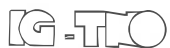


photochemical smog formation in the netherlands

Robert Guicherit Ph. D.



**TNO Research Institute for Environmental Hygiene
Atmospheric Pollution Division**

PREFACE

In 1944, photochemical smog was noticed for the first time in the Los Angeles Basin, existing as vegetation damage. Apart from damage to plants, the products that are formed irritate the eyes and may reduce urban visibility. Ozone, quantitatively the most important component of the photochemical smog complex, was identified in the Los Angeles Basin in the late 1940's. In the early 1950's A.J. Haagen-Smit demonstrated that irradiation of mixtures of nitrogen oxides and hydrocarbons produced products with properties similar to those of atmospheric photochemical smog.

The occurrence of this kind of air pollution has now been recognized in extensive areas of the U.S.A., Japan, Australia, Canada, and in many Western European countries, making the problem globally important. As early as in the 1950's, long before the well-known smog episodes of Japan (1970) and Australia (1971), measurements of The Research Institute for Environmental Hygiene TNO have demonstrated the occurrence of oxidizing components in the "Nieuwe Waterweg" area near Rotterdam. In November 1957, more systematic investigations into the oxidant problem was started. In 1966, semi-automatic measurements carried out in Delft once more confirmed the occurrence of elevated ozone levels in this part of the country.

Improved techniques for studying concentration levels of ozone in the order of parts per 1000 million were subsequently developed, and in 1969 systematic ozone measurements were started with fully automatic equipment at the TNO measuring station in Delft.

In October 1965, photochemically generated oxidants with their characteristic effects on vegetation caused extensive crop damage in the agricultural and horticultural areas of the "Westland" in the province of South Holland. In October 1970 and in September 1971, hundreds of people in the "Rijnmond" area near Rotterdam complained of eye irritation and nausea.

In the mean time, fully automatic monitors not only for the detection of ozone, but also for the detection of precursors of oxidants, i.e. nitrogen oxides and hydrocarbons (total reactive hydrocarbons and C_1-C_5 individual hydrocarbons as well), were developed by our Institute with financial support of the Ministry of Public Health and Environmental Hygiene.

An understanding of the chemical reactions occurring in urban atmospheres is necessary in order to achieve meaningful air pollution control and a satisfactory degree of air quality. Although in general the atmospheric reactions

taking place during smog formation are now well understood, many important questions are yet unsolved.

In order to examine several unknown scientific aspects of the smog problem arising in the Netherlands a coordinated research program by our Institute and the Central Laboratory of the TNO Organisation for Industrial Research was started some years ago, also with financial support of the Ministry of Public Health and Environmental Hygiene. The aim of this program was not only to study ambient pollutant levels in the Netherlands but also to elucidate some of the aspects of the smog formation mechanism. The final goal is to formulate levels of control and to decide upon the most effective control strategies for oxidant formation under specific conditions.

The determination of the most effective control actions, and an early implementation of these controls is of vital importance. There is always a time lag between the decision of taking a certain control action and the moment this action will become fully effective. In this time, the problem may become worse, for air quality may further deteriorate, and the impact on health, agriculture, and materials may have significant economic and political consequences.

Moreover, due to this time lag wrong or ineffective control decisions will only be manifest after several years, stressing once more the importance of research in solving the scientific unknowns of the problem.

This report should be regarded as an interim report giving the first phase of our results of investigation. This report could only be written thanks to the collaboration of many coworkers of our Institute. Since the main purpose is the presentation of our own results, literature references are kept to a minimum.

A complete list of reports on the subject of photochemical smog is given in Annex II. These are all IG-TNO reports and publications on this subject. Meanwhile the second phase of the research program on smog formation has already started; the results will be available in the near future.

Head of the Atmospheric Pollution Division of the
TNO Research Institute for Environmental Hygiene
Ir. L.J. Brassler

<u>Inhoud</u>		
1.	INLEIDING	7
2.	VOORKOMEN VAN OZON	8
2.1	Meetmethoden	8
2.2	Oxidanten versus ozon	13
2.3	Ozonconcentraties van natuurlijke bronnen	15
2.4	Ozometingen in Nederland	19
2.5	Dag- en jaarverloop van de ozonconcentratie	23
2.6	Transport van ozon	24
3.	VOORKOMEN VAN ANDERE SECUNDAIR GEVORMDE LUCHTVERONTREINIGINGSPRODUKTEN	27
3.1	Voorkomen van PAN	27
3.2	Voorkomen van aldehyden	28
4.	PRECURSORS VAN OZON EN ANDERE FOTOCHEMISCH GEGENEREEERDE LUCHTVERONTREINIGINGEN	31
4.1	Voorkomen van oxiden van stikstof	31
4.2	Voorkomen van koolwaterstoffen	38
5.	EFFECTEN VAN METEOROLOGISCHE PARAMETERS OP SMOGVORMING	48
5.1	Effect van zonlicht	48
5.2	Invloed van temperatuur en vochtigheid	57
5.3	Invloed van windsnelheid	58
5.4	Karakterisering van de meteorologische condities die gunstig zijn voor smogvorming	60
6.	EFFECTEN VAN FOTOCHEMISCHE LUCHTVERONTREINIGING	61
6.1	Sociale effecten	61
6.2	Economische effecten	65
7.	ENKELE BELEIDSASPECTEN	67
8.	ASPECTEN VAN HET MECHANISME VAN FOTOCHEMISCHE SMOGVORMING	69
8.1	Algemeen: de rol van NO_x en HC	69
8.2	De rol van overige verbindingen tijdens het smogvormingsproces	82
9.	BESTRIJDING VAN FOTOCHEMISCHE LUCHTVERONTREINIGING	85
10.	CONCLUSIES	96
	BIJLAGE I	98
	Omrekeningstabellen ppm naar $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor NO , NO_2 en O_3	
	BIJLAGE II	101
	Samenvatting onderzoek en meetuitkomsten IG-TNO	

DANKWOORD

Hierbij wens ik alle personen en instanties die op enigerlei wijze betrokken zijn geweest bij het tot stand komen van dit rapport nadrukkelijk te bedanken.

Allereerst het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, dat in belangrijke mate in de financiering van dit onderzoek heeft willen bijdragen. Vervolgens de directie van het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek TNO, die de publikatie van het rapport in deze vorm heeft mogelijk gemaakt.

Ten slotte de vele collega's en andere medewerkers van het IG, die bij de realisatie van deze uitgave betrokken zijn geweest.

In het bijzonder zijn nog te noemen Ir. L.J. Brassier voor de kritische kanttekeningen bij het manuscript en Ir. C. Huygen voor de inspirerende discussies die ik over de inhoud van het rapport met hem mocht hebben.

R.G.

1. INLEIDING

Met fotochemische smog duidt men een type luchtverontreiniging aan dat voor het eerst in 1944 in het gebied rond Los Angeles in de Verenigde Staten van Amerika werd waargenomen. Vandaar dat men ook wel eens van Los Angeles smog of kortweg smog spreekt. De samenstelling van de atmosfeer en de meteorologische omstandigheden waarbij dit type verontreiniging optreedt zijn totaal verschillend van de beruchte Londense smog, die in de winter van 1952 aan duizenden mensen het leven kostte.

De uitdrukking smog is een samentrekking van de woorden "smoke" (rook) en "fog" (mist) en sloeg oorspronkelijk uitsluitend op de beruchte Londense mist. Hierin kwamen als voornaamste luchtverontreinigende bestanddelen zwaveldioxide, sulfaten (waaronder zwavelzuur) en roet voor. In tegenstelling tot de Londense smog zijn bij de fotochemische smog de voornaamste toxische bestanddelen ozon, stikstofdioxide, aldehyden en organische peroxiden, zoals peroxyacylnitraten. Vanwege hun specifieke chemische eigenschappen noemt men deze verontreinigingen ook wel oxidanten of oxidantia.

Al deze verontreinigingen worden in de atmosfeer voornamelijk gevormd door reacties tussen koolwaterstoffen en oxiden van stikstof onder invloed van langgolvig ultraviolet licht. Omdat deze verontreinigingen niet rechtstreeks in de atmosfeer worden geloosd, spreekt men van secundaire luchtverontreiniging, in tegenstelling tot luchtverontreinigende stoffen die wel rechtstreeks in de atmosfeer worden geloosd en primaire luchtverontreiniging worden genoemd. Koolwaterstoffen en oxiden van stikstof worden ook wel "precursors" (voorlopers) van fotochemische luchtverontreiniging genoemd. Gunstige meteorologische omstandigheden voor het optreden van fotochemische luchtverontreiniging zijn: veel zon, relatief hoge temperaturen, weinig wind en een relatieve vochtigheid die veelal lager zal zijn dan 60%. De meest ideale conditie treedt op als er bovendien in de bovenlucht een inversie aanwezig is, waardoor verspreiding van de verontreinigingen in verticale richting beperkt is en de verontreinigingen zich kunnen ophopen. De eerste symptomen van fotochemische smogvorming in het gebied rond Los Angeles waren plantenschade en heifigheid die het zicht sterk verminderde. In 1950 werd identieke plantenschade in het gebied rond de San Franciscobaai waargenomen, terwijl in 1952 de eerste symptomen zich in New York manifesteerden. Behalve soms aanzienlijke plantenschade en verminderd zicht geven de gevormde toxische producten aanleiding tot prikkeling van ogen en luchtwegen,

aantasting van de biochemische eigenschappen van het longmembraan en denaturatie van structurele elementen van het longweefsel. Vooral bij astmatici wordt tijdens perioden van smogvorming een verhoogd aantal aanvallen geconstateerd. Ten slotte kan nog worden vermeld dat er schade aan materialen is geconstateerd, zoals het barsten van rubber, het verbleken van kleuren. Behalve in de Verenigde Staten wordt fotochemische smog, met de genoemde karakteristieke eigenschappen op planten en mensen, in Australië, Japan en Nederland als een probleem ervaren.

In 1965 waren er in Nederland reeds aanwijzingen dat fotochemisch gevormde oxidantia op uitgebreide schaal plantenschade in het Westland veroorzaakten, en in september 1971 resulteerde het voorkomen van smog in een massale klachtenstroom van de bevolking in het Waterweggebied.

In Japan traden in juli 1970 voor het eerst ernstige klachten op. Middelbare scholieren in Tokyo die toen in de open lucht gymnastische oefeningen verrichtten kregen last van oogirritatie, een zere keel, ademhalingsmoeilijkheden, enz. Deze symptomen werden door de medici, mede gezien de zeer hoge oxidantenniveaus die gemeten waren, aan fotochemische luchtverontreiniging toegeschreven. Soortgelijke klachten traden op in de aangrenzende prefecturen Kanagawa, Chiba en Saitama. In het jaar daarop werden ook in Osaka, Aichi en andere prefecturen soortgelijke verschijnselen waargenomen.

In november 1971 beleefde Australië zijn eerste smogepisode. Er werden toen in New South Wales hoge oxidantenconcentraties gemeten die gepaard gingen met grote schade aan het gewas van een petuniakwekerij. Momenteel wordt dit type luchtverontreiniging ook in Canada, Duitsland, Engeland en Zweden waargenomen.

96% van de wereldenergieproductie vindt op het noordelijk halfrond plaats en ruim 85% tussen 30° en 60°NB. Omdat gunstige meteorologische condities voor het ontstaan van fotochemische smogvorming op vele plaatsen op aarde voorkomen, zou dit type luchtverontreiniging zich in de toekomst tot een mondiaal probleem kunnen ontwikkelen.

2. VOORKOMEN VAN OZON

2.1 Meetmethoden

Ozonconcentraties in buitenlucht worden meestal bepaald met methoden die varianten zijn van de neutrale KI-methode:



De hoeveelheid I_2 wordt spectrofotometrisch of langs elektrochemische weg bepaald. De methode is echter weinig selectief voor ozon. Door oxiderende en reducerende stoffen kunnen positieve respectievelijk negatieve storingen worden veroorzaakt. Door een door Schulze (Analyt. Chem.; 38; 1966, p.1529) ontwikkeld filter op basis van $CrO_3/H_3PO_4/H_2O$ toe te passen is storing van SO_2 , H_2S en NH_3 te elimineren. Oxiderende stoffen zoals NO_2 , Cl_2 , H_2O_2 en organische peroxiden, die uit de gebufferde KI-oplossing I_2 kunnen vrijmaken, dragen bij tot het signaal en worden te zamen oxidanten genoemd. Bij toepassing van het chroomtrioxidefilter wordt bovendien NO nog voor een groot gedeelte in NO_2 omgezet, zodat ook NO tot het signaal zal bijdragen. Verder zijn de relatieve responsies van de verschillende meetmethoden en meetinstrumenten, berustend op genoemde halogenide reactie, voor oxidanten verschillend. Bovendien blijken dezelfde apparaten onderling en over lange tijd verschillende responsies voor oxidanten te hebben. Daarom zijn oxidantenconcentraties die men op deze wijze bepaalt, meestal niet gelijk en onderling ook niet vergelijkbaar. Dit was de reden om meer selectieve bepalingmethoden voor ozon te ontwikkelen. Deze zullen zeer kort worden besproken.

2.1.1 Indigosulfonzuurmethode

Het meetprincipe berust op ontkleuring van een gebufferde Na-indigotindisulfonaatoplossing in water door ozonhoudende lucht. De reactie is vrij selectief voor ozon. Er werd een apparaat ontwikkeld dat berust op dit meetprincipe. Het is een aangepaste versie van de reeds eerder ontwikkelde NO_x -monitor (fig. 1). Het reagens (een gebufferde Na-indigotindisulfonaatoplossing) stroomt uit het voorraadvat V_1 (zie schets fig. 1) via de referentiecuvet M_2 van de colorimeter naar de meetcuvet M_1 . Nadat een blanco bepaling is gedaan, wordt het verder getransporteerd naar één van de wasflessen W. Gedurende een halfuur borrelt lucht door het reagens, waarbij isatinesulfonaat ontstaat dat kleurloos is. De ontkleuring is afhankelijk van de concentratie van ozon in de lucht. Na afloop vloeit het reagens terug naar de meetcuvet M_1 , waarna de eigenlijke kleurmeting plaatsvindt. Het verbruikte reagens verdwijnt naar het afvalvat V_2 , waarna de cyclus opnieuw begint. De hele cyclus duurt een uur, het ene halfuur wordt de ene wasfles gebruikt, het andere halfuur de andere wasfles. De lucht wordt aangezogen door de pomp P en constant gehouden door de kritische capillair K, die door het filter F wordt beschermd. De colorimeter en de zojuist genoemde

capillair bevinden zich in een op constante temperatuur gehouden compartiment. De beweging van de vloeistof en de lucht wordt bepaald door de stand van de kleppen A, B, C, D en E die bestuurd worden door een programmawals. De meting van de kleurintensiteit vindt plaats met behulp van lichtbundels die monochromatisch zijn gemaakt met interferentiefilters en waarvan de intensiteit vergeleken wordt met fotoweerstanden. De fotoweerstanden zijn opgenomen in een weerstandsbrug, die zo is aangepast dat een goede lineariteit van het uitgangssignaal wordt verkregen.

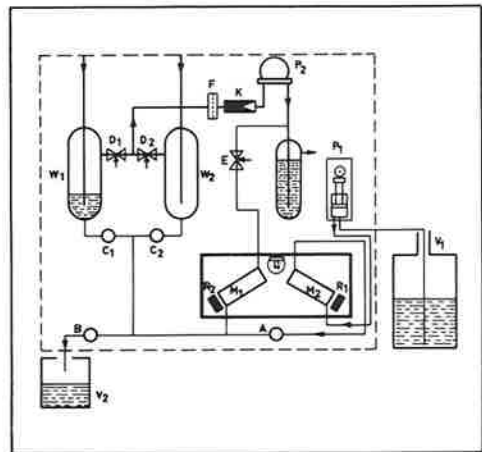
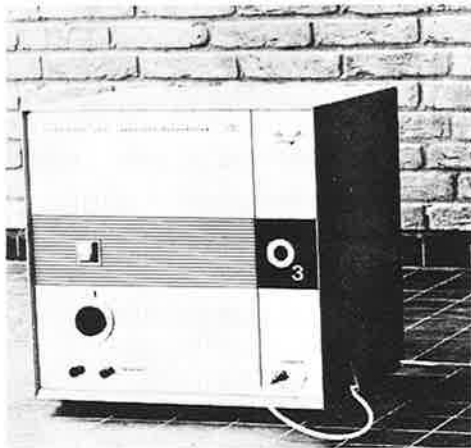


Fig. 1

Own design O₃ monitor manufactured by Messrs. Enraf-Nonius, Delft

TECHNICAL DATA

Measuring range	: 0-0.25 ppm O ₃ in air. Larger ranges on request
Maximum total error caused by environment, but not for interferences	: 0.01 ppm in air
Standard deviation of response signal under laboratory conditions	: 0.001 ppm + 2% of ambient O ₃ concentration
Absorption efficiency	: better than 98%
Interferences	: O ₃ reading errors
NO ₂	: < 5% of ambient NO ₂ concentration
0.08 ppm NO	: not detectable
0.04 ppm SO ₂	: not detectable
0.07 ppm H ₂ S	: not detectable
0.14 ppm NH ₃	: < 0.0025 ppm in air
Water vapour	: none if no unusual concentrations occur
Automatic zero control	: every half hour
Static calibration control	: by grey scrubber
Reagent	: sodium salt of blue indigo
Reagent stability	: 3 months
Drift	: < 5% in 3 months
Output signal	: 0-100 mV, 500Ω
Linearity	: better than 2% of full scale
Consumption of reagent	: 10 l in 3 months

2.1.2 Elektrochemische methode

In de meetcel wordt bij aanwezigheid van ozon broom vrijgemaakt uit een gebufferde bromideoplossing. De broomconcentratie in de cel wordt galvanometrisch gemeten. Gekozen werd voor een z.g. dubbelcel (zie schets fig. 2) met twee kathoden en een gemeenschappelijke anode. Door deze opstelling te kiezen wordt bereikt:

- dat compensatie van de nulstroom van meet- en referentiecél tot een lage ruststroom leidt;
- dat door een verschilmeting uit te voeren, waarbij men in de referentiecél O_3 selectief uit het meetgas verwijdert, de storing van oxidanten ongedaan wordt gemaakt.

De anode en de kathode zijn verbonden met een afleeseenheid. Deze eenheid is opgebouwd uit een signaalversterker, een integrator en een printer. Op de printer wordt, over naar keuze instelbare meetintervallen, de gemiddelde waarde van de ozonconcentratie in $\mu g/m^3$ (ppm) in de meetperiode afgedrukt.

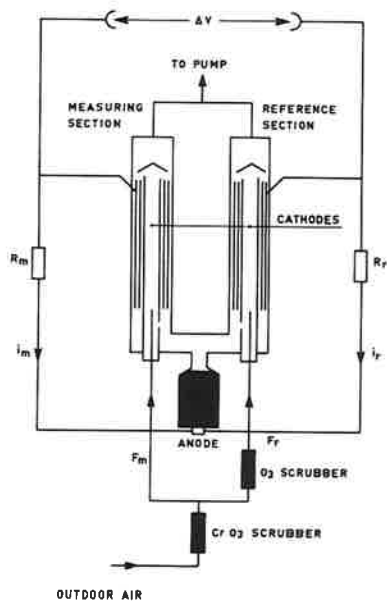


TECHNICAL DATA

Galvanic detection of end point
Output signal: linear, coulometric operation
Response : 63% in less than 40 seconds
Stability : zero current measuring cell < 100 nA; non-cumulative drift equivalent to less than 0.004 ppm
Maintenance : no consumption of reagent, losses of water are automatically compensated. No calibration, coulometric operation
Continuous operation : dependent on capacity of anode, no less than 8 months
Cross interference : interference by peroxyacetyl nitrate 12% ozone mol equivalents (in outdoor air measurements negligible), other air pollutants do not interfere
Outprinting of signal : directly and continuously on recorder or average measured conc. over periods up to max. 24 hrs digitally on printer. Storage of measuring signals on magnetic tape possible

Fig. 2

Own design O_3 monitor
manufactured by Messrs.
Euroglas, Delft

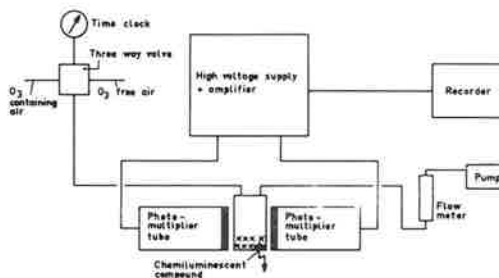


2.1.3 Chemiluminescentiemethode

Alle tot dusver besproken analysemethoden blijken niet-specifiek voor ozon te zijn. De selectiviteit is echter groot genoeg om voor buitenluchtmetingen te worden gebruikt. Een specifieke meetmethode is die, welke berust op het principe van luminescentiemetingen. Alle verbindingen die licht emitteren noemt men luminescerende verbindingen. Een uitzondering wordt hier gemaakt voor lichamen die licht uitstralen ten gevolge van hun warmteinhoud. Het emitteren van straling zal aan dergelijke systemen energie onttrekken. Wil men het systeem continu licht laten emitteren, dan zal ook continu energie moeten worden toegevoerd. Wordt de energie geleverd door chemische reacties, waarbij licht vrijkomt, dan spreekt men van chemiluminescentie. Het blijkt mogelijk te zijn ozonconcentraties in lucht te bepalen door licht te meten dat ontstaat bij oxiluminescente reacties van ozon met bepaalde organische verbindingen. Is de organische verbinding een gas, zoals etheen, dan spreekt men van homogene of gas-gas-luminescentie. Is de organische verbinding een vaste stof, zoals Rhodamine B, dan spreekt men van heterogene of gas-vast-luminescentie. Dit laatste systeem wordt door ons gebruikt. Een schema van de meetopstelling is gegeven in fig. 3.

Ozonhoudende lucht wordt in een reactiekamer in contact gebracht met een vaste organische verbinding. Bij reactie van deze verbinding met ozon wordt licht uitgestraald. De uitgestraalde hoeveelheid licht is een maat voor de ozonconcentratie. De gemiddelde ozonconcentratie kan automatisch over een van te voren gekozen tijdsinterval worden afgedrukt.

Fig. 3 Own design O₃ monitor



TECHNICAL DATA

Detection limit	± 0.00025 ppm O ₃ in air
Precision	± better than 5%
Specificity	± no interferences by other air pollutants
Drift	± < 5% in 2 months
Calibration	± empirically, for example, against the neutral KI method

Photomultiplier tubes and further electrical accessories manufactured in co-operation with Philips' Gloeilampenfabrieken Ltd.

2.2 Oxidanten versus ozon

Oxidanten zijn verbindingen die in de buitenlucht voorkomen en die I_2 uit een neutraal gebufferde KI-oplossing kunnen vrijmaken. In vele gebieden zullen de gemeten oxidantenconcentraties min of meer gelijk zijn aan de ozonconcentraties. In het verleden werd "ozon" meestal gemeten door gebruik te maken van een variant van de neutrale KI-methode. Omdat deze methode niet specifiek is voor ozon, is het formeel juist om over gemeten oxidantconcentraties te spreken. Tegenwoordig bestaat apparatuur waarmee het eenvoudig is om zeer selectief en zelfs specifiek ozon te meten. Het Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO heeft vanaf 1969, toen met de metingen werd gestart, steeds ozon gemeten. Het zou zeer aan te bevelen zijn dat ook elders van specifieke bepalingsmethoden gebruik werd gemaakt, waardoor de term oxidantconcentraties in plaats van ozonconcentraties zou kunnen vervallen.

Van medio juni tot eind augustus 1973 werden te Delft totaaloxidantmetingen met ozonmetingen vergeleken. De ligging van het meetpunt Delft en de beïnvloeding van het meetpunt door de Rijksweg Rotterdam - Den Haag ten noord-oosten van het meetpunt is in fig. 4 gegeven.

