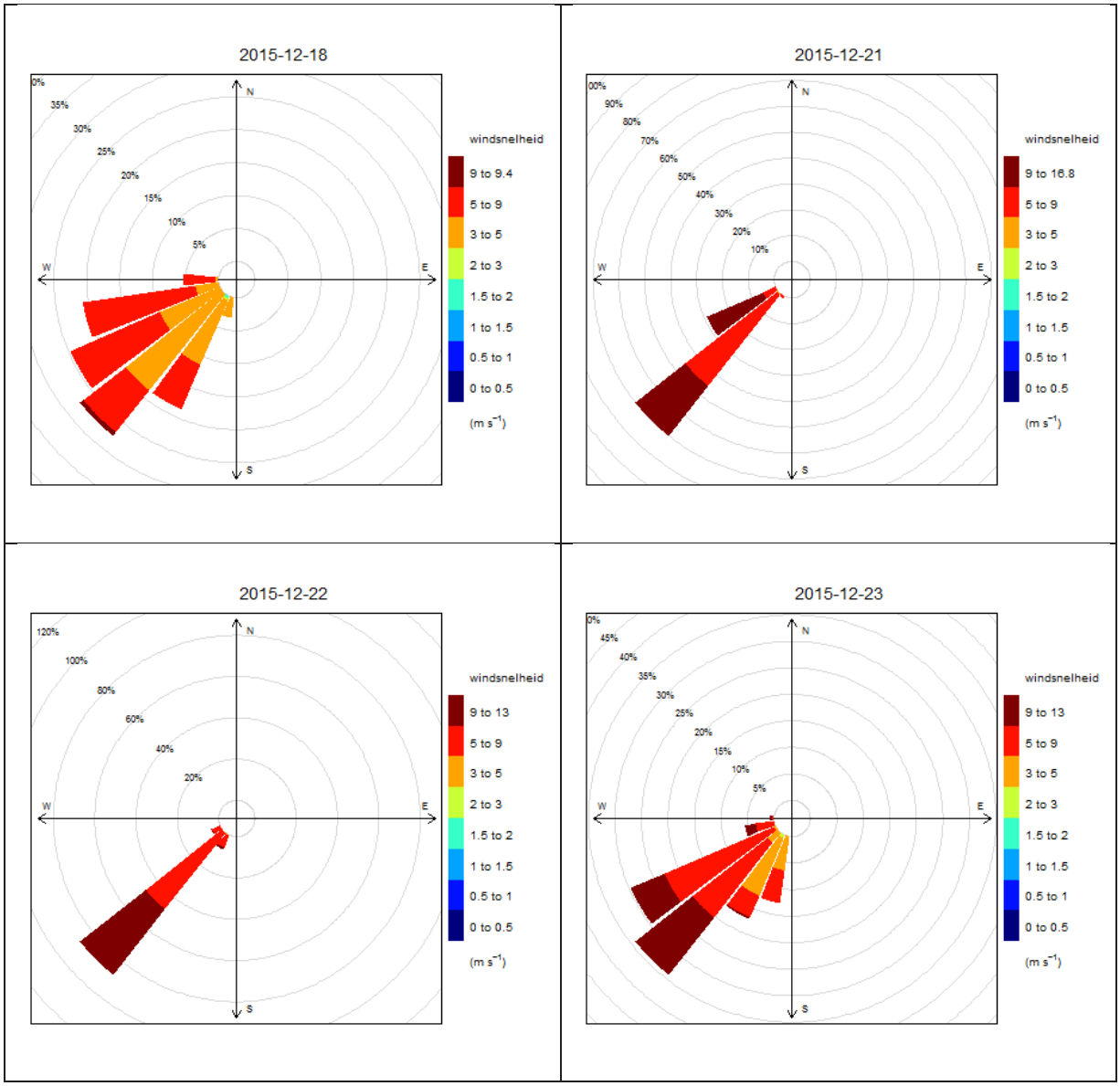
ma	Cr6 14/09/2015	52,85	14/09/2015 12:00	15.09.15 11:00	Grade40	2,13
di	Cr6 15/09/2015	52,84	15/09/2015 12:00	16.09.15 11:00	Grade40	2,59
wo	Cr6 16/09/2015	52,85	16/09/2015 12:00	17.09.15 11:00	Grade40	<
do	Cr6 17/09/2015	52,84	17/09/2015 12:00	18.09.15 11:00	Grade40	2,28
vr	Cr6 18/09/2015	52,84	18/09/2015 12:00	19.09.15 11:00	Grade40	1,22
za	Cr6 19/09/2015	52,85	19/09/2015 12:00	20.09.15 11:00	Grade40	0,17
zo	Cr6 20/09/2015	52,82	20/09/2015 12:00	21.09.15 11:00	Grade40	0,29
ma	Cr6 21/09/2015	52,83	21/09/2015 12:00	22.09.15 11:00	Grade40	0,14
di	Cr6 22/09/2015	52,84	22/09/2015 12:00	23.09.15 11:00	Grade40	0,45
wo	Cr6 23/09/2015	52,85	23/09/2015 12:00	24.09.15 11:00	Grade40	0,06
do	Cr6 24/09/2015	52,85	24/09/2015 12:00	25.09.15 11:00	Grade40	0,03
vr	Cr6 25/09/2015	50,84	25/09/2015 12:00	26.09.15 11:00	Grade40	<
za	Cr6 26/09/2015	52,82	26/09/2015 12:00	27.09.15 11:00	Grade40	<
zo	Cr6 27/09/2015	52,84	27/09/2015 12:00	28.09.15 11:00	Grade40	<
ma	Cr6 28/09/2015	52,84	28/09/2015 12:00	29.09.15 11:00	Grade40	<
di	Cr6 29/09/2015	52,83	29/09/2015 12:00	30.09.15 11:00	Grade40	0,03
wo	Cr6 30/09/2015	52,84	30/09/2015 12:00	01.10.15 11:00	Grade40	<
do	Cr6 1/10/2015	52,83	1/10/2015 12:00	02.10.15 11:00	Grade40	<
vr	Cr6 2/10/2015	~~47,87~~	2/10/2015 12:00	03.10.15 11:00	Grade40	
za	Cr6 3/10/2015	~~35,29~~	3/10/2015 12:00	04.10.15 11:00	Grade40	
zo	Cr6 4/10/2015	52,85	4/10/2015 12:00	05.10.15 11:00	Grade40	0,59
ma	Cr6 5/10/2015	52,83	5/10/2015 12:00	06.10.15 11:00	Grade40	1,71
di	Cr6 6/10/2015	52,85	6/10/2015 12:00	07.10.15 11:00	Grade40	0,32
wo	Cr6 7/10/2015	52,83	7/10/2015 12:00	08.10.15 11:00	Grade40	5,68
do	Cr6 8/10/2015	~~47,18~~	8/10/2015 12:00	09.10.15 11:00	Grade40	
vr	Cr6 9/10/2015	52,82	9/10/2015 12:00	10.10.15 11:00	Grade40	0,32
za	Cr6 10/10/2015	52,81	10/10/2015 12:00	11.10.15 11:00	Grade40	<
zo	Cr6 11/10/2015	52,8	11/10/2015 12:00	12:10:15 11:00	Grade40	<
di	Cr6 16/02/2016	~~31,73~~	16/02/2016 12:00	17.02.16 11:00	Grade40	
wo	Cr6 17/02/2016	~~44,04~~	17/02/2016 12:00	18.02.16 11:00	Grade40	
do	Cr6 18/02/2016	~~38,15~~	18/02/2016 12:00	19.02.16 11:00	Grade40	
vr	Cr6 19/02/2016	52,85	19/02/2016 12:00	20.02.16 11:00	Grade40	2,02
za	Cr6 20/02/2016	52,83	20/02/2016 12:00	21.02.16 11:00	Grade40	7,89
zo	Cr6 21/02/2016	52,82	21/02/2016 12:00	22.02.16 11:00	Grade40	6,89
ma	Cr6 22/02/2016	52,85	22/02/2016 12:00	23.02.16 11:00	Grade40	1,92
di	Cr6 23/02/2016	52,83	23/02/2016 12:00	24.02.16 11:00	Grade40	1,06
wo	Cr6 24/02/2016	~~33,88~~	24/02/2016 12:00	25.02.16 11:00	Grade40	
do	Cr6 25/02/2016	52,82	25/02/2016 12:00	26.02.16 11:00	Grade40	<
vr	Cr6 26/02/2016	50,49	26/02/2016 12:00	27.02.16 11:00	Grade40	<

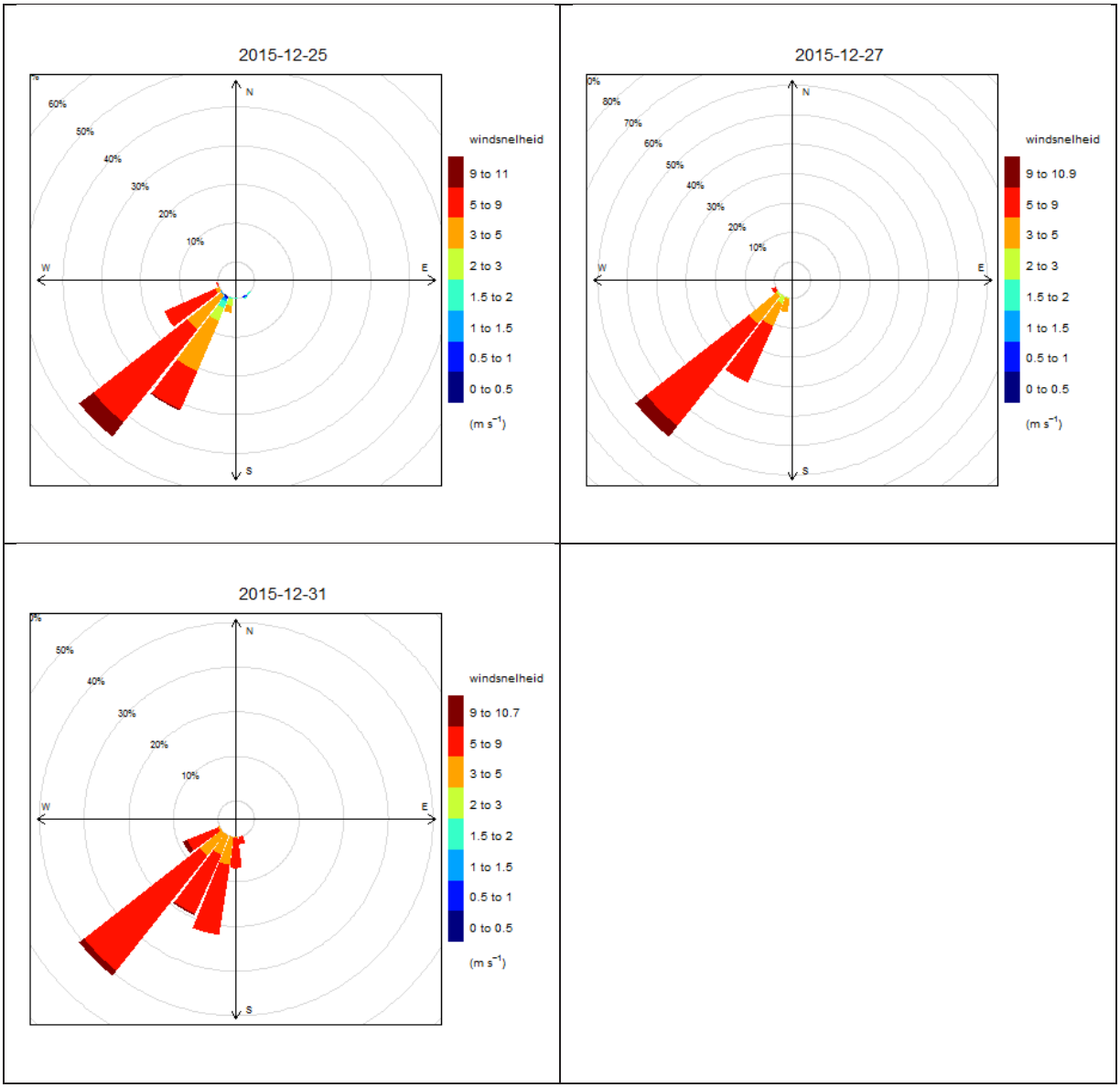
za	Cr6 27/02/2016	~~47,67~~	27/02/2016 12:00	28.02.16 11:00	Grade40	
zo	Cr6 28/02/2016	52,84	28/02/2016 12:00	29.02.16 11:00	Grade40	<
ma	Cr6 29/02/2016	~~31,58~~	29/02/2016 12:00	01.03.16 11:00	Grade40	
di	Cr6 1/03/2016	52,84	1/03/2016 12:00	02.03.16 11:00	Grade40	3,88
wo	Cr6 2/03/2016	52,83	2/03/2016 12:00	03.03.16 11:00	Grade40	5,40
do	Cr6 3/03/2016	52,84	3/03/2016 12:00	04.03.16 11:00	Grade40	0,26
vr	Cr6 4/03/2016	~~24,89~~	4/03/2016 12:00	05.03.16 11:00	Grade40	
za	Cr6 5/03/2016	52,82	5/03/2016 12:00	06.03.16 11:00	Grade40	0,20
zo	Cr6 6/03/2016	52,85	6/03/2016 12:00	07.03.16 11:00	Grade40	0,72
ma	Cr6 7/03/2016	~~25,32~~	7/03/2016 12:00	08.03.16 11:00	Grade40	
di	Cr6 8/03/2016	52,83	8/03/2016 12:00	09.03.16 11:00	Grade40	0,10
wo	Cr6 9/03/2016	~~49,69~~	9/03/2016 12:00	10.03.16 11:00	Grade40	
do	Cr6 10/03/2016	52,82	10/03/2016 12:00	11.03.16 11:00	Grade40	<
vr	Cr6 11/03/2016	52,82	11/03/2016 12:00	12.03.16 11:00	Grade40	<
za	Cr6 12/03/2016	52,83	12/03/2016 12:00	13.03.16 11:00	Grade40	<
zo	Cr6 13/03/2016	52,83	13/03/2016 12:00	14.03.16 11:00	Grade40	<
ma	Cr6 14/03/2016	52,82	14/03/2016 12:00	15.03.16 11:00	Grade40	<
di	Cr6 15/03/2016	52,85	15/03/2016 12:00	16.03.16 11:00	Grade40	<
wo	Cr6 16/03/2016	52,82	16/03/2016 12:00	17.03.16 11:00	Grade40	<
do	Cr6 17/03/2016	~~23,12~~	17/03/2016 12:00	18.03.16 11:00	Grade40	
vr	Cr6 18/03/2016	52,58	18/03/2016 12:00	19.03.16 11:00	Grade40	0,07
za	Cr6 19/03/2016	52,83	19/03/2016 12:00	20.03.16 11:00	Grade40	<
zo	Cr6 20/03/2016	52,85	20/03/2016 12:00	21.03.16 11:00	Grade40	0,40
ma	Cr6 21/03/2016	52,84	21/03/2016 12:00	22.03.16 11:00	Grade40	0,77
di	Cr6 22/03/2016	52,82	22/03/2016 12:00	23.03.16 11:00	Grade40	0,00
wo	Cr6 23/03/2016	52,82	23/03/2016 12:00	24.03.16 11:00	Grade40	0,15
do	Cr6 24/03/2016	52,78	24/03/2016 12:00	25.03.16 11:00	Grade40	0,20
vr	Cr6 25/03/2016	52,85	25/03/2016 12:00	26.03.16 11:00	Grade40	0,09
za	Cr6 26/03/2016	52,86	26/03/2016 12:00	27.03.16 11:00	Grade40	<
zo	Cr6 27/03/2016	52,84	27/03/2016 12:00	28.03.16 11:00	Grade40	<
ma	Cr6 28/03/2016	52,84	28/03/2016 12:00	29.03.16 11:00	Grade40	0,09