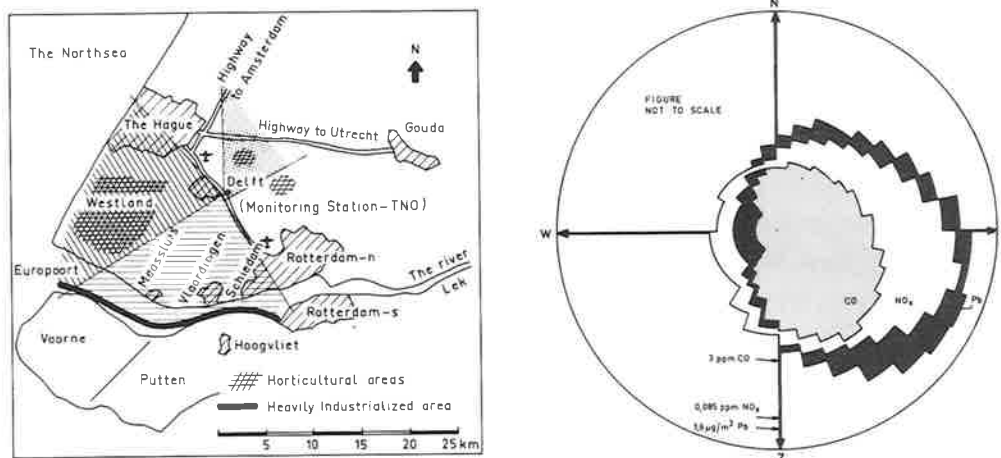


Fig. 4

Location of the measuring station in Delft and concentrations of Pb, NO_x, and CO measured for different wind directions, second half 1973

Gemiddelde dagverlopen van beide metingen voor verschillende windrichtingsgroepen zijn in fig. 5 gegeven. Bij N-NO-windrichtingen is de invloed

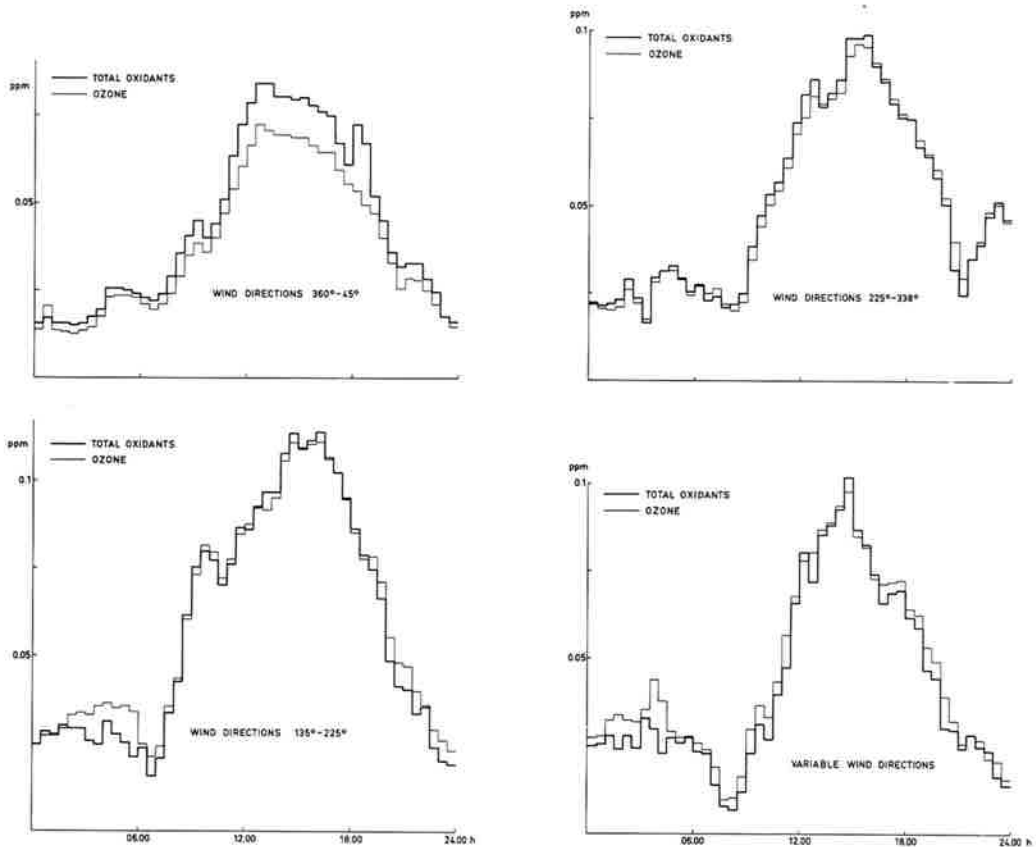


Fig. 5

Average ozone and total oxidant concentrations in Delft for different wind directions, June-August 1973

van de rijksweg Rotterdam - Den Haag duidelijk merkbaar. Er wordt onder hoge belasting van de motoren gereden waardoor de NO -emissie hoog is. Oxidatie van dit NO tot NO_2 vindt plaats door het chroomtrioxidefilter, dat bij de totaaloxidantmetingen wordt gebruikt om reducerende stoffen tegen te houden. NO_2 , dat een oxiderende verbinding is, draagt voor een deel dus bij aan het oxidantensignaal.

Voor windrichtingen ZW-ZO (mogelijke invloed van het industriegebied aan de Waterweg) en voor windrichtingen tussen ZW en NW (mogelijke invloed van de stad Delft op het meetsignaal) zijn de gemeten verschillen vrijwel geheel bepaald door onderlinge verschillen tussen gebruikte meetapparatuur. Met

uitzondering van windrichtingen tussen N en NO kan voor het meetpunt Delft dus worden gesteld dat de totaaloxidantconcentratie zoals men die elders meet, identiek is aan de ozonconcentratie. Voor windrichtingen tussen N en NO kunnen afwijkingen tot 35% optreden.

Een soortgelijk onderzoek werd in 1974 in Vlaardingen uitgevoerd. De uitkomsten zijn in fig. 6 gegeven. Ook hierbij is het verschil tussen oxidanten en ozon hoofdzakelijk bij windrichtingen vanuit het industriegebied tussen 80° en 280° en windrichtingen met een noordelijke inslag niet waarneembaar. Dit betekent overigens niet dat er behalve ozon geen andere oxiderende verbindingen in de atmosfeer voorkwamen, maar slechts dat:

- a. deze verbindingen in dermate lage concentraties voorkomen dat zij niet van invloed zijn op het meetsignaal, of
- b. de gangbare meettechniek voor totaaloxidanten van dien aard is dat de in de buitenlucht voorkomende andere oxidanten dan ozon weinig invloed op het meetsignaal hebben.

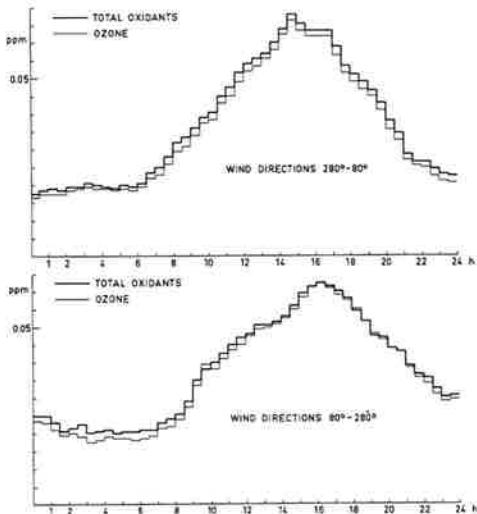
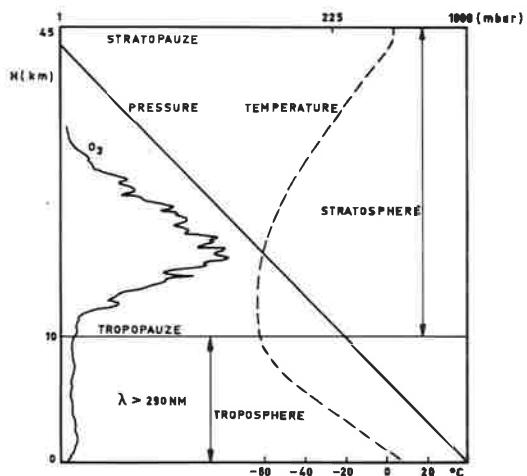


Fig. 6
Average O_3 and total oxidant concentrations in Vlaardingen, July-September 1974



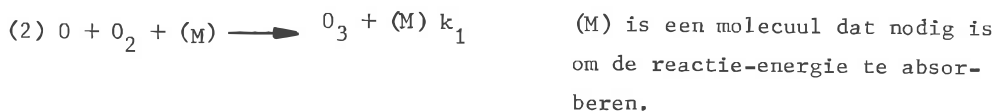
• Fig. 7
Temperature, pressure, and O_3 concentration as a function of the altitude

2.3 Ozonconcentraties van natuurlijke bronnen

2.3.1 Ozon van stratosferische origine

In de atmosfeer kan men onderscheid maken tussen de stratosfeer en de troposfeer (fig. 7). Hierbij wordt de verandering van de temperatuur met de hoogte

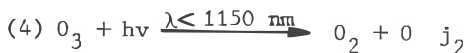
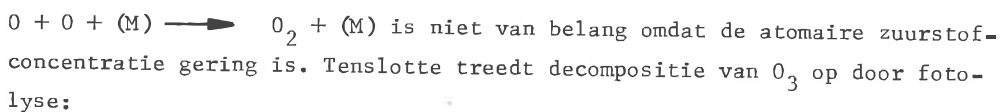
meestal als criterium gehanteerd. De troposfeer wordt gekenmerkt door daling van temperatuur met de hoogte en wel van $5-7^{\circ}\text{C}/1000\text{ m}$. De bovenste begrenzing van de troposfeer heet tropopauze. De gemiddelde hoogte bedraagt 11 km, bij een temperatuur van -55°C en een druk van 225 mbar. In het onderste gedeelte van de stratosfeer is de temperatuur min of meer constant; daarna neemt de temperatuur weer toe met de hoogte. Op 47 km hoogte, het begin van de stratopauze, is de temperatuur ongeveer 0°C en de druk ca. 1 mbar. De hogere lagen van de atmosfeer zullen hier buiten beschouwing worden gelaten. De fotochemie van de stratosfeer is totaal verschillend van die van de troposfeer vanwege de aanwezigheid van licht met golflengtes kleiner dan 200 nm, terwijl in de troposfeer geen licht met golflengtes $< 290\text{ nm}$ doordringt. In de stratosfeer geeft deze straling aanleiding tot fotolyse van zuurstof waardoor O-atomen ontstaan. Fotolyse treedt vooral op door absorptie in het golflengtegebied van 176-203 nm (Schumann-Runge-banden) en in mindere mate door absorptie van golflengtes tot 242 nm.



Recombinatie van O-atomen vindt ook plaats volgens:



Recombinatie volgens:



Voor de evenwichtstoestand geldt:

$$(5) [\text{O}_3] = s^{1/2} \frac{(k_1 \cdot j_1)^{1/2}}{(k_2 \cdot j_2)} [\text{O}_2]^{3/2} \quad s = \frac{\text{M}}{[\text{O}_2]}$$

Uitgaande van de reactieconstanten, de quantumopbrengst van de reacties en de absorptiecoëfficiënten voor O_3 en O_2 heeft men getracht de O_3 -concentraties als functie van de hoogte in de stratosfeer te berekenen. Echter blijft dit een zeer grove benadering vanwege allerlei onzekerheden, zoals de activeringsenergie van reactie (3), de onzekerheid in hoeverre absorptie van UV-straling door O_2 en O_3 voldoet aan de wet van Lambert-Beer, het mogelijk optreden van andere reacties met waterstof- en stikstofverbindingen en ten slotte met radicalen waardoor de theorie extreem complex zou worden. Uit de berekeningen volgt dat er zich op ca. 23 km hoogte een ozonmaximum moet bevinden en dat de ozonconcentratie in de lagere luchtlagen snel afneemt (fig. 7). Dit is ook als volgt in te zien. Tengevolge van de geringere dichtheid van de lucht neemt de O_3 -concentratie op grote hoogte in de stratosfeer af. Op geringe hoogte in de stratosfeer is de O_3 -concentratie eveneens gering, doordat reactie (4) belangrijk wordt door absorptie van zichtbaar licht, terwijl licht < 242 nm reeds grotendeels is geabsorbeerd. Op zekere hoogte daartussenin zal zich dus een O_3 -maximum bevinden. De verdeling van het ozon in de stratosfeer wordt niet alleen bepaald door fotochemische processen, maar eveneens door de mate waarin het ozon in horizontale en verticale zin door stromingen in de stratosfeer wordt verspreid. De fotochemische processen zijn namelijk op hoogten waarop het ozonmaximum optreedt trager dan de transportsnelheden. De daar gevormde ozon kan derhalve door luchtbewegingen worden geredistribueerd en de ozonconcentraties kunnen afwijken van waarden die uit een fotochemische evenwichtstoestand zouden moeten volgen. Door polaire straalstroomactiviteit komt ozon uit de stratosfeer in de troposfeer terecht; door turbulentie wordt het aan de lagere luchtlagen toegevoerd. Het verticale en horizontale transport van ozon is in de troposfeer door intensieve circulatie groot ten opzichte van de relatief geringe aanvoer vanuit de stratosfeer. Hierdoor is de troposfeer, met uitzondering van de grenslaag en de troposfeer vlak onder de tropopauze, te beschouwen als een goed gemengd ozonvat. Het natuurlijke ozongehalte in de grenslaag wordt voornamelijk bepaald door de mate van uitwisseling met de hogere luchtlagen en de ontledingssnelheid van ozon in de grenslaag. Omdat hier de verticale uitwisseling 's morgens vroeg vaak gering is en midden op de dag maximaal, worden op deze tijdstippen meestal respectievelijk minima en maxima in de ozonconcentraties waargenomen. Sedert het Internationaal Geofysisch Jaar, dat plaatsvond in de jaren 1957-1958, wordt op verscheidene stations, verspreid over de gehele

wereld wekelijks de verticale verdeling van het ozon gesondeerd. Uit deze sonderingen en uit metingen in schone, verafgelegen gebieden nabij het aardoppervlak blijkt dat een natuurlijk ozongehalte groter dan 0,05-0,065 ppm in de grenslaag van de atmosfeer niet te verwachten is. In fig. 8 is het gemiddeld jaarlijks verloop van de ozonconcentratie in de stratosfeer en troposfeer op onze breedtegraad gegeven. Uit de figuur valt op te maken dat het totale O_3 -gehalte van de atmosfeer in het vroege voorjaar een maximum vertoont. Vanwege een vertragingseffect door transport stratosfeer-troposfeer treedt in de troposfeer ca. 1-2 maanden later een maximum in de ozonconcentratie op.

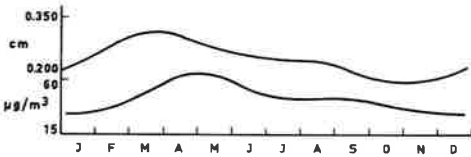


Fig. 8
Average total O_3 in the atmosphere and average O_3 concentration in the lower troposphere

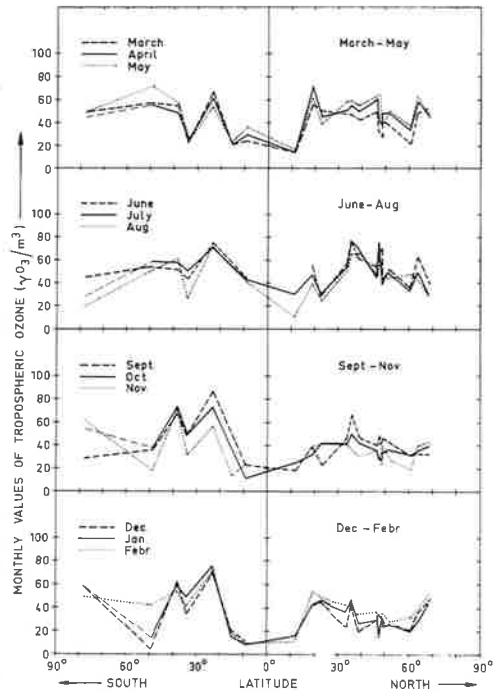


Fig. 9
Meridional distribution of tropospheric ozone from ground-based measurements (1 ppm = 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Source: Max Planck Institute, W-Germany

In fig. 9 is het verloop van de ozonconcentratie tussen Noord- en Zuidpool, gemeten nabij het aardoppervlak, gegeven. Uit de figuur volgt dat er nabij de equator een minimum optreedt en op het noordelijk halfrond tussen 30° en 50° een maximum. Op het zuidelijk halfrond daarentegen ligt dit maximum tussen 20° en 30°.

Het totale ozongehalte van de atmosfeer wordt spectrofotochemisch bepaald. Het gehalte wordt meestal uitgedrukt in mm. Dit blijkt te variëren tussen 2 en 4 mm. De eenheid mm ozon is de dikte die de ozonlaag zou hebben

als deze tot 1 atmosfeer werd verdicht. 2-4 mm komt overeen met 0,245-0,490 ppm, bij een uniforme distributie over een atmosfeer van constante dichtheid. Bij sonderingen naar de verticale verdeling van ozon gebruikt men vaak de eenheid cm/km. Meet men op een hoogte van 25 km een gehalte van 0,0146 cm NTP/km, dan komt dit overeen met $(0,0146) \cdot 10^{-5} \text{ (km/cm)} \cdot (10^6) = 0,146 \text{ ppm (v)}$. Bij de daar heersende omstandigheden ($P = 25 \text{ mm Hg}$; $\text{temp.} = -55^\circ\text{C}$) komt dit neer op 4,5 ppm (v).

2.3.2 Ozonconcentraties ten gevolge van reacties tussen natuurlijke emissies in de troposfeer: HC/NO_x-reacties

De voornaamste natuurlijke bronnen van koolwaterstoffen zijn biologische ontleding van organisch materiaal en terpenenemissie door vegetatie. Terpenen zijn onverzadigde koolwaterstoffen die men zich van isopreen [2-me-1,3-butadien (C_5H_8)] afgeleid kan denken. Pijnbossen b.v. emitteren relatief hoge concentraties aan terpenen, voornamelijk sylvestreen en α -pineen. De voornaamste natuurlijke bron van NO_x is biologische activiteit in de bodem. Uit reacties tussen terpenen en NO_x van natuurlijke oorsprong zou ozon kunnen ontstaan. De HC/NO_x-verhouding ligt waarschijnlijk echter zo ongunstig dat de gevormde ozon vrijwel direkt met de overmaat reactieve terpenen reageert waardoor aërosolen ontstaan. Dit kan een invloed hebben op het zicht. Heeft men daarentegen additionele antropogene NO_x-emissies dan kan men zich indenken dat de HC/NO_x-verhouding gunstiger kan zijn voor de ozonvorming.

2.4 Ozonmetingen in Nederland

2.4.1 Keuze van de meetplaatsen

Bij de keuze van de meetplaatsen van ozon en de precursorverbindingen dienen de volgende overwegingen in beschouwing te worden genomen:

- transport van ozon en precursorverbindingen is over grote afstanden (>50 km) mogelijk. Meetnetten moeten derhalve grote meetgebieden beslaan;
- enkele meetplaatsen moeten nabij de voornaamste brongebieden worden gekozen. Dit zouden liefst brongebieden moeten zijn die qua emissiekenarakteristieken verschillend zijn, b.v. geïndustrialiseerde gebieden met veel petrochemische industrie en geurbaniseerde gebieden met veel verkeeremissies;

- meetplaatsen dienen ook in verafgelegen gebieden, ver van direkte bron- invloeden, te worden gekozen. Dit dient om een inzicht te krijgen in de achtergrondconcentraties van precursorverbindingen en ozon;
- ozonmetingen mogen niet in de nabijheid van grote NO_x - en/of HC-bronnen plaatsvinden. Dit zou tot gevolg hebben dat de gemeten concentraties te laag zijn;
- voor bestudering van transportverschijnselen zouden verticale profielen van de ozonconcentratieverdeling in de onderste troposfeer moeten worden gemeten;
- aanzuigleidingen van de gebruikte apparatuur dienen zo kort mogelijk te zijn, zodat de verblijftijd van de te meten gassen in de leidingen liefst < 5 sec bedraagt. Bij langere verblijftijden zouden evenwichten tussen verbindingen kunnen verschuiven en verder reacties tussen ozon en andere verbindingen kunnen optreden, waardoor de gemeten concentraties niet overeenkomen met die in de buitenlucht.

2.4.2 Meetresultaten

Ozonconcentraties ten gevolge van natuurlijke bronnen zijn laag. Hogere concentraties zijn meestal het gevolg van fotochemische reacties in de troposfeer. Deze reacties zijn aan zonneschijn gebonden en kunnen dus slechts op 20-30% van de dag optreden en dan nog slechts op dagen waarop meteorologische condities voor smogvorming gunstig zijn. Daarom zijn maximaal gemeten concentraties aan ozon en het aantal uren dat bepaalde concentraties worden overschreden interessanter dan het onderste stuk van de cumulatieve frequentiedistributie van gemeten ozonconcentraties of dag- of jaargemiddelde ozonconcentraties.

In tabel 1 is voor verschillende plaatsen in Nederland weergegeven wat in een bepaald jaar de maximaal gemeten uurgemiddelde concentratie was. Verder is ook het aantal uren gegeven waarop in een bepaald jaar het concentratieniveau van 0,05 ppm, 0,075 ppm en 0,10 ppm werd bereikt of overschreden. De lokatie van de meetpunten is in fig. 10 gegeven.

In tabel 2 is voor het meetpunt Delft, waarvoor de langste meetreeks bestaat, vanaf 1969 gegeven op welke dagen de ozonconcentratie het 0,1 ppm niveau bereikte of overschreed en voorts het aantal uurgemiddelden waarop de ozonconcentratie te Delft het concentratieniveau van 0,05 ppm en 0,1 ppm bereikte of overschreed.

jaar	plaats	totaal aantal beschikbare uurwaarnemingen	aantal en percentage waarnemingen met een uurgemiddelde concentratie gelijk aan of groter dan de gegeven concentratie			maximale uurgemiddelde ppm
			0,05 ppm	0,075 ppm	0,1 ppm	
			aantal %	aantal %	aantal %	
1971	Hellevoetsluis	4593	317 6,9	21 0,46	4 0,09	0,206
	Vlaardingen	5657	161 2,8	24 0,42	4 0,07	0,125
	Naaldwijk	4455	367 8,2	63 1,4	19 0,43	0,134
	Delft	8624	825 9,6	178 2,1	48 0,56	0,182
	Badhoevedorp	4852	590 12,2	110 2,3	12 0,25	0,119
	Amsterdam	4624	322 7,0	71 1,5	10 0,22	0,108
1972	Hellevoetsluis	6424	189 2,9	19 0,30	3 0,04	0,109
	Vlaardingen	7539	33 0,4	1 0,01	0 0,00	0,077
	Naaldwijk	6877	427 6,2	47 0,68	8 0,11	0,129
	Delft	8737	367 4,2	42 0,47	8 0,09	0,125
	Badhoevedorp	6788	219 3,2	16 0,24	2 0,02	0,105
	Amsterdam	7407	204 2,8	7 0,09	1 0,01	0,120
1973	Delft	8742	378 4,3	111 1,3	30 0,34	0,150
	Badhoevedorp	2896	268 9,3	78 2,7	30 1,02	0,150
	Vlissingen	2968	193 6,5	32 1,1	10 0,34	0,133
	Haamstede	3728	244 6,5	36 1,0	3 0,08	0,123
	Wageningen	6382	193 3,0	32 0,49	5 0,08	0,134
1974	Delft	7355	448 6,1	47 0,63	8 0,10	0,116
	Vlissingen	7938	236 2,97	30 0,38	1 0,01	0,103
	Haamstede	5907	1168 19,7	208 3,52	14 0,24	0,123

Table 1
Review of maximum ozone concentrations at several places in The Netherlands in 1971, 1972, 1973, and 1974



Fig. 10
Location of the sampling sites

1969	maximaal uurgem.	1970	maximaal uurgem.	1971	maximaal uurgem.	1972	maximaal uurgem.	1973	maximaal uurgem.	1974	maximaal uurgem.
09-4	0,155*	10-3	0,095	15-04	0,124	19-3	0,125	25-5	0,100	05-6	0,116
05-5	0,198	02-5	0,095	04-05	0,100	26-6	0,109	19-6	0,106	17-6	0,103
15-6	0,103	14-5	0,144	06-05	0,096	20-7	0,106	26-6	0,104	23-8	0,113
16-6	0,143	20-6	0,109	11-05	0,107	07-9	0,102	30-6	0,100	30-8	0,108
01-7	0,103	21-6	0,157	31-05	0,138			01-7	0,150		
16-7	0,185	30-7	0,099	01-07	0,130			02-7	0,123		
23-7	0,098	01-8	0,095	05-07	0,096			04-7	0,106		
04-8	0,096	13-8	0,115	08-07	0,104			05-7	0,116		
09-9	0,096	29-8	0,109	09-07	0,113			04-9	0,128		
13-9	0,102	30-8	0,114	11-07	0,120			05-9	0,145		
		31-8	0,095	23-07	0,097						
		18-9	0,119	30-07	0,125						
		19-9	0,124	19-08	0,125						
		20-9	0,119	21-08	0,123						
		29-9	0,106	22-08	0,122						
				29-09	0,143						
				02-10	0,114**						
				03-10	0,182						

* maximale piekconcentratie 0,220

** maximale piekconcentratie 0,205

Aantal uurgemiddelden waarop de O ₃ -concentratie de gegeven concentratie bereikte of overschreed		
	≥ 0,05 ppm	≥ 0,1 ppm
1969	340	22
1970	550	30
1971	825	48
1972	367	8
1973	378	30
1974	448	8

Table 2

Days in 1969 up to and inclusive 1974 when the ozone concentration in Delft reached or exceeded 0.1 ppm

2.4.3 Vliegtuigmetingen

Uit vliegtuigmetingen naar de verticale verdeling van ozon in de onderste troposfeer, die in 1972 werden verricht, kan worden geconcludeerd:

- de ozonconcentratie vertoont met de hoogste een grillig patroon; er treden op enkele honderden meters één of meerdere maxima in de concentratie op (fig. 11 A, B);
- het concentratieverloop met de hoogte kan zich binnen enkele uren drastisch wijzigen (fig. 11 B). Binnen twee uur kan de maximale concentratie en de hoogte waarop het maximum optreedt, veranderen;
- de ozonmaxima moeten in de onderste troposfeer zijn gevormd door lokale reacties. Transport van ozon uit hogere luchtlagen is uitgesloten, daar transport tegen gradiënten in onmogelijk is;

d. na zonsondergang treedt onder de bovenluchtinversie goede menging van de gevormde ozon op (fig. 11 C). Slechts nabij het aardoppervlak en boven de inversie laag worden beduidend lagere concentraties gemeten.