Bijlage C: Cr(VI) in PM_{10} fractie gemeten ter hoogte van VMM station GK11 (E. Fabrylaan, Genk) tijdens stilstand van de staalfabriek. Metingen beneden de rapporteergrens zijn als "<" weergegeven. Waardes zijn blanco-gecorrigeerd.

		BEMONSTERING				CONCENTRATIE
	filtercode	volume	start time	stop time	filtertype	Cr(VI) ng/m³
vr	2/CrVI 18/12/2015	55,09	17.12.15 23:55	18.12.15 23:55	Grade40	0,039
ma	5/CrVI 21/12/2015	55,11	20.12.15 23:55	21.12.15 23:55	Grade40	0,24
di	6/CrVI 22/12/2015	55,13	21.12.15 23:55	22.12.15 23:55	Grade40	<
wo	7/CrVI 23/12/2015	55,11	22.12.15 23:55	23.12.15 23:55	Grade40	<
vr	9/CrVI 25/12/2015	55,12	24.12.15 23:55	25.12.15 23:55	Grade40	<
zo	11/CrVI 27/12/2015	55,1	26.12.15 23:55	27.12.15 23:55	Grade40	<
do	15/CrVI 31/12/2015	55,11	30.12.15 23:55	31.12.15 23:55	Grade40	<

Bijlage D: Windroos van de meetdagen tijdens de eindejaarsperiode 2015.




2015-12-25
N
E
S
W
60%
50%
40%
30%
20%
10%
windsnelheid
9 to 11
5 to 9
3 to 5
2 to 3
1.5 to 2
1 to 1.5
0.5 to 1
0 to 0.5
(m s-1)
2015-12-27
N
E
S
W
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
windsnelheid
9 to 10.9
5 to 9
3 to 5
2 to 3
1.5 to 2
1 to 1.5
0.5 to 1
0 to 0.5
(m s-1)
2015-12-31
N
E
S
W
50%
40%
30%
20%
10%
windsnelheid
9 to 10.7
5 to 9
3 to 5
2 to 3
1.5 to 2
1 to 1.5
0.5 to 1
0 to 0.5
(m s-1)

Bijlage E: Literatuur Situering Cr(VI) concentraties.

Om de Cr(VI) gehaltes van deze studie in perspectief te zetten, werden volgende gegevens uit recente wetenschappelijke studies (< 3 jaar) opgelijst.

2013, Improved atmospheric sampling of hexavalent chromium, Torkmahalleh, Mehdi Amouei; Yu, Chang-Ho; Lin, Lin; et al., JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION, 63, 11, 1313-1323.

Table 1 reviews the total Cr and Cr(VI) concentrations as well as Cr(VI) to total Cr ratios determined in previous studies. Table 1 shows that Cr(III) comprises the majority of ambient chromium. Cr(VI) concentrations ranged from 0.001 (ERG, 2007) to 70 ng.m-3 (Mandiwana et al., 2006), and the average Cr(VI) to total Cr ratios varied from 1 to 30%.