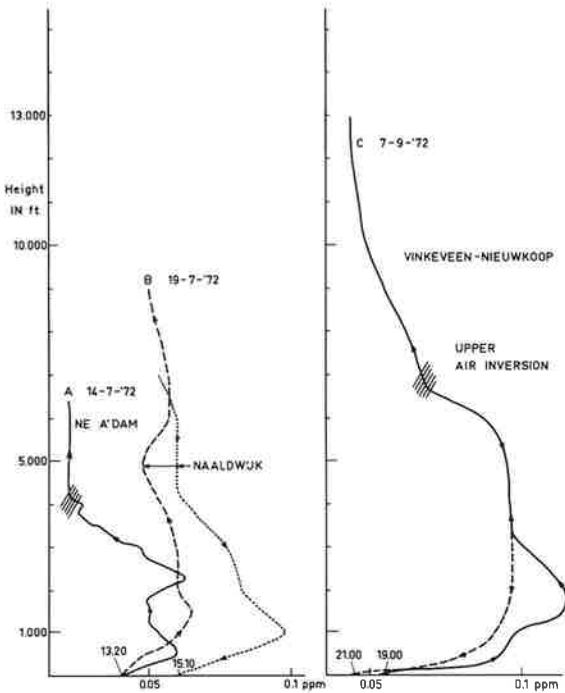


Fig. 11
O₃ concentrations for different altitudes

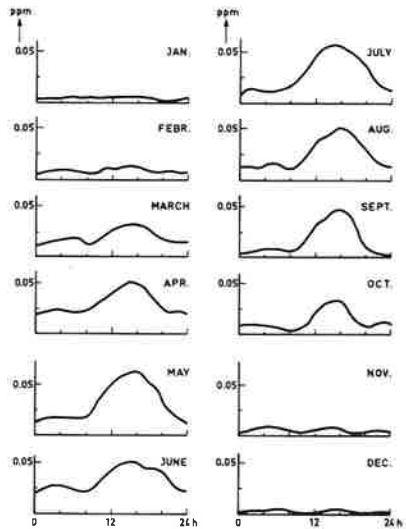


Fig. 12
Yearly trend of the
O₃ concentration

2.5 Dag- en jaarverloop van de ozonconcentratie

Het gemiddelde dagverloop van de ozonconcentratie over het jaar is in figuur 12 gegeven. Het blijkt dat verhoogde concentraties in Nederland niet voor medio maart en na medio oktober optreden. In tabel 3 is voor de maanden november - februari de maximaal gemeten uurgemiddelde concentratie gegeven.

plaats	maximale uurlijkse ozonconcentratie (ppm)			
	nov. '71	dec. '71	jan. '72	feb. '72
1. Hellevoetsluis	0,036	0,037	0,028	0,025
2. Vlaardingen	0,017	0,018	0,017	0,009
3. Naaldwijk	0,030	0,030	0,026	0,031
4. Delft	0,032	0,025	0,033	0,036
5. Badhoevedorp	0,040	0,039	0,014	0,013
6. Amsterdam	0,032	0,020	0,017	0,018

Table 3
Maximum hourly
O₃ concentration at
different localities

Al deze concentraties zijn te beschouwen als van natuurlijke oorsprong. Opvallend is voorts dat in het ozonconcentratieverloop meestal het maximum midden op de dag optreedt. Dit is ook nog eens in fig. 13 gegeven. De redenen hiervoor zijn dat:

1. over het algemeen de atmosfeer 's nachts en in de vroege ochtend het meest stabiel is en overdag het minst stabiel. Het laatste is weer het gevolg van thermische instabiliteit tengevolge van opwarming van de aarde door zonnestraling. Hierdoor is uitwisseling met de hogere luchtlagen overdag groter, waardoor ozon uit de hogere luchtlagen versneld aan de lagere wordt toegevoerd.

2. fotochemische ozonvorming vooral afhankelijk is van de stralingsintensiteit. Deze is midden op de dag maximaal, waardoor het beeld van het concentratieverloop ten gevolge van het eerdergenoemde proces wordt versterkt.

De mate van fotochemische smogvorming is afhankelijk van:

a. de brondistributie van de precursors en andere primaire luchtverontreinigingen;

b. fluctuaties in de bronsterkte van de precursors en andere primaire luchtverontreinigingen;

c. het mengvolume 's morgens vroeg en midden op de dag;

d. de zonne-intensiteit;

e. de maximale temperatuur;

f. de relatieve vochtigheid.

Op al deze afzonderlijke factoren zal later worden ingegaan.

Al deze variabelen kunnen van dag tot dag grote verschillen vertonen, waardoor in maandgemiddelde ozonconcentraties, maandgemiddelde dagmaxima en de maximaal gemeten concentratie per maand grote verschillen kunnen optreden. In figuur 14 is dit voor het meetpunt Delft over 1971 weergegeven. Het beeld kan voor een ander jaar verschillend zijn.

2.6 Transport van ozon

Transportverschijnselen van ozon zijn het best in het Los Angeles (L.A.)-bekken bestudeerd. De overwegende windrichting in het bekken is westelijk, waardoor verontreinigingen oostwaarts worden getransporteerd volgens het traject W-L.A. (1) - Down Town L.A. (15 km) (2) - Azusa (30 km) (3) - Riverside (45 km) (4) - Palm Springs (90 km) (5). Meestal treedt de oxidantenpiek:

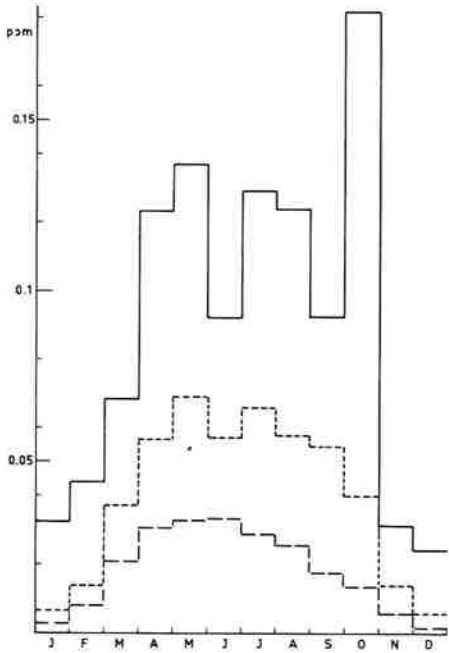


Fig. 14
Monthly mean ozone concentrations calculated from daily mean values (lower curve); mean daily maxima (middle curve); and maximum hourly averages (upper curve), Delft 1971

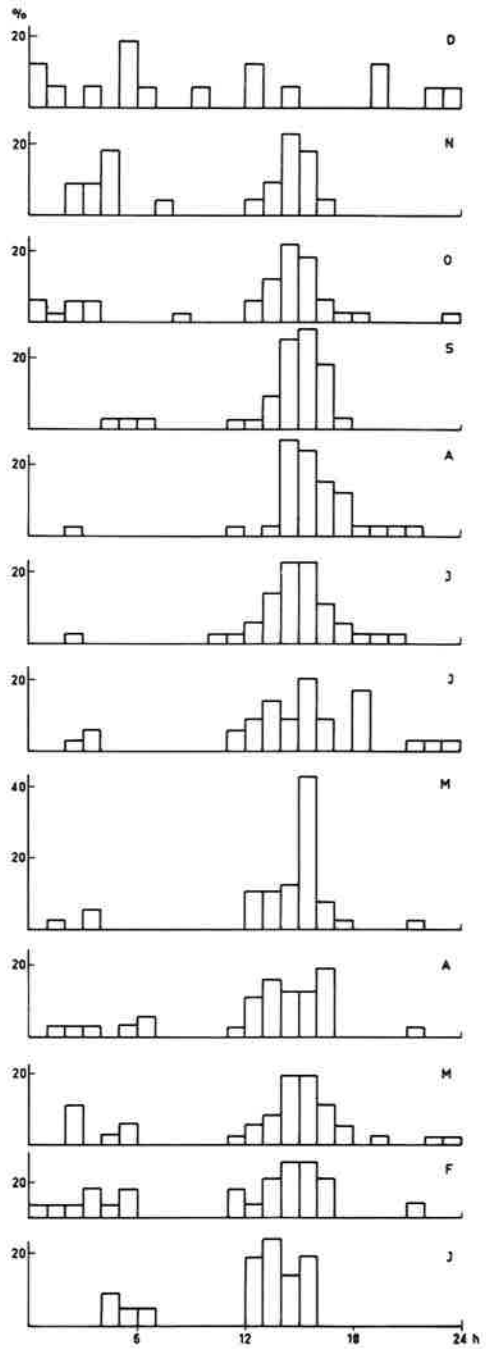


Fig. 13
Percentage of days on which the maximum O_3 concentration occurred during a specified 1-hour period

in (2) een uur later op dan in (1)

in (3) twee uur later

in (4) vier uur later

in (5) zeven uur later.

Het dagverloop in Riverside vertoont een dubbele piek. De eerste piek treedt om 11 uur op ten gevolge van lokale verontreiniging. De tweede piek omstreeks 15 - 16 uur als gevolg van transport van oxidantia vanuit L.A.

CO-metingen in Riverside toonden aan dat de CO-concentratie 's middags veel geringer is dan in L.A. ('s morgens gemeten), hetgeen duidt op verdunning gedurende transport. Echter zijn de O_3 -concentraties gemeten in Riverside vaak gelijk aan of hoger dan die in L.A. Dit wijst op voortgaande O_3 -vorming tijdens transport. Soms reikt de verontreinigde lucht niet tot Riverside. Een verklaring hiervoor is dat het temperatuurprofiel aan het "verontreinigingsfront" de droogadiabatische temperatuurgradiënt van de atmosfeer overtreft, waardoor snelle verticale ventilatie optreedt.

De heersende winden zijn niet altijd westenwinden. Soms wordt verontreiniging van L.A. naar zee getransporteerd en vervolgens zuidwaarts naar San Diego. Dit is een afstand van ca. 150 km. Ten slotte vindt ook transport plaats via de zee noordwaarts naar Ventura en Santa Barbara.

In Nederland is de situatie toch enigszins anders. Uit de vergelijking der overige meetwaarden blijkt dat op dagen waarop in één gebied smogvorming van enige betekenis optrad, dit meestal ook op de overige meetstations werd geregistreerd (zie tabel behorende bij fig. 15). Verder bleek dat in het dagverloop van de ozonconcentratie, gemeten op de verschillende meetstations, bij alle optredende windrichtingen geen significante verschillen zijn aan te tonen (fig. 15). Dit betekent dat fotochemische smogvorming zich hier over grote gebieden gelijktijdig voltrekt en dat advectie van voor het smogvormingsproces belangrijke grondstoffen ("precursors") en ozon uit specifieke gebieden in Nederland, zoals wooncentra en geïndustrialiseerde gebieden, zeker niet de hoofdoorzaak kan zijn van de verhoogde ozonconcentraties gemeten op de verschillende meetstations. Veeleer moeten wij aannemen dat de precursors van het fotochemisch proces over grote gebieden verspreid zijn (advectie van precursors vanuit de door ons omringende landen en over de Noordzee is zelfs waarschijnlijk) en dat er bij gunstige meteorologische condities over grote gebieden kans bestaat op fotochemische smogvorming.

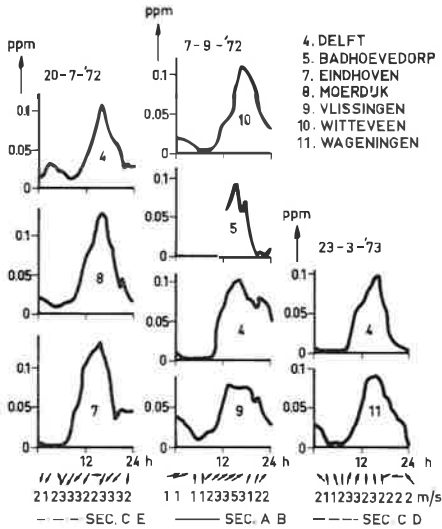


Fig. 15

Ozone levels in The Netherlands on days with photochemical smog formation.

Average wind direction and wind speed are given. Sections refer to figure 10

datum 1974	Delft	Eindhoven *	Haamstede	Moerdijk	wind- richting
19-5	0,088	0,104	0,108	0,107	verand.
20-5	0,075	0,112	0,076	0,081	verand.
27-5	0,075	0,137	0,076	0,068	ZW-W
05-6	0,116	0,121	0,138	0,101	ZO
16-6	0,073	0,101	0,080	-	ZW
25-6	0,083	0,139	0,060	-	NO
14-8	-	0,171	-	0,081	ZW-Z
16-8	-	0,217	-	-	verand.
20-8	-	0,100	0,061	0,065	NO
22-8	0,070	0,107	0,080	0,080	NO-0
23-8	0,097	0,137	0,106	0,117	Z
26-8	0,060	0,151	0,050	-	ZO
30-8	0,107	0,118	0,108	-	ZO
12-9	-	0,117	0,086	0,054	Z
16-9	-	0,104	0,088	0,112	verand.

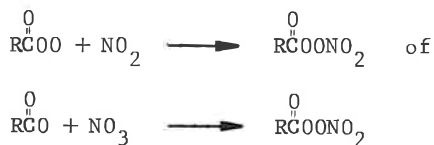
* Verslagen Dienst Bouw- en Woningtoezicht Eindhoven.
-: Gegevens niet beschikbaar.

O₃ concentrations elsewhere in The Netherlands on days when in Eindhoven the level of 0.1 ppm was reached or exceeded

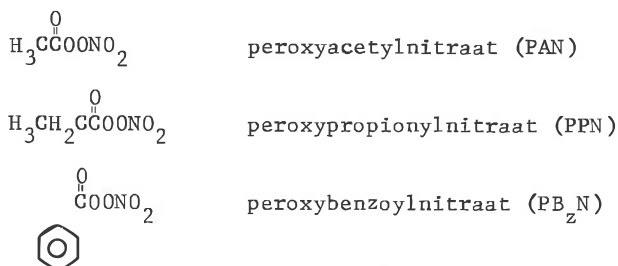
3. HET VOORKOMEN VAN ANDERE SECUNDAIR GEVORMDE LUCHTVERONTREINIGINGS- PRODUKTEN

3.1 Voorkomen van PA_CN

Peroxyacynitrat_Cen zijn te beschouwen als gemengde anhydriden van peroxyzuren en salpeterz_Cur of carbonzuren en persalpeterzuur. Het mechanisme van de PA_CN-vorming is niet helemaal duidelijk. De laatste stap is òf de reactie tussen NO₂ en het peroxyacynradicaal òf tussen het zwit_Cterion NO₃ en het acylaatradicaal.



In de buitenlucht zijn de volgende homologen geïdentificeerd:



Het is bewezen dat alle olefinen (met uitzondering van etheen), alle aromaten (met uitzondering van benzeen) en alle aldehyden (met uitzondering van formaldehyde) die in de buitenlucht voorkomen, tot PA_CN-vorming kunnen leiden. In de buitenlucht komt slechts PAN in aanzienlijke hoeveelheden voor. De gemeten concentraties aan PPN en PB_ZN zijn beduidend minder. PAN kan zeer gevoelig worden gemeten met een gaschromatograaf, door gebruik te maken van een electroncapture detector. Deze methode wordt door het CL-TNO toegepast. Tijdens de periode medio juni - december 1973 werden in Delft concentraties tot maximaal 15 ppb gemeten. Het totaal aantal metingen bedroeg 4013 (uurgemiddelden). 5% van de metingen leverde concentraties op ≥ 2 ppb, 2% van de metingen concentraties ≥ 3 ppb, 9 metingen leverden concentraties op ≥ 10 ppb.

In Californië worden tijdens smogvorming concentraties van 20-50 ppb gemeten. Er zijn geen natuurlijke PAN-bronnen bekend. Het dagverloop tijdens perioden met smogvorming vertoont grote overeenkomst met het ozonverloop.

3.2 Voorkomen van aldehyden

Aldehyden zijn organische verbindingen die een carbonylgroep bezitten. De algemene chemische formule van aldehyden is (R-CHO), waarin R òf een waterstofatoom òf een koolwaterstofradicaal voorstelt. 53-80% van de aldehyden die in de buitenlucht voorkomen, zijn formaldehyde (H-CHO) en acroleïne of propenal (CH₂ = CH-CHO). De overige aldehyden zijn hogere alifatische aldehyden en in veel mindere mate aromatische aldehyden.

Aldehyden ontstaan door onvolledige verbranding van koolwaterstoffen en andere organische verbindingen. De voornaamste bron van aldehyden in de buitenlucht is het gemotoriseerd verkeer en in mindere mate het verbranden van afval en het stoken van aardgas, olie en steenkool. Ook het aandeel van het luchtverkeer wordt steeds groter.

Tenslotte kunnen aldehyden ook worden gevormd door fotochemische reacties in de atmosfeer, als gevolg van oxidatie van koolwaterstoffen. Bij de verbranding van benzine en dieselolie komen vooral formaldehyde (50-70%) en acroleïne (3-10% van alle aldehyden) vrij en in veel mindere mate acetaldehyde, propionaldehyde, n-butyraldehyde, isobutyraldehyde, trimethylaldehyde, isovaleraldehyde, crotonaldehyde en benzaldehyde. 1000 liter brandstof geeft gemiddeld 0,6 kg aldehyden, waarbij benzine 0,4-2,3 kg/1000 liter en dieselolie 1-2 kg/1000 liter geeft.

De concentratie van aldehyden in lucht wordt meestal langs spectrofotometrischeweg bepaald. De analyse geschiedt door lucht door een oplossing in een absorptieapparaat te leiden. Voor de bepaling van de totale concentratie aan alifatische aldehyden gebruikt men een oplossing van 3-methyl-2-benzothiazolonhydrazon-hydrochloride (MBTH) in water. Voor de bepaling van formaldehyde gebruikt men chromotroopzuur (1,8-dihydroxynaftaleen-3,6-disulfonzuur), of de pararosanilinmethode. Voor de bepaling van acroleïne gebruikt men 4-hexylresorcinol. Er moet op gewezen worden dat met de MBTH methode het totaal aan alifatische aldehyden wordt bepaald, uitgedrukt in ppm formaldehyde/m³. Voor autouitlaatgassen blijkt circa 50% van de aldehyden formaldehyde te zijn. De hogere aldehyden blijken per µg minder aan extinctie bij te dragen dan formaldehyde. Bovendien blijken de vangstpercentages voor hogere aldehyden lager te zijn dan voor formaldehyde. Men dient de gemeten hoeveelheid daarom met een factor $1,25 \pm 0,10$ te vermenigvuldigen om de werkelijke concentratie aan totaalaldehyden te krijgen. Ten slotte zijn er nog andere analysetechnieken bekend die hier niet zullen worden besproken. De gemeten concentraties variëren tussen $< 0,01 - 0,14$ ppm. De hoogste waarde werd gemeten bij een zeer drukke grensovergang. Metingen in Delft en Den Haag in 1969 en 1970 leverden meestal waarden op tussen 0,01 en 0,03 ppm. Tijdens smogvorming liepen de concentraties in de buitenlucht op het TNO-terrein te Delft op tot 0,08 ppm. Al deze waarden zijn 2-uursgemiddelden.

In tabel 4 zijn totaalaldehydemetingen gegeven voor perioden in 1971

met weinig smogvorming, en perioden met smogvorming waarbij duidelijk hinder voor de bevolking optrad.

Indien geen smogvorming optreedt blijken de concentratieniveaus laag te zijn. Het is dan te verwachten dat het dagverloop van de aldehydeconcentratie nabij verkeersbewegingen overeenkomst zal vertonen b.v. met het CO-verloop. Tijdens smogvorming treden midden op de dag of in de namiddag de hoogste concentraties op (fig. 16). De destructie van aldehyden is minder snel dan van ozon. Tijdens perioden met smogvorming worden dan ook gedurende de nachtelijke uren aanzienlijke concentraties gemeten. Uit de metingen blijkt voorts dat de hoeveelheid secundair gevormde aldehyden onder deze omstandigheden de hoeveelheid primair geloosde aldehyden voor het gebied rondom Delft verre overtreft (dit is waarschijnlijk op de meeste plaatsen het geval).

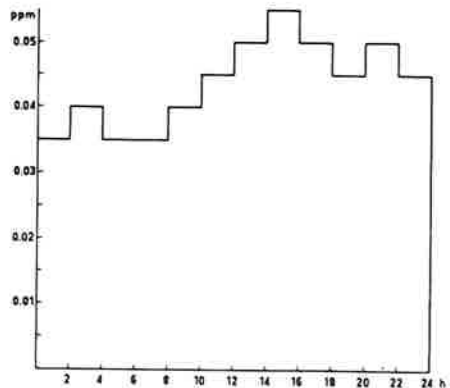
tijd	datum		datum		datum	
van 10 uur	16-9/17-9	0,015 ppm	22-9/23-9	*	28-9/29-9	0,010 ppm
tot 10 uur	17-9/18-9	0,010 ppm	23-9/24-9	0,020 ppm	29-9/30-9	0,020 ppm
	18-9/19-9	0,010 ppm	24-9/25-9	0,010 ppm	30-9/1-10	0,010 ppm
	19-9/20-9	0,010 ppm	25-9/26-9	0,005 ppm	1-10/2-10	0,015 ppm
	20-9/21-9	0,015 ppm	26-9/27-9	0,010 ppm	2-10/3-10	0,025 ppm
	21-9/22-9	0,025 ppm	27-9/28-9	0,010 ppm	3-10/4-10	0,035 ppm

Gemiddeld dagverloop over de gegeven periode.

tijd	17/8-25/8	9/9-16/9	16/9-21/9	21/9-28/9	28/9-4/10
0-2 uur	0,035 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm
2-4 uur	0,040 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm
4-6 uur	0,035 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm
6-8 uur	0,035 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm
8-10 uur	0,040 ppm	0,010 ppm	0,025 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm
10-12 uur	0,045 ppm	0,010 ppm	0,020 ppm	0,010 ppm	0,030 ppm
12-14 uur	0,050 ppm	0,010 ppm	0,015 ppm	0,010 ppm	0,025 ppm
14-16 uur	0,055 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,025 ppm
16-18 uur	0,050 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,025 ppm
18-20 uur	0,045 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,010 ppm	0,025 ppm
20-22 uur	0,050 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm
22-24 uur	0,040 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm	0,005 ppm	0,010 ppm
	smogvorming	geen smogvorming	smogvorming	geen smogvorming	smogvorming

Table 4
Aldehyde concentrations in Delft,
24-hour measurements

Fig. 16
Daily trend of the aldehyde
concentration during smog formation



4. DE PRECURSORS VAN OZON EN ANDERE FOTOCHEMISCH GEGENEREERDE LUCHTVERONTREINIGINGEN

4.1 Voorkomen van oxiden van stikstof

4.1.1 Meetmethode

De meest toegepaste methode voor de bepaling van NO_2 in de lucht is de Saltzman-variant van de Griess-Ilosvay-methode. De lucht wordt door een oplossing gezogen die:

1. een aromatische amine, b.v. sulfanilzuur, bevat dat met nitriet een diazoniumverbinding vormt;
2. een tweede aromatische amine, b.v. N(1-naftyl)-ethyleendiamine, bevat dat zich met het diazotaat verbindt onder vorming van een kleurstof;
3. een zuur bevat ter instelling van de pH.