Table 1. Total Cr and Cr(VI) concentration values as well as Cr(VI) to total Cr ratio reported in previous studies

Reference	Total Cr ($ng.m^{-3}$)	Cr(VI) ($ng.m^{-3}$)	Cr(VI) ratio (%)	Location
Puxbaum (1991)	1-40			non-polluted area
Krystek and Ritsema (2007)		20	1-20	close to a foundry
Mandiwana et al., (2006)		20-70		ferrochrome smelter
Nowak and Kwapulinski (1991)	30			heavy industry region
Bem et al. (2003)	5			central part of Poland
Nowak and Kwapulinski (1991)	2000			in the vicinity of a power plant
Talebi (2003)	27	7	25	Isfahan, Iran
Zereini et al. (2005)	16.3			Frankfurt, Germany
Fernández et al. (2000)	7.1			Seville, Spain
Utsunomiya et al. (2004)	2.7			Detroit, USA
Richter et al. (2007)		5		Santiago, Chile
Nusko and Heumann (1997)		1	25	Regensburg, Germany
Khlystov and Ma (2006)		0.5		Wilmington, USA
Li et al. (2002)		0.1-1.3		Sydney Basin, Australia
Metze et al. (2004)			1-20	city area
Bell and Hipfner, (1997)			20	Ontario
Borai et al. (2002)	19-6842		20-30	Alexandria and Cairo, Egypt
Tirez et al. (2011)	34-96	1.2-5.2	2.6-3.5	Near and far from an anthropogenic source, Flemish, Belgium
Hagendorfer et al., (2007)		0.04-0.23	1	Vienna, Austria

2014, Measurement of Soluble and Total Hexavalent Chromium in the Ambient Airborne Particles in New Jersey, Huang, Lihui; Yu, Chang Ho; Hopke, Philip K.; et al., AEROSOL AND AIR QUALITY RESEARCH, 14, 7, 1939-1949

This study developed a method for measuring total Cr(VI) in ambient PM. This method includes PM collection using a Teflon filter, microwave extraction with 3% Na_2CO_3-2% NaOH at 95° C for 60 minutes, and Cr(VI) analysis by 1,5-diphenylcarbazide colorimetry at 540 nm. The method detection limit was 0.33 ng/m^3. Total Cr(VI) and Cr(VI) which is soluble in pH ~ 9.0 aqueous solution

were measured in ambient PM10 collected from three urban areas and one suburban area in New Jersey. The winter total Cr(VI) concentrations were **1.05 – 1.41 ng/m^3** and the summer total Cr(VI) concentrations were **0.99 – 1.56 ng/m^3**. The winter soluble Cr(VI) concentrations were **0.03 - 0.19 ng/m^3** and the summer soluble Cr(VI) concentrations were **0.12– 0.37 ng/m^3**. The summer mean ratios of soluble to total Cr(VI) were 14.3 – 43.7%, significantly higher than that in winter (4.2 – 14.4%). The winter concentrations of soluble and total Cr(VI) in the suburban area were significantly lower than those in the three urban areas. The results suggested that formation of Cr(VI) via atmospheric chemistry may contribute to the higher soluble Cr(VI) concentrations in the summer.

2014, UK concentrations of chromium and chromium (VI), measured as water soluble chromium, in PM10, Brown, Richard J. C.; Van Aswegen, Sivan; Webb, William R.; et al., ATMOSPHERIC ENVIRONMENT, 99, 385-391, DEC 2014

The distinction in toxicities between Cr(VI) and Cr(III) was recognised by the UK Department for Environmental, Food and Rural Affairs' Expert Panel on Air Quality Standards who proposed a limit of "0.2 ng/m^3 chromium in the Cr(VI) oxidation state in the PM10 size fraction as an annual mean."

This work presents a review of the chromium concentrations measured in the UK during the last 30 years and also a novel assessment of chromium (VI) concentrations e measured as water soluble chromium. Filter samples were sonicated in deionised water (20 mL) for 30 min and left to cool to room temperature. From July 2012 to the end of 2013 the concentration of Cr(VI) as water soluble chromium was measured in filters collected on the UK Heavy Metals Monitoring Network and expressed as four weekly averages.The results of this analysis are shown hereunder, this shows the distribution of water soluble chromium concentrations across the UK during the measurement period. This shows that approximately 58% of measured values were above the limit of 0.2 ng/m^3 for Cr(VI) specified in the EPAQS report (EPAQS, 2009). The concentration of soluble chromium is not simply a function of total Cr concentration. The inset of Figure shows that there is some evidence that the larger soluble Cr percentages occur at locations where the stations are focussed on the measurement of industrial point sources. This may be because direct industrial emissions are expected to have high Cr (VI) composition but that an increasing proportion of the these compounds will become reduced to Cr (III) as residence time in the atmosphere and therefore distance from the original source increases

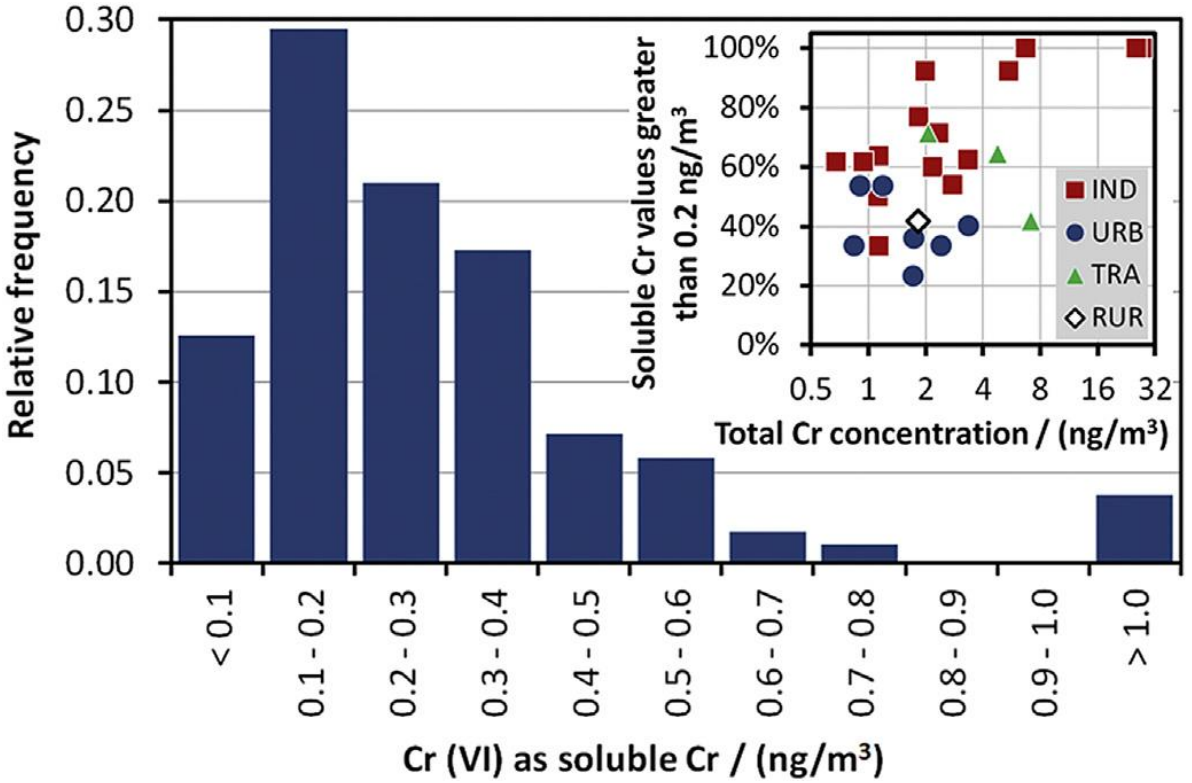


Figure : The distribution of Cr (VI) as water soluble Cr concentrations measured across the UK in the second half of 2012 and all of 2013. The inset shows the proportion of these values at each station which were in excess of the suggested EPAQS limit for Cr (VI) of 0.2 ng/m^3, as a function of total chromium concentrations. Stations focussed on predominantly industrial (IND), urban (URB), traffic (TRA) and rural (RUR) sources are as indicated on the key to the inset.