De door het Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO ontwikkelde NO_x -monitor (zie fig. 17) berust op het volgende principe. Het reagens (een gewijzigd Griess-Saltzman-reagens) stroomt uit het voorraadvat V_1 via de referentiecuvet M_2 van de colorimeter naar de meetcuvet M_1 . Nadat een blanco bepaling is gedaan wordt het verder getransporteerd naar één van de wasflessen W. Gedurende een halfuur borrelt lucht door het reagens, waarbij een roze kleur ontstaat, waarvan de intensiteit afhankelijk is van de concentratie van stikstofdioxide in de lucht. Na afloop vloeit het reagens terug naar de meetcuvet M_1 , waarna de eigenlijke kleurmeting plaatsvindt. Het verbruikte reagens verdwijnt naar het afvalvat V_2 , waarna de cyclus opnieuw begint. De hele cyclus duurt een uur, het ene halfuur wordt de ene wasfles gebruikt, het andere halfuur de andere wasfles. De lucht wordt aangezogen door de pomp P en constant gehouden door de kritische capillair K, die door het filter F wordt beschermd. De colorimeter en de capillair bevinden zich in een op constante temperatuur gehouden compartiment. De beweging van de vloeistof en de lucht wordt bepaald door de stand van de kleppen A, B, C, D en E die bestuurd worden door een programmax. De meting van de kleurintensiteit vindt plaats met behulp van lichtbundels die monochromatisch zijn gemaakt met interferentiefilters en waarvan de intensiteit vergeleken wordt met fotoweerstanden. De fotoweerstanden zijn opgenomen in een weerstandsbrug, die zo is aangepast dat een goede lineariteit van het uitgangssignaal wordt verkregen.

Voor de NO -meting zijn in de luchtleidingen chemische filters gemonteerd achtereenvolgens voor absorptie van NO_2 en oxidatie van NO tot NO_2 .

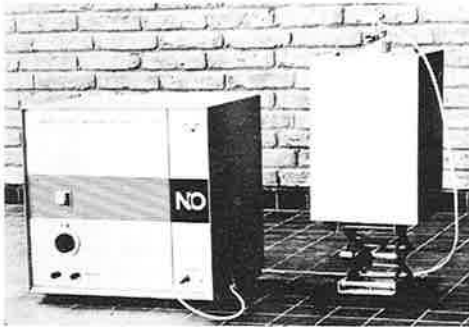
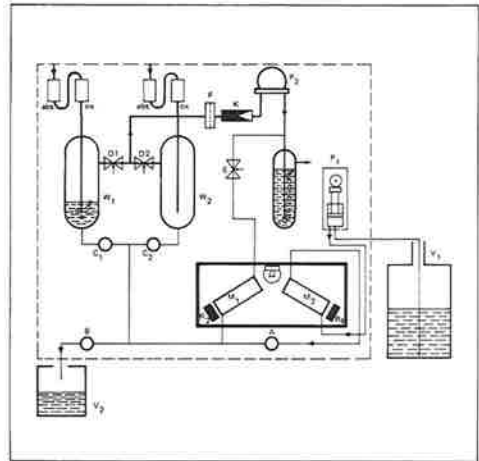


Fig. 17
Own design NO_x monitor manufactured
by Messrs. Enraf-Nonius, Delft



TECHNICAL DATA

Absorption filter	: triethanolamine)
Oxidation filter	: MnO ₂ + KHSO ₄) only needed for NO measurement
Measuring range	: 0-0.40 ppm NO in air. Other measuring ranges on request
Standard deviation of response signal under laboratory conditions	: 0.002 ppm in air + 2% of ambient NO concentration
Absorption efficiency	: 95%
Interference	: < 1%
Interference	: 0.05 ppm O ₃ in air gives: - a positive deviation of 0.001 ppm NO in air; - a negative deviation of 0.6% of the NO concentration
Interference	: 0.003 ppm PAN in air gives a positive deviation of 0.0002 ppm of NO
Other interferences	: none if no unusually high concentration occurs
Automatic zero control	: every half hour
Drift	: < 5% in 3 months
Output signal	: 0-100 mV; 500Ω
Linearity	: better than 2% of full scale
Consumption of reagent	: 10 l in 3 months
Volume of reagent storage vessel	: 10 l
Reagent	: Griess-Saltzman (see lit.)
Stability of reagent	: stable for 3 months
Power supply	: 220 V/50 Hz, 150 W

4.2.1 Algemene beschouwing

De grootste natuurlijke bron van NO_x is biologische activiteit in de aardbodem. De basisconcentraties aan NO_x liggen tussen 1 en 4 ppb, met maxima tot 6 ppb.

In tabel 5 is de nationale NO_x-productie en het aandeel van de verschillende bronnen gegeven. Hierbij valt het verkeer op als voornaamste bron met een aandeel van bijna 36% in de nationale NO_x-emissie.

Als de NO_x-emissiefactoren ongewijzigd blijven mag men, gezien het te verwachten brandstofverbruik voor 1985, op een emissieverdubbeling rekenen.

land-tuinbouw	9.000 ton/jaar	2,6%
huishouding/handel	36.000 "	10,3%
industrie (verbranding)	43.000 "	12,4%
industrie (chemische processen)	50.000 "	14,4%
raffinaderijen	24.000 "	6,9%
openbare nutsbedrijven	61.000 "	17,5%
vervoer	125.000 "	35,9%
totaal	348.000	100,0%

Table 5

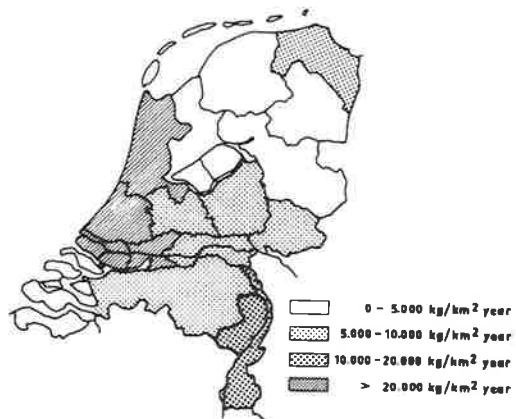
Balance for the total NO_x emission in The Netherlands

Source: Elshout, Guicherit, V.d. Kooy, Doelman, 1974

Deze cijfers zijn nationale emissies, zodat de getallen op zichzelf geen geschikte index behoeven te zijn voor onze nationale problemen wat betreft de luchtverontreiniging. Dit geldt overigens voor alle luchtverontreinigende verbindingen en wel om de volgende redenen:

- luchtverontreiniging is een regionaal probleem, terwijl deze getallen betrekking hebben op nationale emissies;
- sommige luchtverontreinigende verbindingen hebben in combinatie een synergistisch effect, waardoor de schade veel ernstiger kan worden dan die de afzonderlijke verbindingen zouden veroorzaken;
- sommige luchtverontreinigende verbindingen die relatief onschadelijk zijn kunnen in de atmosfeer reacties aangaan, waardoor zeer toxische en dus ongewenste secundaire luchtverontreinigende verbindingen kunnen worden gevormd;
- luchtverontreinigende verbindingen kunnen aanzienlijke verschillen in toxiciteit bezitten.

Fig. 18
Nitrogen oxides emission density
in The Netherlands
Source: Doelman, Elshout,
Guicherit, van der Kooy, 1974



In figuur 18 is de emissiedichtheid van NO_x voor Nederland gegeven. Uit de figuur volgt dat emissies van $>20.000 \text{ kg/km}^2/\text{j}$ in de provincies Noord- en Zuid-Holland optreden en in Limburg emissies van $10.000\text{-}20.000 \text{ kg/km}^2/\text{j}$. Voor de tot saneringsgebied verklaarde, geïndustrialiseerde Rijnmond ziet de jaarlijkse NO_x -emissie er als volgt uit:

industrie + raffinaderijen	25.000 ton/jaar	
laden + schoonmaken tankers	250	"
produktie salpeterzuur	3.100	"
overige chemische industrie	3.650	"
elektriciteitsopwekking	13.000	"
vuilverbranding	1.100	"
mobiele bronnen	<u>10.000</u>	"
totaal	56.100	"

4.1.3 Meetuitkomsten

Voor de meetuitkomsten kan worden verwezen naar tabel 6.

Het dagelijks verloop van de NO_x -concentraties in steden (zie fig. 19) wordt voornamelijk bepaald door de verkeersintensiteit en de meteorologische condities. In de vroege ochtenduren is de atmosfeer meestal het stabielst, waardoor ondanks de geringe verkeersintensiteit de NO_x -concentraties zich kunnen handhaven op het niveau van het minimum midden op de dag. Bij het begin van de verkeerspiek tussen 6 en 9 uur neemt de NO_x -concentratie toe doordat de primaire NO_x -emissie van auto's NO is. Door fotochemische processen wordt het NO in NO_2 omgezet. Hierdoor ontstaat vooral in de zomermaanden een NO_2 -piek die één tot twee uur na de NO -piek optreedt. Als de NO -concentratie laag is, begint de vorming van ozon, dat midden op de dag meestal een maximum in concentratie vertoont. Op dit tijdstip is door turbulentie van de atmosfeer, als gevolg van opwarming door de zon, de verdunning van luchtverontreinigingen beter, waardoor de NO_x -concentraties laag blijven, terwijl bovendien omzetting van NO_x in organische en anorganische nitraten plaatsvindt. 's Middags tussen 17 en 20 uur neemt de verkeersintensiteit weer toe. Hierdoor neemt ook de NO_x -concentratie toe. Fotochemische omzetting van NO is op dit tijdstip van de dag echter bijzonder traag geworden. Wel zal het gevormde O_3 met NO reageren tot NO_2 . De NO_2 -concentratie blijft toenemen totdat alle O_3 is verbruikt. Hierna kan de NO_x -concentratie zich handhaven omdat omzetting door reactie met O_2 een bijzonder langzaam proces is. In figuur 19 A is te zien dat het NO_x -

	NO NO ₂		NO NO ₂		NO NO ₂		NO NO ₂		NO/NO ₂ tussen 6-9 uur
	mediaan		95-perc.		98-perc.		maximum		
Delft 1969	0,03	0,02	0,89	0,13	3,0
Delft 1970	.	0,015	.	0,025	.	0,03	.	0,075	.
Delft 1971	0,03	0,015	0,18	0,035	0,23	0,04	> 0,41	0,09	4,0
Delft 1972	0,02	0,02	0,14	0,035	0,195	0,04	0,525	0,07	2,7
Delft 1973	0,01	0,02	0,09	0,04	0,14	0,05	> 0,81	0,12	1,6
Delft 1973 6-9 uur	0,015	0,02	0,10	0,035	0,155	0,04	0,45	0,075	1,6
Delft 1974	0,02	0,02	0,095	0,045	0,15	0,055	0,74	0,16	2,8
Naaldwijk 1971	.	0,015	.	0,055	.	0,07	.	0,135	.
Naaldwijk 1972	.	0,015	.	0,035	.	0,05	.	0,105	.
Vlaardingen 1971	0,03	0,015	0,12	0,035	0,18	0,045	0,38	0,18	3,3
Vlaardingen 1972	.	0,02	.	0,05	.	0,06	.	0,25	.
Schouwen 1973	< 0,01	< 0,01	0,015	0,025	0,025	0,03	0,12	0,08	0,3
Wageningen 1973	< 0,01	0,01	0,03	0,025	0,05	0,03	0,13	0,065	1,0
Badhoevedorp 1973	< 0,01	0,02	0,07	0,04	0,14	0,05	0,42	0,09	1,3
Den Haag sept. 1973									
Mauritskade	0,04*	0,03*							3,3
Eindhoven 1973**									
Raiffaisenstraat	0,015*	0,015**							
Keizersgracht mei t/m dec.	0,06*	0,025**							
Rotterdam 1973***	1e kw	0,02				0,04			% metingen > 0,055
KvW Baan	2e kw	0,02				0,04			1,1
	3e kw	0,02				0,05			0,1
	4e kw	0,02				0,04			0,9
Geulhaven 1973***	1e kw	0,015				0,03			0,5
	2e kw	0,015				0,035			0,0
	3e kw	0,015				0,035			0,4
	4e kw	0,015				0,035			0,1
Vlaardingen 1973****	1e kw	0,015				0,04			0,0
	2e kw	0,015				0,035			0,7
	3e kw	0,015				0,035			0,3
	4e kw	0,015				0,04			0,5
Zaandam 1973****	1e kw	0,020				0,055		0,075	0,2
Frans Halsstraat	2e kw	0,015				0,035		0,04	
	3e kw	0,01				0,03		0,035	
	4e kw	0,015				0,04		0,055	
Velzen 1973	1e kw	0,02				0,05		0,075	
	2e kw	0,015				0,05		0,065	
	3e kw	0,01				0,05		0,065	
	4e kw	0,02				0,055		0,06	

* gemiddelde concentratie

** Bron: verslag Dienst Bouw- en Woningtoezicht Eindhoven, 1973

*** 3-uursgemiddelden. Bron: verslag Keuringsdienst van Waren, Rotterdam 1973

**** 3-uursgemiddelden. Bron: verslag Zaanse Comm. voor Hyg. v.d. Zaanstreek, 1973

Table 6

NO_x levels measured at different localities

maximum over de maanden januari/februari/november/december tussen 9 en 10 uur optreedt. In de zomermaanden treedt het maximum op tussen 7 en 8 uur. In het eerstgenoemde geval treedt het NO₂-maximum gelijktijdig met het NO-maximum op. Als fotochemische reacties een rol van betekenis gaan spelen, kan het NO₂-maximum pas na 10 uur optreden. Voor de maanden mei en oktober trad het NO₂-maximum in 1973 gemiddeld 2,5 uur later op dan het NO-maximum.

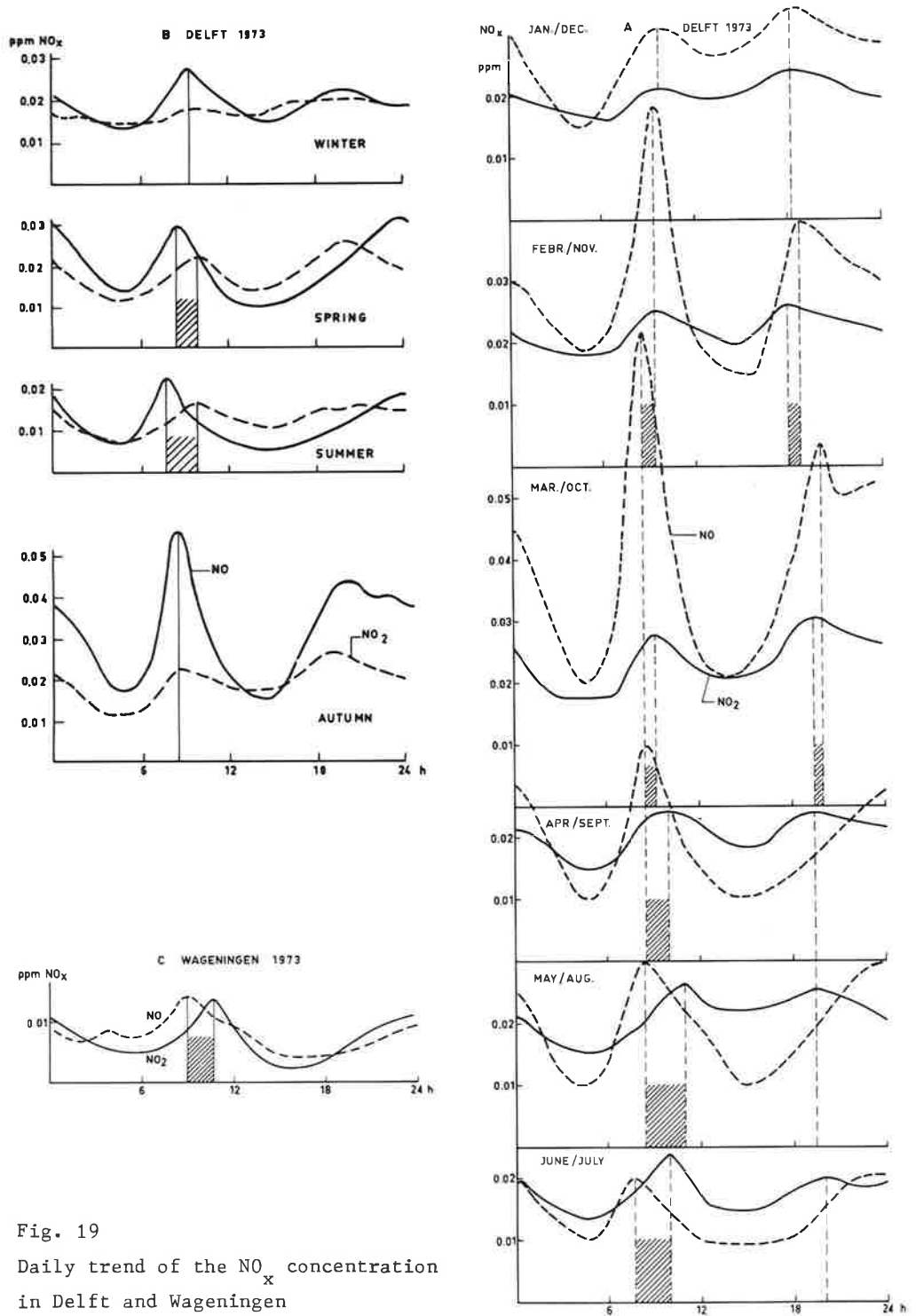


Fig. 19
Daily trend of the NO_x concentration
in Delft and Wageningen

De namiddag- NO_2 -piek treedt in de maanden jan./febr./nov./dec. op tussen 17 en 18 uur en in hoogzomer tussen 19 en 20 uur. Met uitzondering van de maanden januari en december treedt de NO -piek 's middags na de NO_2 -piek op, terwijl in het zomerhalfjaar dan geen duidelijke NO -piek meer valt te onderkennen. In tegenstelling tot de ochtenduren, waarop de NO -piek correleert met de verkeersintensiteit en het optreden van de NO_2 -piek door fotochemische processen wordt bepaald, correleert in de namiddag juist de NO_2 -piek met de verkeersintensiteit, terwijl het optreden van de NO -piek dan voor een groot deel wordt bepaald door reacties tussen NO en O_3 .

Het verloop van de NO_2 -concentratie over de week is in fig. 20 gegeven. Het niveau van de werkdagen blijkt min of meer constant te zijn. Op zaterdag en zondag zijn de concentratieniveaus iets lager.

Uit het verloop van de NO_x -concentratie valt op dat de NO -concentratie een meer uitgesproken verloop vertoont dan de NO_2 -concentratie. De hoogste concentraties blijken in het vroege voorjaar en najaar op te treden (fig.21). Dit houdt ongetwijfeld verband met de dan heersende stabielere atmosferische condities, terwijl ook fotochemische omzettingen dan traag verlopen of helemaal geen rol meer spelen. In de zomermaanden wordt een minimum in de optredende concentraties geconstateerd.

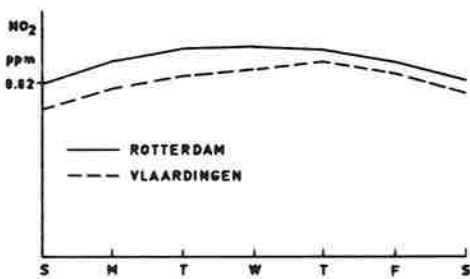


Fig. 20

Weekly trend of the NO_2 concentration in Rotterdam and Vlaardingen

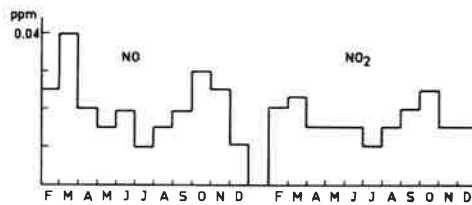


Fig. 21

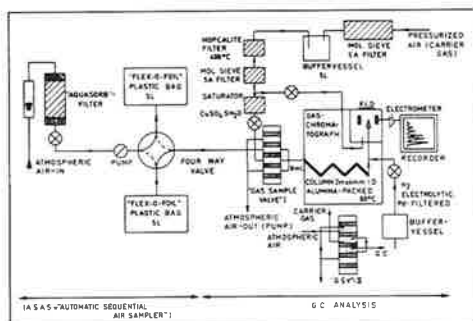
Yearly trend of the NO_x concentration in Vlaardingen

4.2 Voorkomen van koolwaterstoffen

4.2.1 Meetmethoden

4.2.1.1 Meting C_1-C_5 -koolwaterstoffen

De ontwikkelde apparatuur bestaat uit een monster- en een analysegedeelte. Middels het monstergedeelte ("automatic sequential air sampler" ASAS) worden uursgemiddelde luchtmonsters verkregen. De ASAS is achtereenvolgens opgebouwd uit een droogfilter, een pomp, een automatische vierwegkraan en twee parallel geschakelde kunststofreservoirs. Elk uur wordt 3 l lucht met constante snelheid in één van de reservoirs gepompt. Het andere, eerder gevulde reservoir wordt met behulp van een pomp leeggetrokken via een automatische zevenwegkraan met monsterkolommetje die voor de gaschromatograaf is geschakeld. Een deelmonster lucht kan zo met behulp van het draaggas in de gaschromatograaf worden geïntroduceerd. De koolwaterstoffen in het luchtmonster worden dan middels gasvastchromatografie gescheiden en daarna met vlamionisatiedetectie gemeten. Een schema van de meetopstelling is gegeven in fig. 22.



TECHNICAL DATA

Detection limit : 0.001-0.005 ppm, dependent on component
 Precision : better than 10% above 0.01 ppm
 Cross interference : other air pollutants do not interfere, except in case of abnormally high concentrations, esp. for (halo)hydrocarbons
 Calibration : by using static calibration mixtures
 Outprinting : directly on recorder (hourly averaged concentrations)

Fig. 22

Automatic gaschromatographic measurement of C_xH_y in air

4.2.1.2 Meting totaal koolwaterstoffen

Totaal-koolwaterstoffen worden gaschromatografisch gemeten zonder kolomscheiding. Concentraties worden in ppmc, door middel van ijking op methaan, uitgedrukt. Concentraties aan niet-methaan-koolwaterstoffen, ook wel "reactieve" koolwaterstoffen genoemd, verkrijgt men door de gemeten totaal-HC-concentratie te corrigeren voor de methaanconcentratie, die men, door middel van de eerdergenoemde meetmethode voor C_1-C_5 -koolwaterstoffen bepaalt.

4.2.2 Algemene beschouwing

Een groot deel van de door menselijke activiteit geproduceerde koolwaterstoffen is van het verkeer afkomstig. De verkeersemmissie bestaat uit uitlaatgassen en uit verdampingsverliezen uit de brandstoftanks en uit de inlaatzijde van de motor. Verdampingsverliezen kunnen in totaal zo'n 15% of meer van de totale emissie van koolwaterstoffen uitmaken. Het percentage is sterk afhankelijk van de omgevingstemperatuur en het percentage vluchtige koolwaterstoffen in de benzine. Belangrijke bronnen van koolwaterstoffen in de buitenlucht zijn voorts: lekken in gasleidingen, (petro)chemische industrieën en onvolledige verbrandingsprocessen van fossiele koolwaterstoffen.

Kwantitatief de belangrijkste koolwaterstof is methaan. De achtergrondconcentratie ligt tussen de 1200 en 1500 ppb. Dit is niet van menselijke activiteit afkomstig, maar het gevolg van biodegradatie van organisch materiaal. Voor overige koolwaterstoffen zijn de achtergrondconcentraties veel kleiner dan 0,1 ppm, n.l. C_2 -concentraties tot ca. 0,003ppm en C_4 -concentraties tot ca. 0,006 ppm.