The next figure shows no clear relationship between the median concentration of water soluble Cr measured and the percentage of the total Cr present as soluble Cr. The Cr (VI) as soluble chromium percentages recorded are observed to range from 1% to 24% of the total chromium concentration. The absolute soluble chromium concentrations (expressed as the median of the values recorded at each station) ranged from 0.02 to 1.3 ng/m^3, although as shown by the error bars there is substantial variability observed on these values. Because the soluble Cr measurements are often dealing with very low concentrations and need to consider blank corrections, and corrections for polyatomic interferences on the ICP-MS, the uncertainties in these measurements are large and this is reflected in the variability observed. However there is no reason to think that these measurements are biased; that is to say, we would expect the average values measured to be representative of reality.

For the 25 stations considered in this study the absolute concentrations of soluble chromium observed across 21 of these stations is in the narrow range of 0.11 - 0.35 ng/m^3. There is some evidence to suggest that as the total chromium concentrations increase the percentage of Cr (VI) as water soluble chromium decreases. The average soluble chromium percentage recorded across all the UK stations was 11%. This compares very well with the Cr (VI) estimate produced by the NAEI which predict that 14% of emissions are Cr (VI) (AEAT/ENV/R/3219, August 2011) and is towards the middle of the range of the collated data presented in the EPAQS recommendations (EPAQS, 2009).

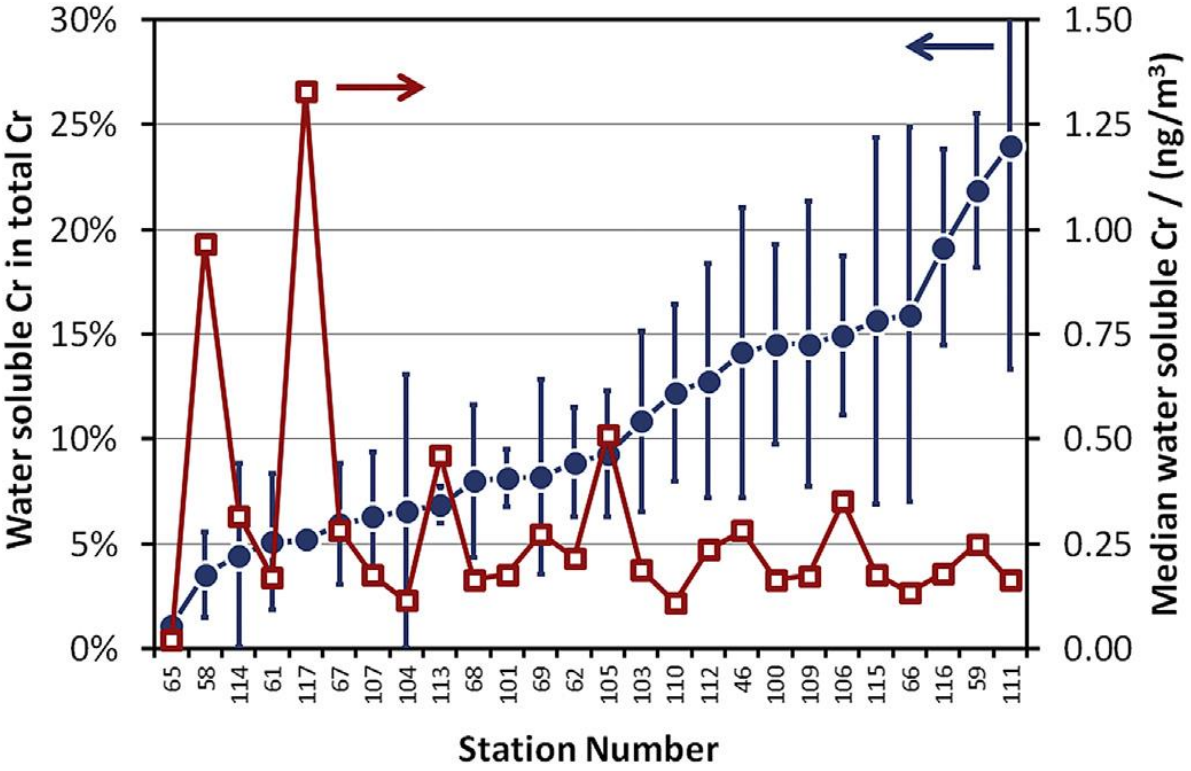


Figure : For each station across the UK in the second half of 2012 and all of 2013, the percentage of Cr (VI) as water soluble chromium in the total chromium concentration (blue, solid circles) ranked by absolute value and with the error bars showing the standard error of the mean of each values, and the median absolute Cr (VI) as water soluble Cr concentrations measured at these stations.

Soluble chromium has been used as a surrogate for Cr (VI) since the vast majority of Cr (VI) compounds are water soluble. This analysis produced a range of Cr (VI) as a percentage of total chromium from 1 to 24 % with an average value across all stations of 11%. It was noted that approximately 58% of values were above the suggested EPAQS threshold of 0.2 ng/m^3. A comparison between the direct analysis of the aqueous Cr extract and a further solid phase extraction pre-treatment prior to analysis saw the concentration measured decrease by around 25% when the extra pre-treatment was used. This would have yielded only 48% of values across all stations exceeding the suggested EPAQS threshold of 0.2 ng/m^3

It is also worth noting that the suggested EPAQS limit of 0.2 ng/m^3 is particularly low compared to other recommended exposure limits and according to EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 1999) this would constitute no more than a 1 in 400,000 additional risk of developing cancer across a lifetime, and a vanishingly small additional risk on deleterious non-cancer effects. Furthermore only one concentration measured in this study was in excess of 2 ng/m^3 corresponding, according to the EPA, to an increased cancer risk of no more than 1 in 40,000 across a lifetime.

2016, Regional atmospheric Cr(VI) pollution from the Bushveld Complex,South Africa, Andrew Derick Venter, Johan Paul Beukes, Pieter Gideon van Zyl, Miroslav Josipovic, Kerneels Jaars, Ville Vakkar, Atmospheric Pollution Research , submitted

Of interest in this paper was the regional atmospheric pollution of Cr(VI) from the ferrochromium and related industries located in the western Bushveld Complex (wBC) of South Africa. A significant fraction of the world's ferrochromium and platinum group metals is produced in this region. Particulate matter (PM), in two size fractions, i.e. PM2.5 and PM10, was sampled for a full calendar year at a regional background site, which is situated downwind of the wBC on the dominant anti-

cyclonic recirculation route of air mass over the South African interior. By considering the volume of air sampled, the atmospheric Cr(VI) detection limit amounts 0.84 ng/m^3. Every filter obtained via sampling at the Welgegund research station in the study was analysed three times, with the mean used in further data processing. The standard deviation for each such set of three analyses was determined. As a measure of precision the average of all the afore-mentioned standard deviations were found to be 0.4 ng/m^3.

Results indicated that Cr(VI) concentrations in air masses that had passed over the regional background were below the detection limit of the analytical technique applied, but that Cr(VI) in air masses that had passed over the wBC were elevated and had a median concentration of 4.6 ng/m^3. The majority of Cr(VI) was found to be in the finer size fraction (PM2.5), which could be explained by the nature of Cr(VI)-containing PM being emitted by the sources in the wBC and the atmospheric lifetimes of different PM size fractions.

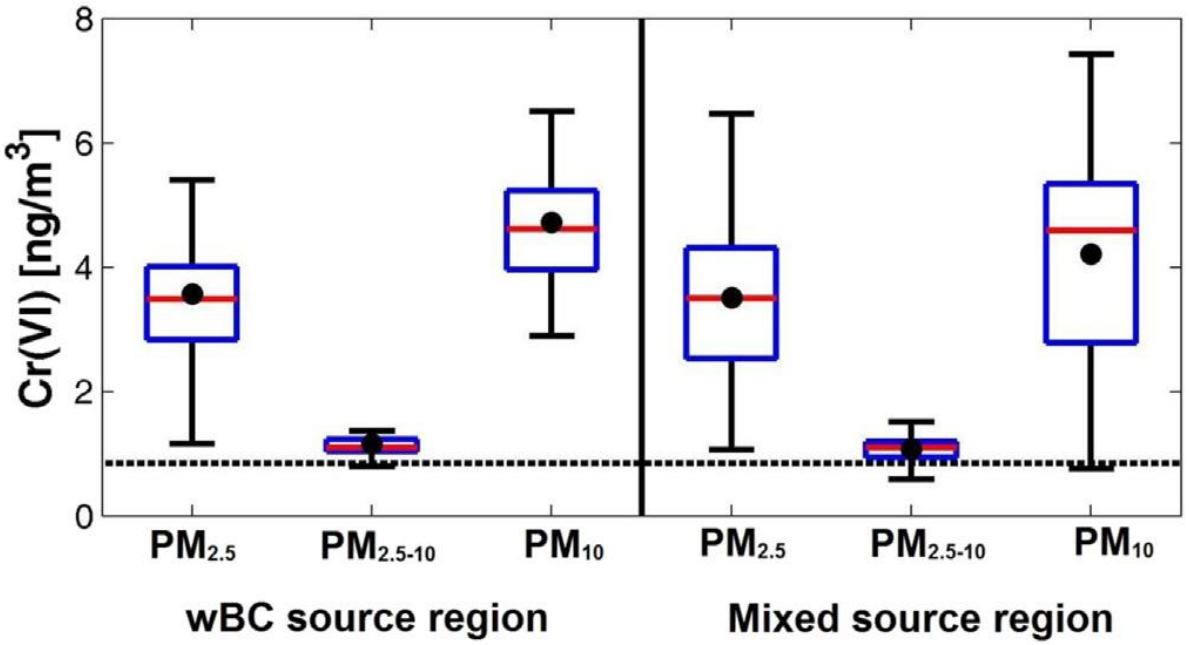


Figure : Cr(VI) concentrations in PM2.5, PM2.5-10 and PM10 (sum of PM2.5 and PM2.5-10) associated with air masses that had passed over the wBC- and mixed source regions. The red line indicates the median, the black dot the mean, the blue rectangle the 25th and 75th percentiles, the whiskers ±2.7 times the standard deviation and the horizontal black dashed line the detection limit.

It is also important to contextualise the atmospheric Cr(VI) concentrations reported here within a global context. As stated earlier, Cr(VI) concentrations of air masses that had passed mainly over the regional background were below the detection limit of 0.84 ng/m^3. The PM10 of air masses that had passed over both the wBC source region and those that had passed over the mixed region had median Cr(VI) concentrations of 4.6 ng/m^3. This is higher than the average of 0.044 ng/m^3 for Washington DC (Tirez et al., 2011 and references therein) and the range reported for Vienna, i.e. 0.04 - 0.23 ng/m3 (Hagendorfer and Uhl, 2007). However, the concentrations were in the same order as atmospheric Cr(VI) reported for a site in Northern Italy and at an industrial site in Tunis that had concentrations ranging between 0.68 and 3.68, and 5.4 and 7.8 ng/m^3 (Catrambone et al., 2013), respectively, as well as at two sites near a stainless steel production facility in Belgium that reported 90th percentiles of 3.5 and 14 ng/m^3 (Tirez et al., 2011).

2013, National Monitoring Programs Annual Report (UATMP,NATTS,CSATAM), October 2015, Final Report, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/2013nmpreport.pdf)

This report presents theresults and conclusions from the ambient air monitoring conducted as part of the 2013 National Monitoring Programs (NATTS, UATMP, and CSATAM). The 2013 NMP includes data from samples collected at 66 monitoring sites that collected 24-hour airs amples, typically on a 1-in-6 or 1-in-12 day schedule. 20 sites were sampled for 11 metals; and 24 sites sampled for hexavalent chromium.

The ambient air monitoring data collected during the 2013 NMP serve a wide range of purposes. Not only do these data allow for the characterization of the nature and extent of airpollution close to the 66 individual monitoring sites participating in these programs, but they also exhibit trends and patterns that may be common to urban and rural environments and across the country. Therefore, this report presents results that are specific to particular monitoring locations and presents other results that are common to all environments.

The method detection limit for hexavalent chromium amounts 0,004 ng/m³

Table 4-6. Statistical Summary of the Hexavalent Chromium Concentrations

Pollutant	# of Non-Detects[1]	# of Measured Detections[1]	# of Measured Detections <MDL[1]	Minimum[2] (ng/m³)	Maximum (ng/m³)	Arithmetic Mean (ng/m³)	Median (ng/m³)	First Quartile (ng/m³)	Third Quartile (ng/m³)	Standard Deviation (ng/m³)
Hexavalent Chromium	454	290	2	0.0027	0.380	0.014	0	0	0.021	0.026

[1] Out of 744 valid samples.
[2] Excludes zeros for non-detects.