Het bepalen van het totale gehalte aan koolwaterstoffen in de buitenlucht is weinig zinvol omdat vaak meer dan 80% CH_4 blijkt te zijn. CH_4 is in biologisch opzicht inert. Er zijn zelfs bij concentraties van 100.000.000 ppb geen toxische verschijnselen waargenomen. Methaan is voorts waarschijnlijk de enige koolwaterstof die in fotochemisch opzicht in de troposfeer inert is. Uit dosis/effectrelaties van de verschillende koolwaterstoffen zou kunnen worden geconcludeerd dat alle koolwaterstoffen (met uitzondering van etheen, dat fytotoxisch is), althans in die concentraties waarin ze in de buitenlucht voorkomen, geen fysiologische schade zouden veroorzaken. Sommige, b.v. butadieën en styreen, leveren wel een stankprobleem op. Hierbij kan worden opgemerkt dat stank psychisch irritant is lang voordat stank fysiologisch schadelijk wordt. Echter is de scheiding tussen subjectief beleefde stankhinder en objectief aantoonbare (fysiologische) schade principieel te verwerpen. Stankhinder zou evenals lawaaihinder "welzijnbelemmerend" zijn en dus gezondheidsbedreigend.

Metingen van de afzonderlijke koolwaterstoffen biedt de volgende voordelen:

- men kan het fytotoxische etheen onderkennen;
- men kan het gehalte aan "reactieve koolwaterstoffen", met name die in hoge mate aan het smogvormingsproces bijdragen, onderkennen en mogelijk

kan men schattingen maken in welke mate zij tijdens smogvorming aan reacties deelnemen;

- men zou de relatieve gehalten aan de verschillende koolwaterstoffen mogelijk kunnen correleren met bronnen van herkomst.

In onderstaand overzicht is een karakterisering van uitlaatgassen gegeven afkomstig van het verkeer, voor verschillende rijcondities, gesimuleerd d.m.v. een chassisdynamometer. Tevens is de in Nederlandse steden gemeten samenstelling van uitlaatgas gegeven.

Composition of exhaust gas from traffic for different driving cycles

Component	Den Haag (koude start)	Den Haag (warme start)	USA (fed. cyclus)	EEG (cyclus)	stationair	0-50 km	50-0 km	30 km	90 km	LPG EEG	diesel EEG	bromfiets gem. EEG
C ₁	1,95	1,95	1,45	1,95	.			
C ₂	0,27	0,29	0,38	0,25	0,07	0,25	0,26	0,40	0,20	0,8	1,5	0,09
C ₃	0,56	0,90	0,87	0,91	0,50	0,89	0,53	0,92	1,40	3,0	2,5	1,1
C ₄	0,16	0,02	0,05	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	5,3	0,6	0,01
C ₅	0,13	0,19	0,20	0,20	0,10	0,30	0,15	0,24	0,38	1,0	1,7	0,4
C ₂	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0	1,0	1,00
iC ₄	0,025	0,05	0,09	0,05	0,11	0,06	0,06	0,09	0,05	1,6	↑	0,01
nC ₄	0,11	0,18	0,27	0,18	0,27	0,19	0,21	0,22	0,15	3,6	↑	0,1
C ₄ ¹⁺												
trC ₄ ²	0,03	0,05	0,04	0,045	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04			
iC ₄	0,035	0,05	0,05	0,045	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06			
GasC ₄ ²	0,01	0,015	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,21	0,02			0,01
iC ₅	0,31	0,44	0,71	0,45	0,55	0,45	0,78	0,45	0,25			0,6
nC ₅	0,11	0,14	0,28	0,16	0,21	0,14	0,23	0,16	0,10			0,9
CO	64	85	99	95	204	86	38	95	37			
CO/NO _x	70* (71**)	23 (24)	22 (25)	36 (38)	515	20	20	50	3			

. geen gegevens beschikbaar

* analyseresultaten IW-TNO

** analyseresultaten IG-TNO (analysemethode verschillend)

Verdampingsverliezen blijken vooral rijk aan propaan, butanen en pentanen te zijn. LPG-uitlaat blijkt t.o.v. C₂ veel meer C₃, C₃, C₂ en butanen te bezitten. Diesel-uitlaatgas, althans wat de C₁-C₅-fractie betreft, meer C₂, C₂, C₃ en C₃, terwijl bromfietsuitlaatgas vooral relatief meer nC₅ bevat dan benzinemotoren.

Emissiecijfers voor Nederland zijn zeer onzeker. Schattingen zijn dat de jaarlijkse HC-emissie ca. 500.000 ton bedraagt, waarvan het verkeersaandeel ruim 45%, de industriële emissie bijna 35% en het aandeel van de overige bronnen ca. 20% bedraagt.

Table

Average relative composition of pollutants from traffic in a town in The Netherlands measured between 18 and 9 hour

	(C_3/C_2) ppm	(C_2/C_2) ppm	(CO/C_2) ppm	(CO/NO_x) ppm	$\frac{CO}{Pb}$ $\frac{ppm}{\mu/m^3}$
stagnerend verkeer	0,16	0,75	115	37	1,8
doorstromend verkeer	0,25	0,82	95	25	
snelverkeer	0,39	1,39	40	5	0,6
6-9 stagnerend	$C_2 = 1,00$ $C_3 = 0,75$ $C_3 = 0,16$ $iC_4 = 0,07$ $1C_4 = 0,05$ tolueen = 0,40 benzeen = 0,18 o-xyleen = 0,10 eth. benzeen = 0,10 p + m-xyleen = 0,22 1,2,4-tri-me-benzeen = 0,10		$(\frac{NO}{NO_2})$ ppm 6-9 = 3,3 $(\frac{NO_2}{NO_2})$ ppm 18-9 = 1,3 $(\frac{\text{formaldehyde}}{\text{totaalalifatische aldehyden}})$ ppm = 0,67 $(\frac{\text{formaldehyde}}{\text{acrolefine}})$ ppm = 2,49		

4.2.3 Meetuitkomsten

Voor de meetuitkomsten kan worden verwezen naar de tabellen 7 - 12.

Table 7

Average C_2 - C_5 concentrations at the TNO premises in Delft over 1972

uur van de dag	concentraties in ppm								
	ethaan	etheen	acetyleen	propaan	propeen	i-butaan	n-butaan	i-pentaaan	n-pentaaan
00.00-01.00	0,010	0,009	0,005	0,008	0,004	0,002	0,006	0,001	0,001
01.00-02.00	0,011	0,008	0,005	0,008	0,003	0,003	0,006	0,002	0,001
02.00-03.00	0,011	0,009	0,005	0,009	0,003	0,003	0,006	0,002	0,001
03.00-04.00	0,012	0,009	0,004	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
04.00-05.00	0,011	0,008	0,004	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
05.00-06.00	0,012	0,009	0,004	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
06.00-07.00	0,011	0,008	0,004	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
07.00-08.00	0,011	0,010	0,005	0,008	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
08.00-09.00	0,010	0,013	0,007	0,008	0,004	0,003	0,008	0,003	0,002
09.00-10.00	0,010	0,011	0,006	0,009	0,004	0,004	0,008	0,003	0,002
10.00-11.00	0,009	0,009	0,005	0,008	0,004	0,003	0,007	0,002	0,001
11.00-12.00	0,008	0,008	0,004	0,007	0,004	0,003	0,006	0,002	0,001
12.00-13.00	0,008	0,008	0,005	0,006	0,003	0,002	0,006	0,002	0,001
13.00-14.00	0,008	0,007	0,004	0,006	0,003	0,002	0,006	0,001	0,001
14.00-15.00	0,007	0,007	0,004	0,006	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
15.00-16.00	0,007	0,007	0,004	0,006	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
16.00-17.00	0,007	0,009	0,005	0,006	0,004	0,002	0,006	0,002	0,001
17.00-18.00	0,008	0,009	0,008	0,006	0,004	0,002	0,006	0,002	0,001
18.00-19.00	0,008	0,008	0,005	0,006	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
19.00-20.00	0,010	0,008	0,006	0,006	0,004	0,002	0,006	0,001	0,001
20.00-21.00	0,010	0,009	0,006	0,007	0,004	0,002	0,006	0,002	0,001
21.00-22.00	0,009	0,009	0,005	0,007	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001
22.00-23.00	0,010	0,010	0,005	0,007	0,003	0,002	0,006	0,001	0,001
23.00-24.00	0,010	0,009	0,006	0,008	0,003	0,002	0,006	0,001	0,001

Table 8

Average C₂-C₅ concentrations at the TNO premises in Delft over 1973

uur van de dag	concentraties in ppm								
	ethaan	etheen	acetyleen	propaan	propeen	i-butaan	n-butaan	i-pentaaan	n-pentaaan
00.00-01.00	0,011	0,009	0,004	0,007	0,002	0,002	0,004	0,001	+
01.00-02.00	0,011	0,008	0,004	0,007	0,002	0,002	0,005	0,001	0,001
02.00-03.00	0,011	0,008	0,003	0,007	0,002	0,002	0,004	0,001	0,001
03.00-04.00	0,011	0,008	0,003	0,007	0,002	0,002	0,004	0,001	+
04.00-05.00	0,012	0,008	0,003	0,008	0,002	0,002	0,004	0,001	+
05.00-06.00	0,011	0,010	0,002	0,007	0,001	0,002	0,004	0,001	+
06.00-07.00	0,011	0,009	0,003	0,008	0,002	0,002	0,004	0,001	0,001
07.00-08.00	0,011	0,010	0,004	0,009	0,002	0,003	0,006	0,002	0,001
08.00-09.00	0,011	0,011	0,006	0,009	0,003	0,003	0,008	0,003	0,001
09.00-10.00	0,010	0,011	0,005	0,008	0,002	0,003	0,006	0,002	0,001
10.00-11.00	0,010	0,009	0,004	0,009	0,003	0,002	0,006	0,002	0,001
11.00-12.00	0,008	0,011	0,003	0,008	0,002	0,003	0,005	0,001	0,001
12.00-13.00	0,008	0,008	0,004	0,006	0,002	0,001	0,004	0,001	0,001
13.00-14.00	0,008	0,009	0,003	0,006	0,002	0,002	0,004	0,001	+
14.00-15.00	0,008	0,007	0,003	0,006	0,002	0,002	0,004	0,001	+
15.00-16.00	0,008	0,008	0,003	0,005	0,002	0,001	0,003	+	+
16.00-17.00	0,009	0,007	0,004	0,005	0,002	0,001	0,003	0,001	+
17.00-18.00	0,009	0,009	0,006	0,005	0,002	0,001	0,004	+	+
18.00-19.00	0,010	0,008	0,005	0,006	0,002	0,001	0,004	+	+
19.00-20.00	0,009	0,008	0,004	0,005	0,001	0,001	0,004	+	+
20.00-21.00	0,009	0,008	0,004	0,006	0,001	0,001	0,004	+	+
21.00-22.00	0,010	0,007	0,004	0,006	0,002	0,001	0,004	0,001	+
22.00-23.00	0,010	0,009	0,004	0,007	0,002	0,001	0,004	0,001	+
23.00-24.00	0,011	0,009	0,004	0,007	0,002	0,002	0,005	0,001	0,001

Table 9

Average C₂-C₅ concentrations in Naaldwijk over November-December 1973

uur van de dag	concentraties in ppm								
	ethaan	etheen	acetyleen	propaan	propeen	i-butaan	n-butaan	i-pentaaan	n-pentaaan
00.00-01.00	0,008	0,007	0,004	0,008	0,008	0,007	0,010	0,006	0,004
01.00-02.00	0,008	0,007	0,005	0,011	0,004	0,005	0,009	0,007	0,006
02.00-03.00	0,008	0,007	0,005	0,011	0,006	0,003	0,006	0,004	0,004
03.00-04.00	0,008	0,008	0,005	0,010	0,009	0,003	0,006	0,005	0,003
04.00-05.00	0,009	0,008	0,004	0,011	0,009	0,004	0,007	0,005	0,004
05.00-06.00	0,009	0,007	0,004	0,010	0,006	0,004	0,008	0,005	0,004
06.00-07.00	0,008	0,005	0,003	0,008	0,003	0,005	0,007	0,004	0,003
07.00-08.00	0,006	0,006	0,004	0,008	0,003	0,009	0,006	0,005	0,004
08.00-09.00	0,006	0,006	0,005	0,008	0,002	0,005	0,008	0,008	0,006
09.00-10.00	0,005	0,007	0,005	0,006	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003
10.00-11.00	0,006	0,007	0,004	0,008	0,005	0,004	0,006	0,005	0,004
11.00-12.00	0,005	0,004	0,003	0,006	0,001	0,003	0,006	0,005	0,003
12.00-13.00	0,005	0,006	0,004	0,006	0,004	0,005	0,007	0,007	0,003
13.00-14.00	0,005	0,004	0,003	0,006	0,002	0,003	0,007	0,006	0,003
14.00-15.00	0,005	0,003	0,003	0,005	0,002	0,003	0,005	0,005	0,003
15.00-16.00	0,006	0,003	0,003	0,006	0,003	0,003	0,005	0,004	0,003
16.00-17.00	0,007	0,003	0,004	0,007	0,002	0,003	0,008	0,007	0,004
17.00-18.00	0,006	0,003	0,004	0,007	0,001	0,002	0,004	0,004	0,002
18.00-19.00	0,009	0,004	0,004	0,009	0,003	0,004	0,007	0,005	0,005
19.00-20.00	0,010	0,006	0,004	0,010	0,003	0,004	0,006	0,006	0,004
20.00-21.00	0,010	0,006	0,005	0,010	0,002	0,005	0,011	0,009	0,007
21.00-22.00	0,008	0,006	0,005	0,008	0,003	0,004	0,009	0,008	0,006
22.00-23.00	0,007	0,004	0,004	0,006	0,001	0,003	0,006	0,006	0,004
23.00-24.00	0,010	0,008	0,004	0,010	0,008	0,011	0,019	0,014	0,010
max. conc.	0,090	>0,120	0,045	>0,100	>0,250	>0,170	>0,100	0,090	0,085

Table 10

Average C_1-C_5 concentrations in the centre of The Hague over September 1973

uur van de dag	aantal waarn.	concentraties in ppm									
		ethaan	ethyleen	acetyleen	propeen	propyleen	i-butaan	n-butaan	i-pentaaan	n-pentaaan	methaan
00.00-01.00	26	0,012	0,018	0,022	0,009	0,005	0,005	0,012	0,011	0,005	2,3
01.00-02.00	26	0,014	0,015	0,017	0,010	0,004	0,004	0,009	0,009	0,004	2,4
02.00-03.00	26	0,013	0,010	0,009	0,009	0,003	0,003	0,007	0,005	0,003	2,4
03.00-04.00	26	0,013	0,008	0,007	0,007	0,002	0,002	0,005	0,004	0,002	2,4
04.00-05.00	26	0,013	0,008	0,006	0,007	0,001	0,002	0,005	0,004	0,002	2,2
05.00-06.00	26	0,013	0,007	0,005	0,007	0,001	0,002	0,004	0,003	0,002	2,4
06.00-07.00	26	0,013	0,008	0,006	0,009	0,002	0,002	0,006	0,003	0,002	2,4
07.00-08.00	26	0,014	0,013	0,012	0,013	0,004	0,004	0,010	0,007	0,003	2,4
08.00-09.00	26	0,014	0,025	0,028	0,012	0,006	0,006	0,015	0,013	0,006	2,3
09.00-10.00	26	0,014	0,021	0,021	0,015	0,006	0,007	0,016	0,013	0,006	2,3
10.00-11.00	26	0,010	0,018	0,020	0,011	0,006	0,006	0,014	0,012	0,006	2,1
11.00-12.00	26	0,008	0,015	0,018	0,009	0,004	0,006	0,013	0,012	0,005	2,0
12.00-13.00	26	0,007	0,014	0,018	0,007	0,003	0,005	0,012	0,010	0,004	2,0
13.00-14.00	26	0,007	0,014	0,018	0,008	0,003	0,005	0,012	0,011	0,005	1,9
14.00-15.00	26	0,007	0,015	0,020	0,007	0,003	0,005	0,012	0,012	0,005	1,9
15.00-16.00	26	0,007	0,015	0,022	0,006	0,003	0,004	0,011	0,011	0,005	1,9
16.00-17.00	26	0,007	0,020	0,032	0,006	0,004	0,005	0,013	0,014	0,006	1,9
17.00-18.00	26	0,008	0,029	0,051	0,007	0,006	0,007	0,016	0,018	0,008	2,0
18.00-19.00	26	0,008	0,021	0,031	0,006	0,005	0,006	0,016	0,016	0,007	2,0
19.00-20.00	26	0,009	0,024	0,037	0,007	0,005	0,007	0,018	0,020	0,009	2,0
20.00-21.00	26	0,010	0,023	0,034	0,008	0,005	0,007	0,018	0,019	0,008	2,1
21.00-22.00	26	0,011	0,019	0,027	0,008	0,005	0,005	0,014	0,015	0,007	2,2
22.00-23.00	26	0,011	0,019	0,024	0,007	0,004	0,004	0,012	0,012	0,006	2,2
23.00-24.00	26	0,011	0,020	0,026	0,007	0,004	0,005	0,012	0,013	0,005	2,2

Table 11

Average C_2-C_4 concentrations in Rotterdam over the third quarter of 1973

Source: Report of the Keuringsdienst van Waren

uur van de dag	aantal waarn.	concentraties in ppm						
		ethaan	etheen	propeen	acetyleen	i-butaan	n-butaan	
00.00-01.00	87	0,012	0,007	0,008	0,003	0,008	0,003	0,007
01.00-02.00	88	0,012	0,006	0,008	0,002	0,006	0,002	0,005
02.00-03.00	87	0,012	0,006	0,008	0,003	0,005	0,002	0,005
03.00-04.00	87	0,012	0,005	0,008	0,002	0,004	0,002	0,005
04.00-05.00	86	0,012	0,005	0,007	0,002	0,004	0,002	0,004
05.00-06.00	87	0,012	0,005	0,007	0,002	0,004	0,002	0,004
06.00-07.00	87	0,012	0,006	0,007	0,002	0,005	0,002	0,005
07.00-08.00	90	0,011	0,010	0,007	0,005	0,009	0,003	0,008
08.00-09.00	89	0,010	0,012	0,008	0,006	0,016	0,005	0,012
09.00-10.00	87	0,009	0,010	0,007	0,005	0,013	0,004	0,010
10.00-11.00	85	0,008	0,009	0,007	0,004	0,011	0,004	0,009
11.00-12.00	84	0,008	0,009	0,007	0,004	0,009	0,004	0,009
12.00-13.00	84	0,007	0,008	0,006	0,003	0,009	0,004	0,008
13.00-14.00	84	0,007	0,008	0,006	0,003	0,009	0,004	0,008
14.00-15.00	83	0,007	0,008	0,006	0,003	0,010	0,004	0,009
15.00-16.00	86	0,007	0,008	0,006	0,004	0,010	0,004	0,010
16.00-17.00	88	0,007	0,008	0,006	0,004	0,011	0,003	0,009
17.00-18.00	89	0,008	0,009	0,006	0,004	0,014	0,003	0,008
18.00-19.00	89	0,008	0,007	0,006	0,004	0,010	0,003	0,007
19.00-20.00	89	0,009	0,007	0,006	0,004	0,007	0,003	0,006
20.00-21.00	87	0,010	0,008	0,006	0,003	0,010	0,003	0,007
21.00-22.00	88	0,010	0,008	0,006	0,004	0,009	0,003	0,007
22.00-23.00	87	0,011	0,008	0,006	0,003	0,009	0,003	0,007
23.00-24.00	88	0,012	0,008	0,008	0,004	0,010	0,003	0,007

Table 12

C₂-C₅ concentrations in Delft over 1971-1973

	C ₂				C ₂ ⁼			
	med.	95 perc.	98 perc.	max.	med.	95 perc.	98 perc.	max.
1971	0,007	0,024	0,033	(0,120)	0,008	0,033	0,059	(0,136)
1972	0,008	0,026	0,038	(0,260)	0,006	0,028	0,046	(0,360)
1973	0,006	0,035	0,072	(0,134)	0,005	0,030	0,059	(0,652)
	C ₃ ⁼				iC ₄			
1971	0,004	0,012	0,015	(0,069)	0,003	0,015	0,026	(0,101)
1972	0,003	0,011	0,014	(0,066)	0,003	0,010	0,0135	(0,044)
1973	0,003	0,009	0,015	(0,091)	0,003	0,010	0,015	(0,115)
	nC ₅							
1971	.	.	.	(0,080)				
1972	0,002	0,007	0,014	(0,100)				
1973	0,002	0,007	0,012	(0,700)				
	C ₂ [≡]				C ₃			
1971	0,005	0,020	0,028	(0,110)	0,006	0,033	0,051	(0,210)
1972	0,004	0,016	0,021	(0,059)	0,005	0,022	0,036	(0,132)
1973	0,004	0,014	0,019	(0,076)	0,004	0,025	0,042	(0,350)
	nC ₄				iC ₅			
1971	0,006	0,028	0,042	(0,230)	.	.	.	(0,156)
1972	0,005	0,018	0,027	(0,096)	0,003	0,011	0,019	(0,051)
1973	0,004	0,019	0,030	(0,118)	0,002	0,007	0,023	(0,120)

. = geen waarde beschikbaar perc. = percentiel

Table 13

Average C₂-C₅ concentrations in Down Town Los Angeles over September - November 1967

Source: Gordon et al., Env. Sci. & Techn. 2, 1117-1120, 1968

uur van de dag	aantal waarn.	concentraties in ppm									
		ethaan	etheen	acetyleen	propeen	i-butaan	propeen	i-butaan	n-butaan	buteen	i-pentaan
05.00-06.00	27	0,070	0,015	0,038	0,038	0,008	0,013	0,044	0,008	0,035	
06.00-07.00	28	0,070	0,024	0,056	0,038	0,012	0,015	0,050	0,008	0,045	
07.00-08.00	28	0,075	0,061	0,117	0,042	0,021	0,019	0,075	0,014	0,067	
08.00-09.00	31	0,072	0,051	0,106	0,042	0,018	0,019	0,075	0,012	0,069	
09.00-10.00	15	0,058	0,031	0,070	0,033	0,011	0,015	0,052	0,007	0,050	
10.00-11.00	33	0,063	0,033	0,076	0,039	0,012	0,015	0,062	0,008	0,061	
11.00-12.00	12	0,047	0,019	0,053	0,027	0,008	0,012	0,045	0,005	0,040	
12.00-13.00	32	0,053	0,019	0,050	0,036	0,007	0,018	0,050	0,004	0,040	
13.00-14.00	16	0,038	0,010	0,034	0,026	0,004	0,011	0,037	0,003	0,032	
14.00-15.00	38	0,047	0,013	0,037	0,032	0,006	0,014	0,039	0,005	0,031	
15.00-16.00	16	0,045	0,013	0,039	0,034	0,005	0,012	0,044	0,005	0,029	
16.00-17.00	34	0,032	0,018	0,047	0,027	0,008	0,012	0,045	0,005	0,029	

Table 14

Average (HC-CH₄) concentrations in Delft over the months Sept.-Dec. 1973

tijd	concentratie in ppmc	tijd	concentratie in ppmc
00.00-01.00	0,38	15.00-16.00	0,36
01.00-02.00	0,36	16.00-17.00	0,45
02.00-03.00	0,35	17.00-18.00	0,54
03.00-04.00	0,32	18.00-19.00	0,40
04.00-05.00	0,30	19.00-20.00	0,39
05.00-06.00	0,40	20.00-21.00	0,41
06.00-07.00	0,42	21.00-22.00	0,42
07.00-08.00	0,53	22.00-23.00	0,40
08.00-09.00	0,65	23.00-24.00	0,38
09.00-10.00	0,54		
10.00-11.00	0,50	totaal	0,42
11.00-12.00	0,46	max.	6,51 [CH ₄ = 3,49]
12.00-13.00	0,42	max. <u>0600</u>	5,52 [CH ₄ = 3,64]
13.00-14.00	0,39	0900	
14.00-15.00	0,38		

Ter vergelijking zijn in tabel 13 concentraties gegeven die in Californië worden gemeten. De concentraties blijken hier een factor 2 tot 4 hoger te zijn dan die men in het centrum van Den Haag meet.