Table 4-5. Statistical Summaries of the Metals Concentrations

Pollutant	# of Non-Detects[1]	# of Measured Detections[1]	# of Measured Detections <MDL[1]	Minimum[2] (ng/m³)	Maximum (ng/m³)	Arithmetic Mean (ng/m³)	Median (ng/m³)	First Quartile (ng/m³)	Third Quartile (ng/m³)	Standard Deviation (ng/m³)
PM10 Metals										
Antimony	0	799	4	0.010	18.6	1.40	0.883	0.450	1.61	1.72
Arsenic	13	786	90	0.003	9.18	0.673	0.490	0.286	0.840	0.720
Beryllium	92	707	485	0.000002	0.255	0.011	0.008	0.003	0.015	0.016
Cadmium	0	799	3	0.007	120	0.315	0.085	0.050	0.140	4.25
Chromium	122	677	625	0.003	10.8	2.05	1.36	0.200	3.21	2.24
Cobalt	0	799	51	0.002	1.95	0.126	0.070	0.040	0.154	0.158
Lead	0	799	0	0.220	49.9	3.57	2.26	1.38	3.77	4.28
Manganese	0	799	0	0.400	112	7.87	4.84	2.67	9.19	9.43
Mercury	28	771	364	0.00005	0.100	0.017	0.013	0.009	0.020	0.014
Nickel	1	798	182	0.008	21.2	1.09	0.733	0.395	1.29	1.39
Selenium	52	747	242	0.0004	6.97	0.562	0.395	0.184	0.753	0.629

Bijkomende gegevens uit studie:

"Fijn stof over de grenzen. Het PMLab-project, de resultaten deel I" (https://www.researchgate.net/publication/267642324_Fijn_stof_over_de_grenzen_Het_PMLab-project_de_resultaten_deel_I)

Locatie	periode	n	range ng/m³	gem ng/m³	rec(CrVI)⁺ %	oxi(CrIII)⁺⁺ %	Cr(VI)/Cr (III) %
Genk bij industriezone, NO van roestvrijstaalfabriek	10/10 – 21/12/2011	38	< 0,05** - 20	3,1	52 ± 33	1,5 ± 1,0	3,3
Genk bij industriezone, NO van roestvrijstaalfabriek	02/05 – 05/07/2012	34	< 0,02* – 6,18	0,95	58 ± 22	1,3 ± 0,8	2,0
Herstal bij industriezone	5/03 – 26/04/2012	31	< 0,02* – 0,28	0,11	64 ± 21	1,0 ± 0,5	1,1

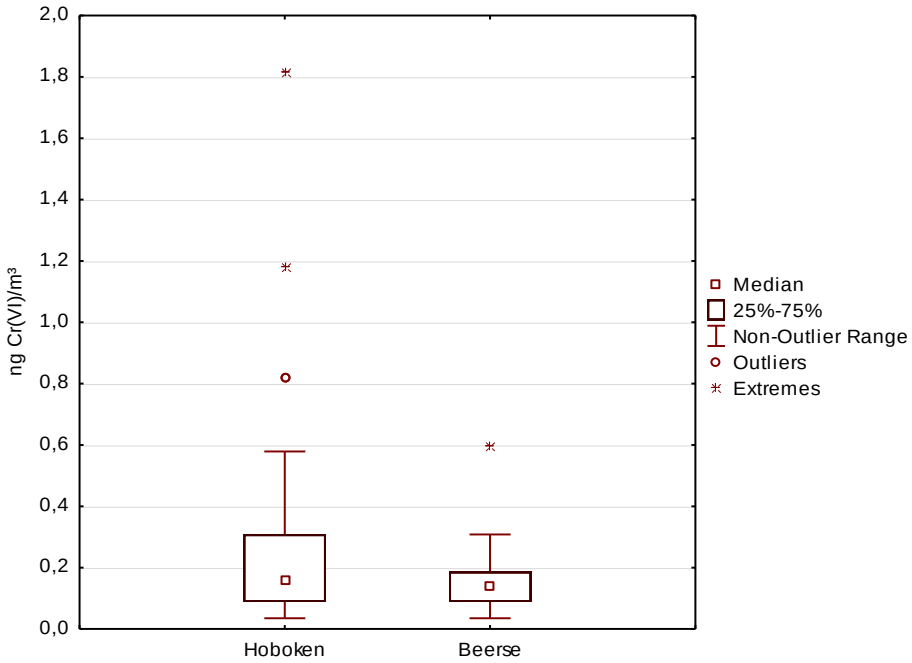
*n = aantal metingen; gem = gemiddelde; ** monster volume = ± 30 m³; * monster volume = ± 50 m³;*
+ gemiddelde recovery Cr(VI) op filters met toegevoegde standaard; ++ gemiddelde oxidatie Cr(III) op filters met toegevoegde standaard

Tabel 2: Overzicht van de chroomanalyses.

Alle meetresultaten van de meetcampagne zijn terug te vinden in volgende bijlagen :

- Bijlage A : meetdata PM_{10}: locatie Hoboken
- Bijlage B : meetdata PM_{10}: locatie Beerse

In figuur 11 zijn de Cr(VI) waarden per dag en per locatie uitgezet.



Figuur 11: Cr(VI) waarden per dag en per locatie

Alle meetwaarden van Cr(VI) die boven de 0,3 ng/m³ liggen, worden zowel in Beerse als Hoboken gemeten bij wind afkomstig uit zuid tot zuidwestelijke richting. Met uitzondering van 1 dag tijdens de metingen in Beerse waarbij de wind sterk variabel was met lagere windsnelheden waardoor een bron moeilijk aan te duiden is.

Bijlage F: Antwoorden op de opmerkingen van AZG dd. 3.01.2017.

Addendum bij rapport: CrVI rapport 2016-MRG-R-0710-aangepast.

Antwoorden op de opmerkingen van AZG dd. 3.01.2017.

- p14 – tabel 2: waarom geen waarden voor ED-XRF voor Cr en Mn? (VMM);
Er werden geen kwantificeerbare gehaltes met EDXRF gedetecteerd voor deze elementen.

- p19 – tabel 6: zijn dit blanco geïmpregneerde filters of ge*spike*te filters? De meetwaarde wordt wel vermeld maar niet de verwachte waarde (VMM);
Dit zijn blanco geïmpregneerde QM-H filters met Cr contaminatie. Om deze reden werd type filter gewijzigd tijdens monitoringcampagne.

- p19 – tabel 7 + 8: waarom in tabel 7 de resultaten van de geïmpregneerde filters in ng en in tabel 8 als %? Graag in beide tabellen hetzelfde nl. ng (VMM);
Gecorrigeerd.