In tabel 14 zijn gemiddelde niet-methaan-koolwaterstofconcentraties over de maanden september-december 1973 in het meetpunt Delft gegeven. Uit vergelijkende metingen in deze periode blijkt:

1. dat er voor het meetpunt Delft een goede correlatie bestaat tussen niet-methaan-koolwaterstofconcentraties en $\Sigma(C_2-C_5)$ -concentraties uitgedrukt in ppmc:

$$r_{(HC-CH_4/\Sigma C_2-C_5)} = 0,837 \qquad \frac{\text{conc.}(HC-CH_4)}{\text{conc.}\Sigma(C_2-C_5)} = \text{gem. } 2,1$$

2. dat men, indien men uit de gemeten acetyleenconcentraties de concentraties aan benzeen, toluen, xyleen en ethylbenzeen berekent (op deze mogelijkheid zal later worden ingegaan), de volgende relaties tussen niet-methaan-koolwaterstofconcentraties en $\Sigma(C_2-C_5)$ + berekende aromaalconcentraties vindt.

$$\frac{\text{conc.}(HC-CH_4)}{\text{conc.}\Sigma(C_2-C_5), \text{ aromaten}} = \text{gem. } 1,7$$

Alle concentraties zijn uitgedrukt in ppmc.

In figuur 23 is het dagverloop van niet-methaan-koolwaterstoffen en methaan weergegeven. Ter vergelijking zijn ook enkele Amerikaanse metingen vermeld. De niet-methaan-koolwaterstofconcentraties blijken primair afhankelijk te zijn van de verkeersdichtheid. Er treedt een minimum op in de ochtend-

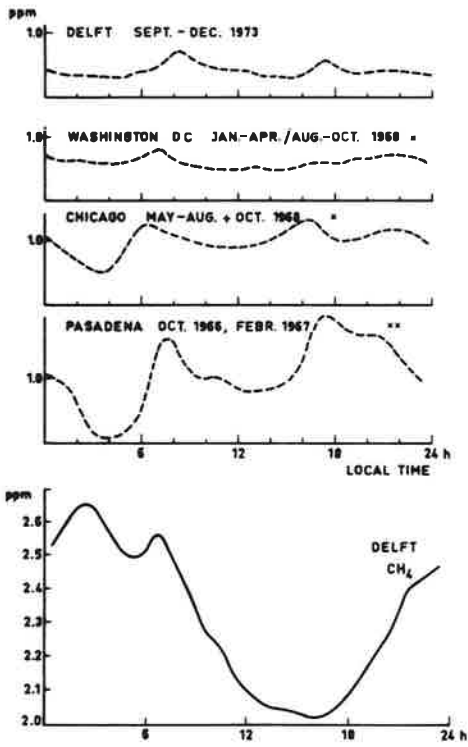


Fig. 23
Methane and non-methane hydrocarbon concentrations at different measuring localities

Sources:

x Los Angeles Air Pollution Control District

xxUS-DHEW, NASN data

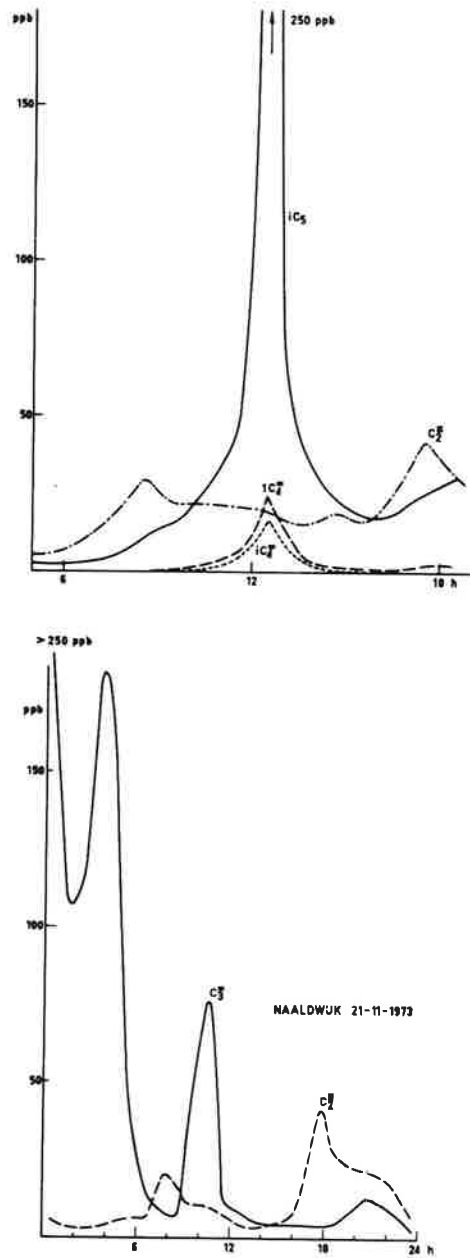


Fig. 24
Daily trend of some hydrocarbons measured in The Hague and Naaldwijk, 21 November 1973

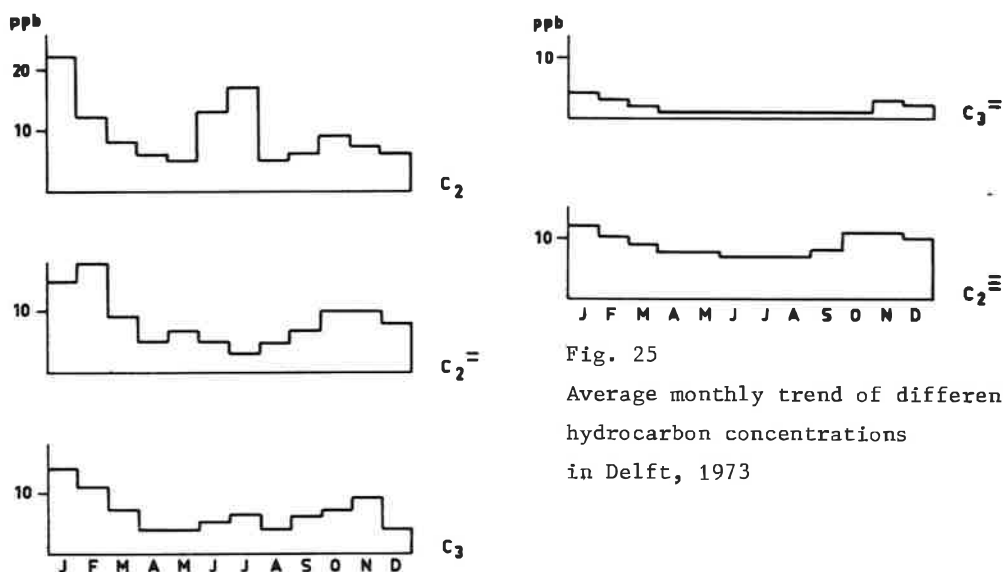


Fig. 25
Average monthly trend of different hydrocarbon concentrations in Delft, 1973

uren en maxima bij de verkeerspiek 's morgens en 's middags. Het CH_4 -verloop geeft daarentegen min of meer de atmosferische stabiliteit weer. De atmosfeer is doorgaans 's nachts het meest stabiel, terwijl de verticale uitwisseling overdag, door opwarming, meestal maximaal is. Bekijkt men daarentegen het dagverloop van de individuele koolwaterstoffen dan blijken er op sommige meetpunten onderling soms grote verschillen te bestaan (fig. 24).

Acetyleen is een koolwaterstof die vrijwel uitsluitend afkomstig is van het verkeer. Het dagverloop is daarom min of meer een afspiegeling van het dagverloop in de verkeersintensiteit. Uit de figuur moet dan ook worden geconcludeerd dat de isopentaan- en buteenconcentraties in Den Haag en de etheenconcentraties in Naaldwijk op de vermelde dagen van andere bronnen afkomstig moeten zijn dan van het verkeer.

Uit een onderzoek dat wij in 1973 in Den Haag en Delft verricht hebben, kan het volgende worden geconcludeerd.

1. Den Haag

Bij noordelijke windrichtingen waren de gemeten methaan-, ethaan- en propaanconcentraties voor een groot deel afkomstig van aardgaslekken. De butaan-, pentaan- (en gedeeltelijk ook de propaan-) concentraties waren voornamelijk afkomstig van verdampingsverliezen van benzine. De etheen-, propeen-, acetyleen- en buteenconcentraties waren voornamelijk afkomstig van uitlaatgassen van het gemotoriseerde verkeer.

Bij zuidelijke windrichtingen daarentegen bleek ruim 85% C_3 , bijna

60% C_2 , bijna 70% C_3 , ruim 55% nC_4 , ruim 65% iC_4 , bijna 80% nC_5 en bijna 55% iC_5 , niet van het verkeer of van aardgaslekken afkomstig te zijn.

2. Delft

Bij zuidelijke windrichtingen bleek het industriecomplex langs de Waterweg een belangrijke additionele bron van etheen, propeen, butenen, butanen en pentanen te zijn. Ook is het zeer waarschijnlijk dat hetzelfde voor ethaan en propaan geldt.

In fig. 25 is het jaarverloop van de gemeten concentraties aan enkele koolwaterstoffen weergegeven. De hoogste concentraties blijken in januari en november voor te komen, terwijl voor ethaan ook in de zomer hoge concentraties worden gemeten.

5. EFFECTEN VAN METEOROLOGISCHE PARAMETERS OP DE SMOGVORMING

De mate van smogvorming in een gebied is afhankelijk van vele factoren, zoals:

- de NO_x - en HC-concentratie;
- de reactiviteit van de koolwaterstoffen;
- de meteorologie;
- de topografie van het gebied;
- de brondistributie en bronsterkte van de precursors.

In dit hoofdstuk zullen de meteorologische parameters worden besproken.

5.1 Effect van zonlicht

Het oppervlak van de zon kan min of meer worden beschouwd als een z.g. "zwartlichaam" met een hoge temperatuur. De energiedistributie in een spectrum van een zwartlichaam is gegeven door de formule van Planck:

$$\frac{E_\lambda}{T^5} = \frac{C_1 (\lambda T)^{-5}}{C_2 e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} = f(\lambda T)$$

E_λ is de uitgestraalde energie per eenheid van oppervlak en tijd binnen een bepaalde eenheid van $\Delta\lambda$ gecentreerd rondom λ .

C_1 en C_2 zijn constanten.

$f(\lambda T) = 0$ als $\lambda = 0$ en $\lambda = \infty$.

$f(\lambda T)$ is maximaal voor een bepaalde eindige waarde van λT .

Stelt men deze waarde van λT waarvoor $f(\lambda T)$ maximaal is op (a) dan volgt uit de wet van Wien de golflengte waarvoor E_λ voor een bepaalde temperatuur maximaal is: $\lambda_{\max} = \frac{a}{T}$

Als λ wordt gemeten in $\mu(\text{nm} \cdot 10^{-3})$ en T in graden absoluut is (a) ongeveer (2900). Als we dus de golflengte van het zonnenspectrum kennen waarvoor de intensiteit maximaal is, volgt hieruit de oppervlaktetemperatuur van de zon. Het blijkt dat het maximum bij ca. 500 nm ligt, hetgeen correspondeert met een oppervlaktetemperatuur van de zon van 5800°K .

Verder volgt dat het golflengtegebied van de straling van een zwartlichaam van 5800°K tussen 150 nm en 4000 nm ligt. 12% van de energie van de zonnestraling ligt in het UV-gebied (150-400 nm), ongeveer de helft in het zichtbare gebied (400-700 nm) en ca. 40% in het infrarode gebied (> 700 nm).

De intensiteit van het zonlicht op de grens van de atmosfeer bedraagt 1360 W/m^2 . * Ter vergelijking kan worden vermeld dat de straling afkomstig van de aarde bij een temperatuur van de aarde van 300°K zal liggen in het golflengtegebied tussen 3000 nm en 80.000 nm met een maximum bij 10.000 nm. Het fotochemisch gedrag van de troposfeer wordt beheerst door het feit dat geen zonnestraling met golflengtes kleiner dan 290 nm de troposfeer bereikt. De kortere golflengtes zijn in de stratosfeer grotendeels door ozon en zuurstof geabsorbeerd.

Fotochemie begint met absorptie van licht. In tabel 15 zijn de absorberende en de niet-absorberende verbindingen in de buitenlucht voor het fotochemisch actieve deel van het spectrum, nl. het zichtbare en UV-gebied van 290-700 nm gegeven.

*
Lichtintensiteiten worden meestal in $\frac{\text{fotonen}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2}$ gegeven. De energie van een foton met een straling met golflengte λ is:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ (erg)} \quad \text{als } \lambda = 350 \text{ nm, is } E = 5,67 \cdot 10^{-10} \text{ erg}$$
$$h = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec} \quad 1 \text{ W} = 10^7 \text{ erg sec}^{-1} \rightarrow 1,76 \cdot 10^{16} \text{ fotonen}$$
$$(\lambda = 350 \text{ nm})/\text{sec} = 1 \text{ W}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$$

$$\lambda = \text{golflengte (cm)}$$

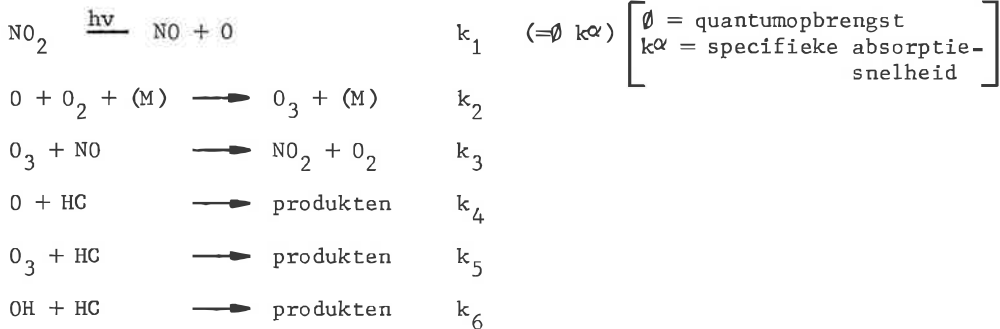
niet absorberend	absorberend gebied nm	$k^\alpha \text{ uur}^{-1}$ ($Z=45^0$)	ϕ	$k^\alpha \phi$ pphm uur ⁻¹	produkten
N ₂	O ₂ zwak				
N ₂ O	O ₃ (290-350)	0,3	1	0,3	O ₂ +O(¹ D)
NO	O ₃ (450-700)	1	1	1	O ₂ +O(³ P)
H ₂ O	NO ₂ (290-700)	20	1*	20	NO+O(³ P)
CO	SO ₂ (290-340)	0,5	0,3-0,003	0,15- 0,0015	SO ₄ ·
CO ₂	HCHO (290-380)	0,5	0,4	0,2	H+HCO
SO ₃ /H ₂ SO ₄	RCHO (290-380)	0,2	0,2-0,7	0,04-0,14	R+RCO
HC	RCHO=(290-380)	1,5	0,1	0,15	?
org. zuren	RRC=O(290-380)	0,04	0,7	0,03	R+RCO
H ₂ S	H ₂ O ₂ (290-330)	0,08	1	0,08	OH ₂
NH ₃	PAN (290-300)	0,005	1	0,05	CH ₃ CO+NO ₃
	HNO ₂ (< 385)	?	?	0,1-0,5 ?	OH+NO
	HNO ₃ (290-310)	?	?	≤ 0,01 ?	OH+NO ₂
	deeltjes				

*voor < 400 nm

Source: P.A. Leighton, Photochemistry of Air Pollution, Ac. Press, 1961

Table 15
Summary of
photochemical
primary processes
in urban air

Uit de tabel volgt dat NO₂ het voornaamste absorberende molecuul is; het primaire fotochemische omzettingsproces voor NO₂ verloopt 20- tot 1000-maal zo snel als voor alle overige verbindingen in de buitenlucht. Zeer schematisch is het fotochemisch reactiemechanisme als volgt weer te geven:



Voor de pseudo-fotochemische stationaire toestand geldt:

$$(O) = \frac{k_1(\text{NO}_2)}{k_2(\text{O}_2)(\text{M})+k_4(\text{HC})} \quad (O_3) = \frac{k_2(\text{O}_2)(\text{M})(O)}{k_3(\text{NO})+k_5(\text{HC})}$$

Omdat $k_2(\text{O}_2)(\text{M}) \gg k_4(\text{HC})$ en $k_3(\text{NO}) \gg k_5(\text{HC})$ geldt bij benadering dat:

$$(O) \simeq \frac{k_1}{k_2} \frac{(\text{NO}_2)}{(\text{O}_2)(\text{M})} \quad (O_3) \simeq \frac{k_1}{k_3} \frac{(\text{NO}_2)}{(\text{NO})}$$

Hieruit volgt dat de concentraties van de twee belangrijkste componenten bij het smogvormingsmechanisme, n.l. (O) en (O₃), evenredig zijn met (k₁),

dus met de lichtintensiteit. Met andere woorden, de lichtintensiteit is één van de belangrijkste parameters voor het fotochemische smogvormingsproces. De lichtintensiteit voor een gebied op aarde is afhankelijk van de zenithhoek (Z) van de zon. De relatie tussen zenithhoek en tijdstip van de dag voor Nederland is in fig. 26 gegeven.

Curven voor de verdeling van de zonnenspectraalintensiteit voor twee zenithhoeken zijn in fig. 27 gegeven.

De stralingsintensiteit op een bepaald punt is behalve van de zenithhoek van de zon verder nog afhankelijk van de verstrooiing, diffusie en absorptie van straling in de atmosfeer en de albedo van het aardoppervlak rondom het punt. In fig. 28 is het door ons gemeten jaarlijks verloop van de ruimtelijke UV-stralingsintensiteit als functie van de lokale tijd van de dag voor Nederland gegeven.

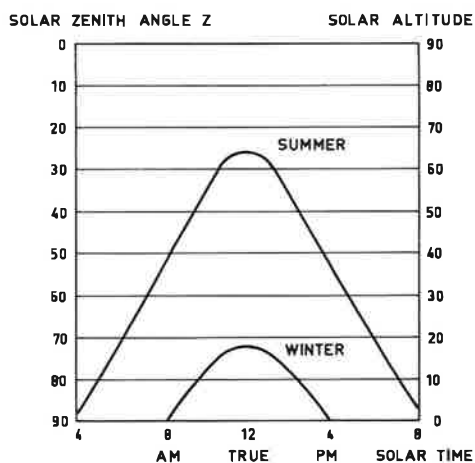


Fig. 26
Solar zenith angle and time of the day for The Netherlands

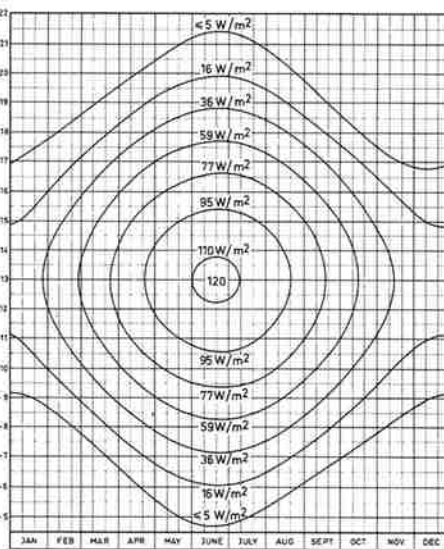
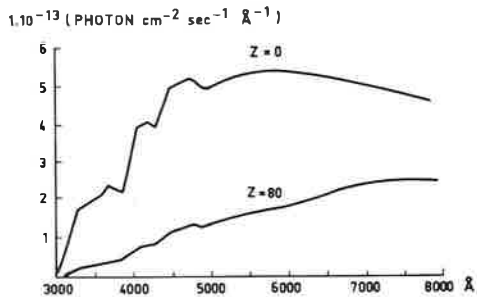


Fig. 28
Yearly trend of maximum possible volumetric UV radiation intensity in The Netherlands (52°N) (hourly av)

Fig. 27
Solar spectral intensity at ground level for $Z=0^{\circ}$ and $Z=80^{\circ}$ (52°N)

Omdat fotolyse van NO_2 de initiërende reactie van het smogvormingsproces is, zullen wij hier kort nader op ingaan. Bekijkt men de fotolyse van NO_2 dan geldt:



$$-\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = \phi \cdot I_a$$

ϕ = de primaire quantumopbrengst, of ook wel de fractie geabsorbeerde fotonen die tot produktie van NO en O leidt. $\phi \text{ NO}_2$ (290-395 nm) $\simeq 1$. Voor golflengtes > 385 nm neemt ϕ snel af en nadert tot 0.

I_a = de snelheid van fotonenabsorptie door NO_2 per volume-eenheid in het beschouwde golflengtegebied.

$I_a = k^\alpha (\text{NO}_2)$, waarbij k^α de specifieke absorptiesnelheid is, of ook wel de fractie moleculen die per tijdseenheid licht absorbeert.

k^α is uit de lichtintensiteit J_λ te berekenen volgens:

$$k^\alpha = \sum 2,303 \alpha_\lambda j^{-1} J_\lambda$$

α_λ = de absorptiecoëfficiënt van NO_2 als functie van λ

j = conversiefactor afhankelijk van de dimensie van de concentratie, b.v. als de concentratie in ppm is gegeven is $j = 2,46 \cdot 10^{13}$ en als de concentratie in mol l^{-1} is gegeven is $j = 6,02 \cdot 10^{20}$.

De omzettingssnelheid van NO_2 is dus gelijk aan $\phi k^\alpha (\text{NO}_2)$ of eenvoudigweg $k(\text{NO}_2)$. De eenheid van k is tijd^{-1} .

Om de gemeten lichtwaarden (W/m^2) uit fig. 28 in k -waarden (min^{-1}) om te zetten dienen deze door 280 te worden gedeeld. Voor hoogzomer is de k -waarde dus $\frac{120}{280} = 0,43 \text{ min}^{-1}$ en voor midwinter ca. $\frac{30}{280} = 0,11 \text{ min}^{-1}$. Beide waarden gelden voor midden op de dag. Dat wil zeggen: als de NO_2 -concentratie 10 pphm bedraagt is de produktie van O-atomen en NO door fotolyse van NO_2 midden op de dag

$$10 \cdot 0,43 = 4,3 \text{ pphm min}^{-1} \text{ in de zomer en}$$

$$10 \cdot 0,11 = 1,1 \text{ pphm min}^{-1} \text{ in de winter.}$$

Als de ruimtelijke verdeling van de zonne-energie uniform was zouden ruimtelijke of volumetrische lichtmetingen een factor 6 hoger liggen dan waarden verkregen met instrumenten die in één horizontaal vlak meten. Echter vindt men vanwege een anisotrope verdeling waarden die liggen tussen een factor 2,0 en 4,8.