- p34 – tabel 8: typefout 'statiestiekwaarden' (VMM);
Gecorrigeerd

- p49: verkeerde verwijzing naar tabel. De frequentiedistributie… histogram in figuur 27 (VMM).
Aangepast, verwijzing naar Figuur 27.

- p62: typefout 3 periodes van 2 keer 6 weken (VMM);
Gecorrigeerd

- p62 – figuur 37: in deze figuur wordt het tijdsaandeel cumulatief uitgezet in functie van de Cr(VI)-concentraties. Hierbij wordt er gesteld dat de concentratie van 0,5 ng/m³ gedurende 65% van de tijd niet wordt overschreden. De relevantie hiervan is onduidelijk gezien de vooropgestelde toetsingswaarde van 0,5 ng/m³ een jaargemiddelde waarde is. Het lijkt ons daarom aangewezen om deze zin en de bijhorende pijl op de figuur weg te laten (AZG).
Het was niet de bedoeling om de hier opgestelde frequentiedistributie op basis van de meetcampagne als representatief te veronderstellen voor een heel jaar, en op basis hiervan de toetsingswaarde van 0,5 ng/m³ te interpreteren naar blootstellingsduur op jaarbasis. We wilden wel aangeven dat het verband tussen Cr(VI)-concentratie en blootstellingsduur niet lineair is, en dat er een groot tijdaandeel is waarop de Cr(VI)-concentratie laag is. Om hiervoor de waarde 0,5 ng/m³ te gebruiken is wellicht verwarrend omdat deze waarde ook als toetsingswaarde voor het jaargemiddelde wordt gebruikt. In de tekst wordt nu de gemiddelde waarde van de meetcampagne gebruikt (0,81 ng/m³). De pijl werd verwijderd van Figuur 37.

- p66: er wordt gesteld '*…, dan bevindt de reële jaargemiddelde Cr(VI)-concentratie zich in het interval tussen 0,48 en 1,13 ng/m³. De ondergrens van dit interval ligt onder de toetsingswaarde*.' Deze laatste zin is *in stricto sensu* correct maar beter lijkt het ons toch te stellen dat de ondergrens van het interval onder de toetsingswaarde ligt maar deze wel benaderd (cf. 0,48 ng/m³) (AZG).
Aangepast als volgt: "De bovengrens van dit interval ligt ruim boven de toetsingswaarde. De ondergrens van dit interval ligt lager dan de toetsingswaarde, en benadert de toetsingswaarde."

- p69: paragraaf onder tabel: ofwel klopt er iets niet in de tabel, ofwel niet in de tekst. Als de winter-ratio 1,30% is, kan het niet dat het toepassen van de zomerratio (die hoger is) een lagere Cr(VI)-concentratie geeft dan in de winter (VMM);
1,30% is de gemiddelde van de dagratio's in de winterperiode. Deze is afwijkend van de ratio van de gemiddelde Cr(VI) op gemiddelde Cr_{totaal}-concentratie in de winterperiode (3.18%). In Expol_2B werd de ratio 1.3% niet toegepast voor de schatting van de gemiddelde Cr(VI)-concentratie in de winter. Boven Tabel werd een zin toegevoegd ter verduidelijking.

- p74: De link tussen de gemeten concentratie en de vaststelling bij Aperam is niet eenduidig omdat er soms hoge concentraties gemeten worden zonder dat er een vaststelling is => verhoogde concentratie moeten toch niet altijd een gevolg zijn van een vaststelling, kan toch ook gewoon een gevolg zijn van de productie op die dag (VMM).
De combinatie meteo en productie zou hoge waardes kunnen verklaren. Productiecijfers werden niet verder in detail bekeken in deze studie. De bedoeling van deze analyse was ook niet om hoge concentraties te linken aan productiegegevens, maar wel om na te gaan of er een verband is tussen vaststellingen van vrij uitzonderlijke situaties en een verhoogde concentratie op GK11. Dit verband is niet eenduidig zoals aangegeven.

p75: Er wordt gesteld dat de geëxtrapoleerde jaargemiddelde Cr(VI)-concentraties niet formeel kunnen afgetoetst worden aan de toetsingswaarde van 0,5 ng/m³ omwille van een té grote onzekerheid op de extrapolaties. Toch willen we opmerken dat de 3 gebruikte methodes een resultaat boven 0,5 ng/m³ suggereren. In die zin kan deze studie o.i. niet weerleggen dat verder onderzoek naar bronbepaling en maatregelen nodig is (AZG).
> Methode 1: jaargemiddelde 0,81 ng/m³ waarbij onzekerheid wordt ingeschat van -35% tot + 45% [dus interval: 0,48 ng/m³ - 1,13 ng/m³];
> Methode 2a: jaargemiddelde 1,13 ng/m³ (waarbij het VMM-jaargemiddelde voor Cr_{totaal} werd herschaald; zonder herschaling betekent dit 2,18 ng/m³);
> Methode 2b: jaargemiddelde 0,81 ng/m³ (waarbij het VMM-jaargemiddelde voor Cr_{totaal} werd herschaald; zonder herschaling betekent dit 1,34 ng/m³).
Verder onderzoek naar bronbepalingen en evaluatie van maatregelen is lopende. Momenteel wordt er een modeleerstudie uitgevoerd om het effect van reducerende maatregelen door te rekenen op immisieniveau ter hoogte van meetpost GK11.

Zoals ook opgemerkt door de afdeling Milieu-inspectie is het wenselijk dat de verschillen in de resultaten tussen de meetposten van enerzijds VITO en anderzijds VMM uitgeklaard worden. Hiertoe is overleg tussen VITO en VMM voorzien.
Acties lopende.

In navolging van deze studie en naar aanleiding van de opmerkingen van de buitendienst van de afdeling Milieu-inspectie die ook aan u per e-mail werden bezorgd, vernemen wij graag de visie van Aperam over de alternatieve voorstellen die in het VITO-rapport worden gesuggereerd ter vervanging van de modellering, nl.:
- een jaardekkende Cr(VI)-meetcampagne (cf. p70);
Het meten van Cr(VI) is complex en duur. De huidige meetcampagnes (3 maanden) laten toe een goed beeld te geven van de evolutie van de Cr(VI) concentratie over de jaren heen (cfr deel 2.1, meetwaardes vroegere meetcampagnes).
Aperam is ondertussen gestart met een bronnenonderzoek en het onderzoek naar bijkomende maatregelen, zoals in de bijzondere voorwaarden is opgelegd (art. 4§2.2).
- een geavanceerde (dispersie)modellering (cf. p75).

Deze modellering is gestart, als onderdeel van hogervernoemde onderzoeken.