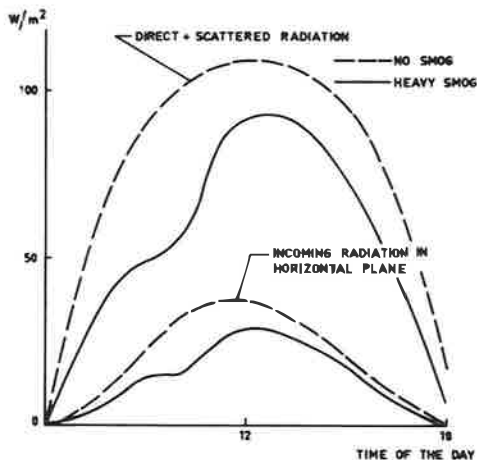


Fig. 29
UV radiation measured in a horizontal plane and volumetrically

Op dagen met smogvorming vindt men de hogere waarden, terwijl de waarde die men vindt verder afhankelijk is van de zenithhoek van de zon. Er treedt meestal een maximum op voor zenithhoeken rond de 70° (fig. 29). Opmerkelijk is verder een reductie in UV-intensiteit tijdens smogvorming. Dit effect is tussen 10 en 12 uur maximaal. Reducties tot ruim 50% werden door ons waargenomen. Bekijken wij het gemiddelde dagverloop van de UV-intensiteit tussen een relatief schoon gebied (b.v. de kop van Schouwen-Duiveland) en een relatief vuil gebied (Voorburg) dan blijkt dat er op dagen met verhoogde luchtverontreiniging in Voorburg 14-25% minder UV-licht wordt gemeten. In tabel 16 is de absorptiecoëfficiënt voor verschillende, tijdens deze perioden belangrijke verbindingen gegeven. Uit deze tabel volgt dat NO_2 de belangrijkste absorberende verbinding is. Men kan echter aantonen dat absorptie niet de oorzaak van de gemeten UV-reductie kan zijn. Veeleer hebben we hier te maken met lichtverstrooiing ten gevolge van atmosferische aerosolen. Ten gevolge van het hierboven beschreven proces kan men dan ook meestal

Table 16

Absorption coefficient α ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) for different air pollutants

λ (nm)	O_3	NO_2	SO_2	HNO_3	RCHO	H_2O_2	PAN
300	100	37	121	1,2	10	2,6	1
310	27	57	46	0,8	10	1,8	
320	7	78	13		10	1,3	
330	2	98	4		10	1,0	
340		119	1		10	0,8	
350		136			10		
360		149			10		
370		158			2,8		
380		163					
390		167					

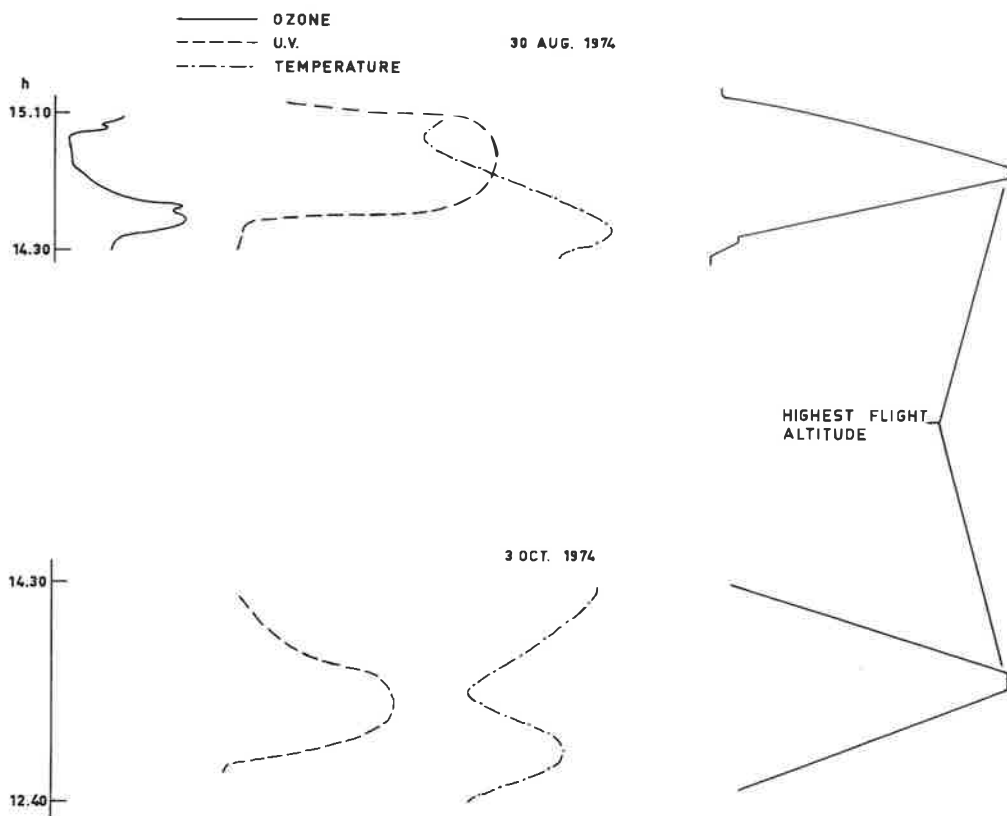


Fig. 30

O_3 concentration and volumetric UV intensity as a function of the altitude

verwachten dat de lichtdistributie in een verontreinigde laag verre van uniform zal zijn. Metingen van de UV-intensiteit op verschillende hoogten (zie fig. 30) hebben dit bevestigd. Uit de grafieken in deze figuur blijkt dat boven de bodeminversie die tot op ca. 900 m reikte, de ruimtelijke UV-intensiteit bijna verdubbelde. Het ozonmaximum werd vlak onder de top van de inversielaag aangetroffen; daarboven nam de ozonconcentratie weer snel af en bereikte op ca. 3000 m en hoger een min of meer constante concentratie die ca. 40% lager was dan nabij het aardoppervlak.

Uit waarnemingen is voorts gebleken dat in Nederland vóór medio maart en na medio oktober geen smogvorming van betekenis optreedt. Hieruit kan worden afgeleid wat de minimale UV-dosis over de dag moet zijn om het smogvormingsproces op gang te brengen. Dit is in fig. 31 weergegeven.

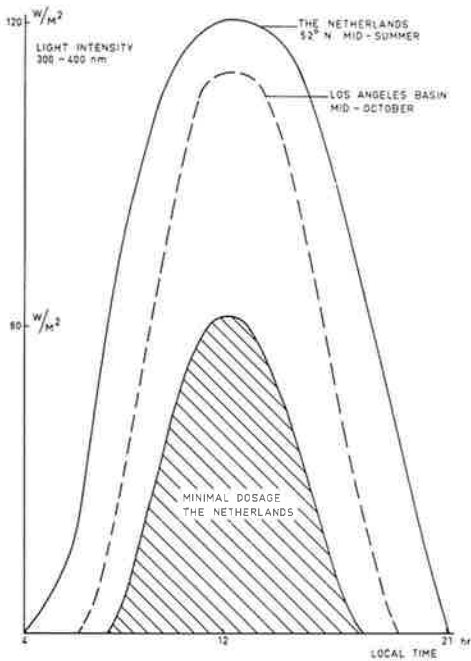


Fig. 31
Volumetric UV dosage for
The Netherlands and Los Angeles

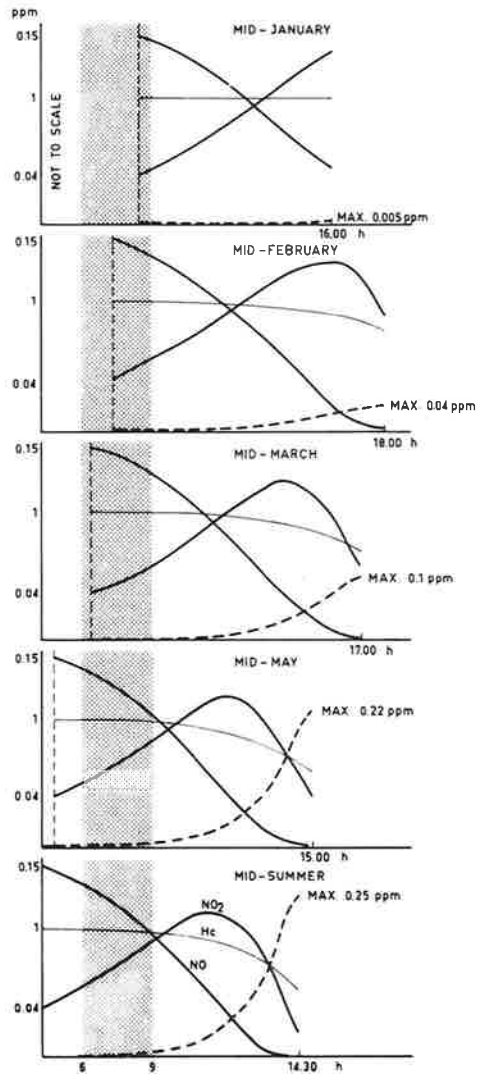
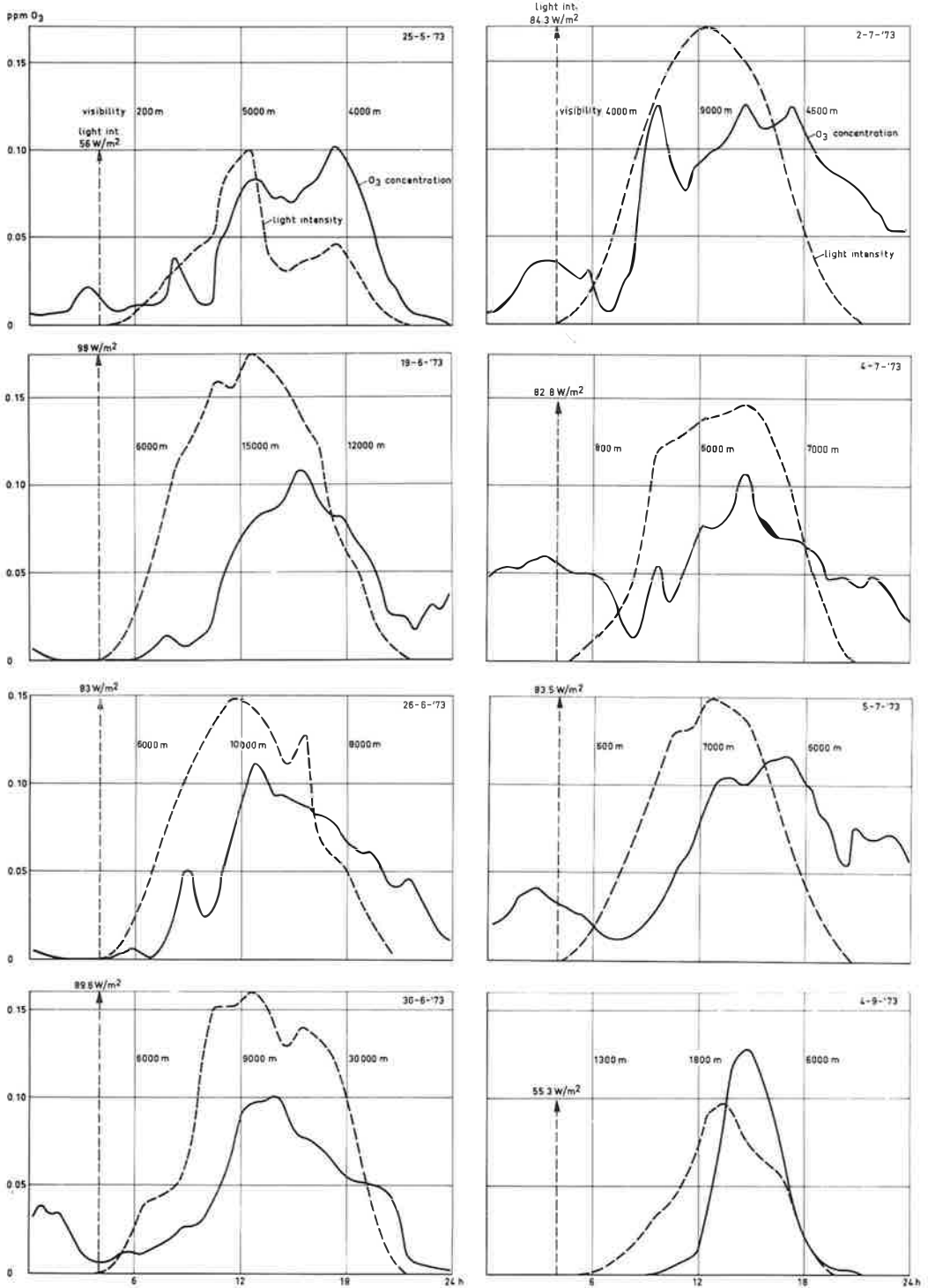


Fig. 32
Simulated smog formation as a
function of the light intensity for
different times of the year

In dezelfde figuur is ook de UV-dosis voor het Los Angelesbekken gegeven voor de maand oktober. In deze maand treden doorgaans de ernstigste episodes in dat gebied op. Ten slotte is ook de UV-dosis in Nederland gedurende hoogzomer gegeven. Uit de figuur valt op te maken dat er tijdens hoogzomer in Nederland langer en meer UV-licht beschikbaar is dan in Los Angeles in de maand oktober.

De invloed van de UV-dosis op het smogvormingsproces is ook nagegaan met een



18-staps computersimulatiemodel. De startcondities waren:

1 ppm niet methaan HC

0,15 ppm NO

0,04 ppm NO₂ en de UV-dosis voor respectievelijk medio januari, medio februari, medio maart, medio mei en hoogzomer.

De resultaten zijn in fig. 32 gegeven.

Alhoewel deze benadering erg simplistisch is (hier zal in een ander hoofdstuk op worden ingegaan) blijkt weer dat vóór medio maart geen hoge O₃-concentraties te verwachten zijn. Wel blijkt de UV-dosis ook in de winter voldoende te zijn om NO voor een belangrijk deel fotochemisch in NO₂ om te zetten. Dit hebben wij door buitenluchtmetingen ook bevestigd.

Alhoewel de UV-dosis een zeer belangrijke parameter is voor het smogvormingsproces blijken ook andere meteoparameters van zeer grote invloed te zijn. In figuur 33 is het verloop van de UV-intensiteit en de O₃-concentratie in Delft weergegeven op dagen in 1973 waarop de O₃-concentratie het 0,1 ppm-niveau bereikte of overschreed. Een duidelijk verband tussen O₃-concentratie en UV-intensiteit valt op het eerste gezicht niet uit de figuur op te maken. In de figuur is ook het zicht om 6, 12 en 18 uur gegeven. In Nederland bestaat er geen duidelijk verband tussen zicht en smogvorming, althans als O₃ als index voor de mate van smogvorming wordt gebruikt. De vraag is of dit verband, met uitzondering van Los Angeles en Tokyo überhaupt bestaat. In dit verband kan worden vermeld dat er in Melbourne (Australië) mogelijk een inverse relatie bestaat tussen O₃-niveau en zicht, dat wil zeggen hoe hoger de ozonconcentratie hoe beter het zicht (pers. med.). Laten wij vervolgens de invloed van andere meteorologische parameters bekijken.

5.2 Invloed van de temperatuur en vochtigheid

Laboratoriumexperimenten hebben aangetoond dat een temperatuurstijging van 10°C de oxidatiesnelheid van NO en koolwaterstoffen met een factor 1,5 tot 2 deed toenemen.* Extrapolatie van deze resultaten voor de buitenlucht is, vanwege de aard van het laboratoriumonderzoek, een hachelijke zaak. Metingen die door ons op verschillende plaatsen in Nederland werden verricht, le-

Fig. 33

Relationship between O₃ concentration, UV intensity, and visibility

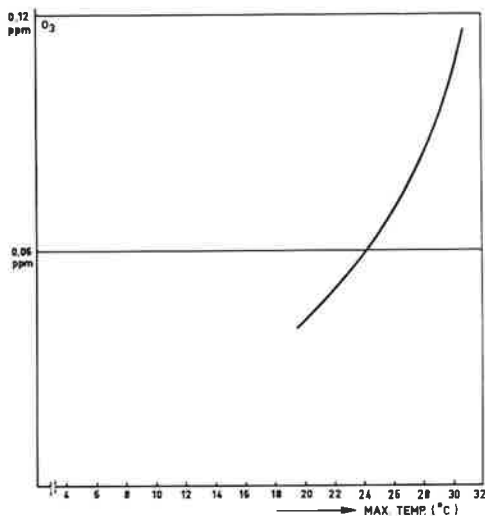


Fig. 34
Relationship between maximum daily temperature and maximum O₃ concentration between 11 and 18 hour, March through October

veren het in figuur 34 gegeven verband tussen maximum O₃-concentratie en maximum dagtemperatuur op. Het gemiddelde O₃-maximum bedroeg bij 20°C 0,040 ppm en bij 30°C 0,105 ppm; een toename met een factor 2,5 dus.

De rol van de vochtigheid is bij atmosferische reacties zeer complex. De vochtigheid speelt n.l. een rol bij de foto-oxidatie van NO_x, terwijl ze ook een belangrijke rol speelt bij de vorming van aerosolen. Het ozon kan op zijn beurt weer op het oppervlak van de gevormde deeltjes worden gedestruueerd. Kwantificering van deze processen is echter tot nu toe niet mogelijk gebleken. Uit waarnemingen in de buitenlucht is echter gebleken dat de relatieve vochtigheid van de buitenlucht tijdens perioden van smogvorming laag is; veelal minder dan 60%.

5.3 De invloed van de windsnelheid

Het natuurlijke ozongehalte in de grenslaag wordt hoofdzakelijk bepaald door de mate van afbraak in deze laag in vergelijking met de mate van aanvoer uit hogere niveaus. Figuur 35 toont de gemiddelde ozonconcent-

Bron:

*Buffalini en Altshuller: Intern. J. Air & Waterpoll. 7 (8); 769 (1963);

Alley en Ripperton: J. Air Pollution Contr. Assoc., 11 (19); 581 (1961);

**Dimitriadis: J. Air Poll. Contr. Assoc., 17, 460 (1967).

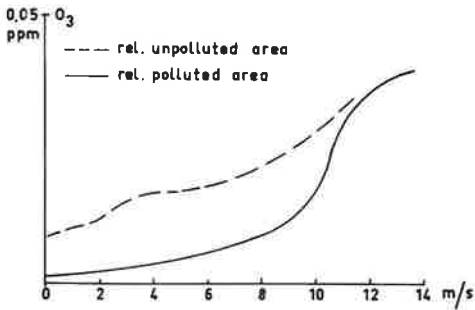


Fig. 35
Average ozone concentration
(October-March) as a function
of the wind velocity

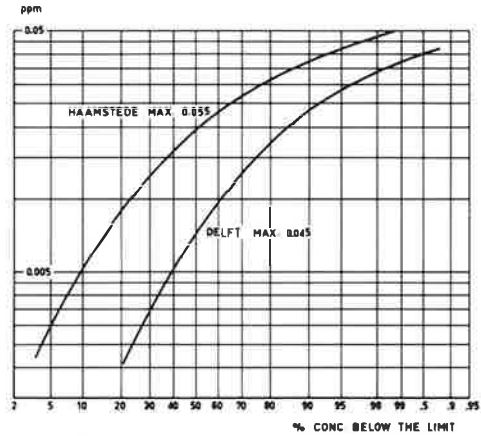


Fig. 36
Relative cumulative frequency
distribution of O₃ concentrations

traties als functie van de windsnelheid voor een periode in het jaar, waarin fotochemische processen in Nederland een minder belangrijke rol spelen. Hoe hoger de windsnelheid, hoe sneller de verticale uitwisseling. Dit leidt weer tot gemiddeld hogere ozonwaarden.

Uit de figuur valt ook op te maken dat de natuurlijke ozonconcentraties in een relatief vuil gebied lager liggen dan in een relatief schoon gebied. In het eerste geval zijn ozondestructieprocessen n.l. belangrijker dan in het tweede geval. Bij hoge windsnelheden (lage graad van verontreiniging) valt het onderscheid tussen de gebieden weg. Dit is nogmaals bevestigd in fig. 36. In deze figuur is de cumulatieve frequentiedistributie van halfuursgemiddelde ozonconcentraties voor twee meetpunten weergegeven en wel over de maanden januari, februari en november 1974. Duidelijk is te zien dat de gemeten concentraties in Haamstede hoger zijn dan in Delft. In Delft werden geen concentraties $> 0,045$ ppm gemeten en in Haamstede bedroeg de maximaal gemeten concentratie 0,055 ppm.

Tijdens smogvormingsperioden is het verband tussen windsnelheid en ozonmaximum volledig verschillend. De hoogste ozonconcentraties blijken dan bij de laagste windsnelheden op te treden. In fig. 37 is voor Delft het O₃-maximum als functie van de gemiddelde windsnelheid midden op de dag weergegeven. Bij windsnelheden groter dan gemiddeld 6,5 m/sec neemt het ozonmaximum weer toe met toenemende windsnelheid; dit verschijnsel is waarschijnlijk het

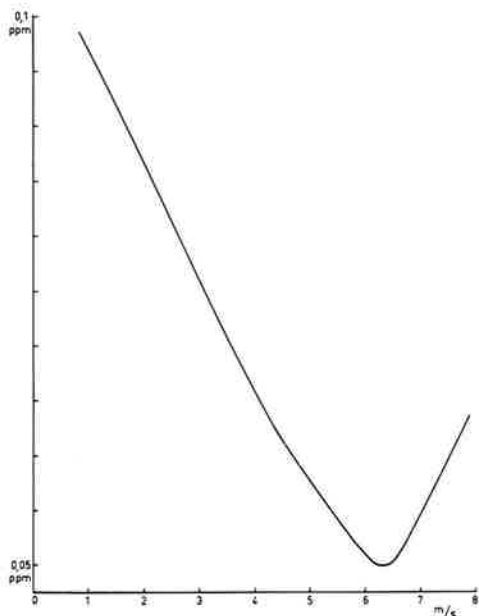


Fig. 37
O₃ concentration as a function of the
wind velocity

gevolg van een additionele natuurlijke ozoncomponent in de gemeten concentratie. Voor het gebied waarin het meetstation in Delft ligt is vastgesteld dat er een verband bestaat tussen de gemiddelde maximale ozonconcentraties over 1 uur, de maximale temperatuur en de gemiddelde windsnelheid in de vroege middag:

$$(O_3) = f [121 + 0,28 (T_{\max}^{\circ C} \cdot 10) - 0,95 (\bar{U}_{m/s} \cdot 10)]$$

De factor f heeft een waarde $\geq 1,0$, afhankelijk van de gemiddelde NO_x- en Σ (C₂-C₅)-koolwaterstoffenconcentratie gemeten in de vroege ochtend.

5.4 Karakterisering van de meteorologische condities die gunstig zijn voor smogvorming

Volgens Wisse en Velds* zijn de meteorologische condities gunstig wanneer de door Hess en Brezowsky** met "Grosswetterlage" aangeduide weersgesteldheid van het HM-type is. De weersgesteldheid van Europa wordt dan dikwijls gekenmerkt door de ligging van een anticycloon boven centraal-Europa. Anticyclonen gaan gepaard met mooi weer, zwakke wind en beperkte verticale stromingen, waarvan het gevolg is dat de verontreinigingen in de lucht zich slecht verspreiden. Massadivergentie rondom anticyclonen heeft subsi-

* Wisse en Velds: Atm. Env., 4, 79 (1970).

** Hess en Brezowsky: Ber. Dt. Wetterd. Nr. 33, Bad Kissingen.

dentie van de atmosfeer ten gevolge. Door subsidentie wordt de bovenlucht adiabatisch verwarmd door samendrukking, waardoor de mate van verticale menging door de vorming van subsidentieinversies in de hogere luchtlagen wordt beperkt. Van belang is het feit dat dan boven uitgestrekte gebieden van Europa dezelfde meteorologische condities heersen. Het is daarom ook te verwachten dat fotochemische smogvorming over grote delen van Europa gelijktijdig zal optreden. Dit is door metingen o.a. in Engeland en Duitsland ook bevestigd.

In tabel 17 is een overzicht gegeven van voorkomende concentraties en heersende meteorologische condities op dagen met smogvorming in 1973 en 1974. In tabel 18 is ter vergelijking een overzicht gegeven van de meteorologische condities, gunstig voor smogvorming, die in Tokyo, Los Angeles en Sydney optreden.

6. EFFECTEN VAN FOTOCHEMISCHE LUCHTVERONTREINIGING

6.1 Sociale effecten

De produkten van fotochemische luchtverontreiniging kunnen zowel op mensen als op dieren, planten en materialen een ongunstige werking uitoefenen. De invloeden en effecten waar het bij de mensen in grote trekken om gaat zijn:

- prikkeling van ogen en luchtwegen;
- reacties van ontstekingsachtige en obstructieve aard;
- aantasting van de biochemische eigenschappen van het longmembraan en
- denaturatie van structurele elementen van het longweefsel.

In tweede instantie gaat het om allerlei nog minder goed omschreven effecten in diverse organen en systemen, onder andere blijkende uit acceleratie van het verouderingsproces.

Bij dit complex van effecten wordt ozon veelal als de boosdoener aangemerkt. Men is het er echter over eens dat de klachten, die zich tijdens perioden van fotochemische smogvorming in bepaalde gebieden van Nederland, met name de Rijnmond, manifesteren, beslist niet door ozon kunnen worden veroorzaakt en wel om de volgende redenen:

- a. De ozonniveaus in deze gebieden zijn doorgaans lager dan in andere gebieden, zowel in als buiten de Randstad, waar deze effecten niet worden geconstateerd;
- b. De intensiteit van de effecten in die gebieden is volgens het klachten-

meetplaats	component	19-3-72	26-6	20-7	7-9	23-3-73	25-5	19-6
Witteveen	O ₃ (ppm)	*	0,079	0,060	0,112	*	*	*
Badhoevedorp	"	*	0,105	*	0,095	*	0,065	0,105
Delft	"	0,125	0,109	0,106	0,102	0,094	0,100 (7)((1))	0,108 (7)((1))
Hellevoetsluis	"	0,091	0,094	0,104	*	*	*	*
Haamstede	"	*	*	*	*	*	*	*
Vlissingen	"	*	*	*	0,080	0,080	0,065	*
Wageningen	"	*	*	*	*	0,088	0,071	0,080
Moerdijk	"	*	0,079	0,131	*	0,073	0,073	0,127
Eindhoven	"	*	*	0,104	0,173	*	*	*
Delft	6-9 uur NO (ppm)					0,080	*	0,030
	NO ₂ "					0,075	*	0,010
	NO "					0,135	*	0,040
	(2HC als ppmc)					(1,310)	(0,830)	(0,085)
Badhoevedorp	NO (ppm)					*	0,010	0,010
	NO ₂ "					*	0,005	0,020
	NO _x "					*	0,015	0,030
Wageningen	NO "					0,085	0,005	*
	NO ₂ "					0,030	0,005	*
	NO _x "					0,115	0,010	*
Delft	.. PAN (ppb)					*	*	*
plantenschade	...					*	*	+
meteogegevens	... inv. bovenlucht v gem (knopen)					+	+	max.Lewedorp Nieuw Namen
	Tmax (°C)					4	3	6
	RH (min) (%)					16	18,3	24,9
	bewolking ($\frac{x}{8}$)					36	74	40
						0	5	3
gem.windrichting in 10-tallen						ZZW-Z	ver. N-NNO	NO-Z 15
alg. weertype in Europa								HM

plaats	Tokyo	Los Angeles	Sydney	Nederland
meest voorkomend in de perioden:	juni-augustus (verspreide episodes in april-okt.)	september-oktober (frequent in mei-okt.)	oktober-april	verspreide episodes maart-oktober
verdeling van atmosferische drukken	tijdens en kort na het regenseizoen (juni-juli) ontstaat er ten gevolge van smog fronten in hogedruk- systemen. In midzomer (augustus) houden hogedrukcentra 3-4 dagen stand	komen vaker voor wanneer onbewoeg- lijke hogedruk- systemen de ooste- lijke Pacific be- heersen. In dit alge- mene patroon komen enkele schommelingen voor	hoge gehalten oxidantia komen voor wanneer het gebied onder invloed staat van stationaire hogedruk- systemen of zich tussen twee hogedrukcentra bevindt	anticyclonale condities (hogedrukssystemen) heersen boven West- of Centraal-Europa
temperatuur- inversie	meestal in beweging (met bewegend front). Soms tot stilstand komend, subsidentietype	subsidentieinversie	subsidentie- en frontale type	subsidentie 200-2000m (soms niet aanwezig)
windsnelheid (plaatselijk)	4 m/s	< 3 m/s	's morgens vroeg < 2 m/s	< 3 m/s
vochtigheid	60-80% (9 uur), daarna dalend	ongeveer 70% (gemiddeld)	50-80% (9 uur)	< 60% (12 uur)
zicht	2-3 km (Marunouchi)	0,8-1,6 km	3-24 km	2-15 km
zonneshijn	tenminste 2-3 uren vereist vóór 14 uur	steeds volop zon	tenminste 2-3 uren vóór 14 uur (meestal meer)	volop zon
temperatuur van naburig zeewater	Baai van Tokyo 24-25°C	15-20°C	18-25°C	16-18°C
condities bij zeewind	gebied met hoge oxidant- concentratie correspondeert verder dan 40 km land inwaarts met de beweging van het zeewindfront	hetzelfde als bij Tokyo, met dien verstande dat het front zich 100 km landinwaarts uitstrekt	in het algemeen als bij Tokyo, maar soms komen bij kalm weer en aflagende wind hoge concentraties tot ontwikkeling	zeewind speelt bij voorvallen van fotoche- mische luchtverontreini- ging geen belangrijke rol
windrichting	episodes wanneer wind van zee landinwaarts waait	westen- tot oostenwind	oostnoordoost tot west- zuidwest bij zeewind, noordwest tot zuidoost soms belangrijk	episodes bij wind uit het noorden, oosten of zuiden (meestal niet uit het westen)

26-6	30-6	1-7	2-7	4-7	5-7	17-8	4-9	5-9
*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,130	0,095	0,145	0,122	*	0,103	0,073	*	*
0,105 (7)((0))	0,100 (6)((1))	0,150 (12)((8))	0,123 (13)((7))	0,105 (6)((1))	0,115 (12)((5))	0,099 (8)	0,128 (4)((2))	0,145 (10)((4))
*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,130	0,090	0,118	*	*	*	0,075	0,078	0,095
*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,149	*	*	0,143	0,084	0,165	0,133	*	0,070
0,050	0,010	0,010	0,030	0,015	0,020	0,080	0,095	0,080
0,025	0,015	0,020	0,030	0,015	0,020	0,065	0,020	0,055
0,075	0,025	0,030	0,060	0,030	0,040	0,055	0,015	0,020
(0,480)	(0,450)	(0,320)	(0,440)	(0,190)	(0,180)	0,120	0,035	0,075
0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	(0,500)	(0,160)	(0,150)
0,015	0,025	0,020	0,010	0,010	0,015	0,020	0,020	0,040
0,025	0,035	0,030	0,020	0,020	0,025	0,025	0,015	0,030
0,010	0,010	0,010	0,005	0,010	*	0,045	0,035	0,070
0,010	0,015	0,010	0,020	0,010	*	0,005	0,025	0,050
0,020	0,025	0,020	0,025	0,015	*	0,025	0,010	0,010
4	4	4	6	5	3	0,030	0,035	0,060
+	+	+	+	+	+	+	+	+
max. Lissebroek		max.: Lissebroek, Naaldwijk					max.: Oost (Maastricht)	
-	± (1000)	+ (2000)	-	+ (1100)	± (1000)	-	+ (300)	+ (200)
4	6	5	8	4	7	5	2	4
28,5	22,4	28,5	30,5	23,4	30	26,1	24,2	29
53	49	34	37	54	43	63	67	54
3	3	1	1	4	4	5	3	2
Z0-Z 12	W-ZZW 24	ZZ0-Z 14	ZZ0-W 23	ver. NNW 34	N0-0 8	ZZW-W 25	ZZ0-Z 13	ZZ0-Z 18
HM	HM	HM	HFa	HFa	HFa	HFa	Wa	Wa

Table 17

+ 19-26 aug.: max. schade

Air pollution data and meteorological data for days in 1972 and 1973 when the O₃ concentration in Delft reached or exceeded the level of 0.1 ppm

- * geen waarde beschikbaar
- () aantal uren met een concentratie ≥ 0,075 ppm
- (()) aantal uren met een concentratie ≥ 0,100 ppm
- . Geg. Bouw- en Woningtoezicht Eindhoven
- .. Geg. CL-TNO
- ... Geg. IPO-Wageningen
- Geg. KNMI

Table 18

Review of meteorological conditions favourable for photochemical smog formation

patroon maximaal tussen 10 en 12 uur, terwijl het ozonmaximum pas tussen 15 en 17 uur optreedt.

Men moet niet vergeten dat bij voor het smogvormingsproces gunstige meteorologische condities niet slechts hogere concentraties aan precursors en fotochemische oxidantia zijn te verwachten, maar ook hogere concentraties aan andere primaire luchtverontreinigingen, die mogelijk ook aan omzettingen in de atmosfeer onderhevig zijn. De optredende effecten zullen daarom veeleer aan de invloed van diverse mengsels van stoffen te wijten zijn. Plantenschade is meestal de eerste manifestatie van het voorkomen van dit type verontreiniging. Het gaat hierbij om verschillende reversibele en irreversibele reacties, zoals krommingen en krullingen van bladstelen en/of bladeren, chlorotische en necrotische bladbeschadigingen en ook algemene remmingen en verstoringen van de normale groei en ontwikkeling.

De beschadiging kan zo karakteristiek zijn dat in sommige landen, waaronder ons land, bepaalde gevoelige planten worden gebruikt als specifieke veld-indicatoren voor fotochemische luchtverontreiniging.

In Nederland worden door het Instituut voor Plantenziektenkundig Onderzoek te Wageningen de volgende plantensoorten als veldindicatoren gebruikt:

plantensoort	indicatie voor:
Petunia, cultivar: "White Satin"	C_2H_4 , O_3 en PAN
Aardappel	C_2H_4 en O_3
Brandnetel	O_3 en PAN
Spinazie	O_3 en NO_2
Tomaat	C_2H_4 en NO_2
Luzerne, ras: "Du Puits"	O_3
Tabak, ras: "Bel W ₃ "	O_3
Straatgras	PAN

Beschadigingen door fotochemische oxidantia zijn verder gesignaleerd bij: orchideeën, anjelieren, "Morning Glory" (convulvulus), hibiscus mutabilis, populieren, pinus versiflor en thumbergii, de himalayaceder, radijs, koolraapzaailingen en sojabonen.

Van de effecten op materialen kan allereerst het z.g. "rubbercracking" worden genoemd. Zowel natuurlijke rubber als synthetische rubbers, zoals styreen, polypentadien en polyisopreen, kunnen door ozon worden aangetast. Ook katoenvezels schijnen gevoelig te zijn voor de inwerking van ozon.

Voorts blijken sommige kleurstoffen snel door de inwerking van ozon te verbleken. Dit geldt vooral voor bepaalde blauwe kleurstoffen. Ook bij verfsoorten is bij blootstelling aan relatief hoge ozonconcentraties beschadiging geconstateerd. Olieverf is in dit opzicht het gevoeligst. Ten slotte kan worden vermeld dat de corrosie van staal door inwerking van oxidantia eerder wordt vertraagd dan versneld.

6.2 Economische effecten

Studies betreffende schattingen over economische effecten van luchtverontreiniging in het algemeen en fotochemische luchtverontreiniging in het bijzonder zijn in ons land nauwelijks ondernomen. Wij zullen daarom volstaan met het bespreken van de Amerikaanse situatie, waarvoor uitvoerige analyses zijn gemaakt. Het zal blijken dat het waarlijk om gigantische bedragen gaat. De totale kosten ten gevolge van luchtverontreiniging bestaan uit kosten ten gevolge van schade door luchtverontreiniging en kosten ter voorkoming daarvan. Schadekosten zijn kosten die rechtstreeks het gevolg zijn van blootstelling aan verontreiniging en omvatten de aanwijsbare kosten van medische verzorging en ziekenhuisverpleging, de kosten van werkverzuim door ziekte ten gevolge van luchtverontreiniging, de kosten van schade en/of herstel van schade aan materialen en planten en ten slotte de moeilijker taxeerbare kosten welke het gevolg zijn van psychologische stoornissen ten gevolge van veroorzaakte schade en het verlies van esthetische, recreatieve en andere waarden van het ons omringend milieu.

Kosten ter voorkoming van luchtverontreiniging zijn kosten die worden veroorzaakt door handelingen om de verontreiniging te vermijden, b.v. migratie naar minder sterk verontreinigde gebieden, selectieve investeringsheffingen, etc. Deze kosten zijn eveneens moeilijk te ramen daar ze gewoonlijk meer dan één oorzaak hebben.

De Council of Environmental Quality (CEQ) in de Verenigde Staten heeft een verslag uitgebracht over nationale ramingen van de economische schade in de USA veroorzaakt door alle typen luchtverontreiniging. Deze zijn samengevat in de tabellen 19 en 20. Deze ramingen zijn in geen geval compleet of geheel betrouwbaar, want zij omvatten bijvoorbeeld niet de schade die rechtstreeks door verontreinigingen door het autoverkeer aan de gezondheid wordt toegebracht, en slechts één aspect van de moeilijker taxeerbare kosten van luchtverontreiniging.

Table 19

Estimate of the damage by air pollution including that by photochemical oxidants in the USA in 1968

kostensoort	jaarlijkse kosten, 1968 miljard US-dollars
schadekosten	
schade aan materialen	4,8 a
schade aan gewassen	0,1 b
reiniging van verontreinigde materialen	- c
schade aan de gezondheid van de mens	6,1 d
schade aan de gezondheid van dieren	- c
vermindering van waarde van eigendommen	5,2
andere kosten	- c
vermijdingskosten	- c
totaal	16,2

- a. hiertoe behoort de schade aan 50 materialen die beschouwd worden als zeer gevoelig voor beschadiging door luchtverontreiniging.
 b. betreft de direkt zichtbare effecten.
 c. geen raming
 d. omvat ramingen van behandelings- en preventiekosten van ziekten veroorzaakt door luchtverontreiniging plus gederfd inkomen door ziekte en vroegtijdige sterfte.

Table 20

Estimate of the damage by air pollution including that by photochemical oxidants in the USA in 1968, and a projection for 1977 without air pollution abatement

schadeklasse ^{a)}	jaarlijkse schadekosten, miljard dollar 1968 ^{b)} 1977 ^{c)}	
gezondheid	6,1	9,3
woningbezit	5,2	8,0
materialen en planten	4,9	7,6
totaal	16,2	24,9

- a. omvat oxidanten, NO₂, CO, SO₂ en deeltjes.
 b. in US-dollars van 1968.
 c. in US-dollars van 1970.

Table 21

Limits of national damage by air pollution, USA 1970

schade-effect	grenzen van de schadekosten, miljoen dollar					
	deeltjes	SO ₂	NO ₂	oxidanten	CO	totaal
gezondheid	8-41	1-4	0-1	44-221	9-44	62-311
materialen	169-767	215-972	52-236	254-791	30-134	720-2900
planten	10	4	2	116	0	132
dieren	1-3	0	0	4-11	0-2	3-16
bezit	300-1765	126-745	47-275	67-399	19-114	559-3298
vervuiling	519-2077	0	0	0	0	519-2077
zicht	0	0	0	0	0	0
totaal	1007-4663	346-1725	101-514	483-1538	58-294	1995-8734

De ramingen van de totale schadekosten in de USA lopen van \$ 16 miljard volgens de GEQ tot \$ 20 miljard volgens anderen. Meer recente ramingen van de schadekosten ten gevolge van individuele verontreinigingen belopen een totaal van \$ 8,7 miljard, terwijl het aandeel van de oxidanten varieert van \$ 0,5 tot \$ 1,5 miljard. Een overzicht hiervan is in tabel 21 gegeven. De hoogste raming van de Environmental Protection Agency van de totale schadekosten door luchtverontreiniging in het jaar 1970 is \$ 12,3 miljard; de hoogste raming van het aandeel van de oxidanten is \$ 1,1 miljard.

7. ENKELE BELEIDSASPECTEN

In de voorgestane methoden ter bestrijding van de luchtverontreiniging zijn twee "stromingen" te onderkennen, te weten:

- die van de z.g. "Air Resources Management", gebaseerd op gewenst geachte luchtkwaliteitsnormen ("air quality standards") en
- die van de z.g. "Best Practicable Means" met nadruk op controletechnieken die naar de huidige stand van de techniek het meest doeltreffend zijn en verder ook economisch aanvaardbaar zijn zowel vanuit het oogpunt van de producent als van de consument.

Tegen de methode van "Air Resources Management" zijn de volgende bezwaren aan te voeren. De kennis van de effecten van luchtverontreiniging is onvolledig, hetgeen tot grote moeilijkheden en vertragingen kan leiden bij het opstellen van de luchtkwaliteitsnormen. Verder zijn de emissie-immisierelaties en de relatieve bijdrage van verschillende bronnen tot het luchtverontreinigingsniveau in gebieden vaak niet goed bekend, waardoor bestrijding niet effectief kan plaatsvinden.

Het voordeel van "Best Practicable Means" is dat onmiddellijk na afkondiging van de wetgeving met de toepassing kan worden gestart. Tegen deze methode kan worden aangevoerd dat het welzijn van de mens weleens ondergeschikt kan worden gemaakt aan economische belangen; met andere woorden de luchtkwaliteit kan slecht zijn ondanks toepassing van de "Best Practicable Means". Omdat er geen beleidsbeslissingen zijn over de bestrijding van de luchtverontreiniging op langere termijn, wordt de ontwikkeling van nieuwe bestrijdingstechnieken niet gestimuleerd, terwijl het zelfs niet is uitgesloten dat de ontwikkeling van nieuwe bestrijdingstechnieken of de toepassing van nieuwe procedé's moedwillig op de lange baan wordt geschoven.

De laatste tijd begint men in te zien dat de twee methoden niet met elkaar in tegenspraak zijn, maar elkaar kunnen aanvullen en dat men door een combinatie van beide tot een effectief luchtverontreinigingsbeheer kan komen. Wil men namelijk tot een fundamentele bestrijding van de luchtverontreiniging komen, dan zal men alles moeten doen om luchtverontreiniging te voorkomen of te beperken. Vermeden dient te worden dat men in gebieden waar men beneden de luchtkwaliteitsnormen zit vrijelijk naar die normen toe zou werken door verdergaande urbanisatie en industrialisatie. Ten aanzien van elk immissieniveau moet principieel worden gestreefd naar verlaging en niet naar verhoging; met andere woorden, schone gebieden dienen schoon te blijven, en vervuilde gebieden dienen minder vervuuld te worden.

In de USA en Japan zijn uitvoerige studies verricht naar de effecten van fotochemische luchtverontreiniging en op grond van de resultaten zijn luchtkwaliteitsnormen voorgeschreven die rechtskracht hebben. Daarna zijn emissiebeperkingen vastgesteld waaraan krachtens de luchtkwaliteitsnormen moest worden voldaan. Er zijn verscheidene beheersmaatregelen afgekondigd, nodig

Table 22

Air quality (target) standards for photochemical air pollutants and their precursors

verontreiniging	streefnorm of norm	gemiddelde tijd	USA ^e	Japan	WHO	Californië
totaal-oxidanten of ozon	wettelijke norm	1 uur	0,08 ppm ^a , ozon ^{b,c}	0,06 ppm ^a oxidant		0,10 ppm ^a oxidant
	streefnorm op lange termijn	1 uur			0,06 ppm oxidant	
		8 uur				0,03 ppm oxidant
NO ₂	wettelijke norm	24 uur		0,02 ppm ^a		
	idem	1 jaar	0,05 ppm ^a			
	idem	1 jaar				0,25 ppm ^c
niet-methaan-koolwaterstoffen	richtlijn	3 uur (6-9 vm)	0,24 ppm ^d			

a. verkregen uit de gegevens van de effecten op de gezondheid

b. verkregen uit de gegevens van de effecten op planten

c. verkregen bij het in aanmerking nemen van zicht en verkleuring van de atmosfeer

d. opgegeven als richtlijn voor het ontwikkelen van strategieën ter beperking van oxidanten/ozon

e. primaire en secundaire normen

om de vereiste emissiebeperkingen tot stand te brengen; deze omvatten norm- en voor uitlaatgassen van nieuwe motorvoertuigen, beperking van verkeer en industriële activiteit wanneer er zich omstandigheden voordoen die de vorming van fotochemische verontreiniging bevorderen, en het voorschrijven van emissienormen voor nieuwe stationaire bronnen.

De luchtkwaliteitsnormen die betrekking hebben op fotochemische verontreiniging (oxidanten en aan oxidanten verwante verontreinigingen) aanvaard door de USA, Japan en Californië en de streefnormen van de Wereldgezondheidsorganisatie zijn in tabel 22 gegeven.

8. ASPECTEN VAN HET MECHANISME VAN FOTOCHEMISCHE SMOGVORMING

8.1 Algemeen, de rol van NO_x en HC

Schone lucht bestaat uit stikstof, zuurstof, waterstof, edelgassen, kool-dioxide en verbindingen zoals methaan, ozon, CO en NO_x en ten slotte wisselende hoeveelheden waterdamp (zie tabel 23).

Table 23

Composition of clean air

M	= $2,5 \times 10^{19}$	moleculen/cc	
O ₂	= $0,2 \times M$	"	(20%)
H ₂ O	= $0,02 \times M$	"	(2%)
CH ₄	= $1,5 \times 10^{-6} \times M$	"	(1,5 ppm)
O ₃	= $5 \times 10^{-8} \times M$	"	(0,05 ppm)
CO	= $0,13 \times 10^{-6} \times M$	"	(0,13 ppm)
NO + NC ₂	= $3 \times 10^{-9} \times M$	"	(0,003 ppm)

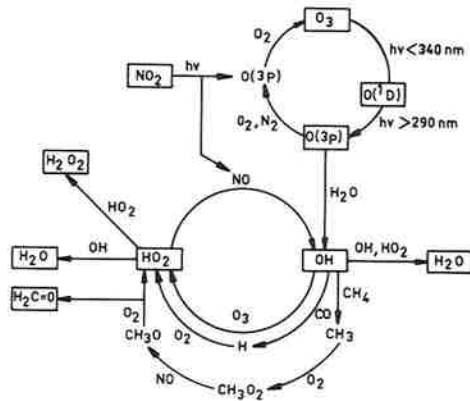


Fig. 38

Simplified photochemical reaction model for the normal atmosphere

De optredende (fotochemische) reacties zijn schematisch in fig. 38 gegeven. Fotolyse van ozon door licht met golflengtes < 340 nm levert aangeslagen O-atomen op. Deze zullen voor het grootste gedeelte door stikstofmoleculen worden geïnactiveerd. Ca. 1% zal echter met H₂O reageren tot OH-

radicalen. Van de OH-radicalen zal een gedeelte CO in CO₂ omzetten en een gedeelte reacties met methaan aangaan. Via radicaalreacties ontstaan in het laatste geval uit methaan uiteindelijk formaldehyde. Door terminatiereacties tussen radicalen ontstaan ten slotte H₂O en H₂O₂.

Reacties tussen radicalen en deeltjes kunnen buiten beschouwing worden gelaten. De botsingsfrequentie tussen radicalen en deeltjes bedraagt boven de continenten in schone lucht $\sim 0,09 \text{ sec}^{-1}$. Boven de oceanen is dit getal veel kleiner. Hiervan leidt $3 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$ tot destructie van OH-radicalen. De totale destructie van OH-radicalen is dus $3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Voor de andere radicalen ligt dit waarschijnlijk in dezelfde orde van grootte of is dit nog minder.

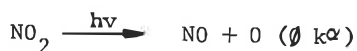
Uit de reactieconstanten valt de maximale concentratie aan (radicaal-) verbindingen te berekenen die in de zomer op gematigde breedte midden op de dag in de buitenlucht optreedt.

O(³ P)	$\sim 4 \cdot 10^3$	moleculen/cc	$\sim 1,6 \cdot 10^{-10}$	ppm
O(¹ D)	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$	moleculen/cc	$\sim 8 \cdot 10^{-16}$	ppm
HOO	$\sim 1,5 \cdot 10^8$	moleculen/cc	$\sim 6 \cdot 10^{-6}$	ppm
OH	$\sim 1,2 \cdot 10^6$	moleculen/cc	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$	ppm
CH ₃ OO	$\sim 4 \cdot 10^7$	moleculen/cc	$\sim 1,6 \cdot 10^{-10}$	ppm
HCHO	$\sim 5 \cdot 10^{10}$	moleculen/cc	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	ppm

Dit zijn radicaalconcentraties die een belangrijke rol spelen in de atmosferische chemie, maar niets te maken hebben met de fotochemische smogvorming die in dit rapport ter discussie is. In schone lucht komen n.l. door menselijke activiteit ook z.g. primaire luchtverontreinigende verbindingen voor. Uit enkele hiervan, met name de oxiden van stikstof en bepaalde organische verbindingen, kan onder bepaalde omstandigheden fotochemische smogvorming ontstaan.

Omdat ozon kwantitatief gezien de belangrijkste toxische verbinding van de fotochemische luchtverontreiniging is, wordt ozon vaak als index (graadmeter) voor de mate van smogvorming gebruikt. Het vormingsmechanisme zal aan de hand van deze verbinding worden besproken.

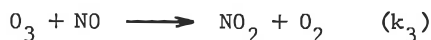
Van de primaire fotochemische processen in de atmosferische grenslaag is de NO₂-fotolyse het belangrijkste en een directe oorzaak van de ozonvorming. Onder invloed van licht met golflengtes < 400 nm dissocieert NO₂ volgens:



De hierbij ontstane atomaire zuurstof reageert onmiddellijk met de moleculaire zuurstof:



Het ozon dat op deze wijze ontstaat reageert weer met NO:



Er stelt zich een dynamisch evenwicht in waarvan de ligging wordt bepaald door de intensiteit van het zonlicht:



Uitgaande van de veronderstelling dat er aanvankelijk alleen NO_2 aanwezig was, is de evenwichtsconcentratie aan ozon te berekenen:

$$(O_3) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\phi k \alpha}{k_3} \right]^2 + \frac{4 \phi k \alpha}{k_3} (NO_2)_o \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{\frac{1}{2} \phi k \alpha}{k_3}; \quad \frac{\phi k \alpha}{k_3} = f(T, \lambda, I)$$

In de zomer is de waarde van $\frac{\phi k \alpha}{k_3}$ midden op de dag ca. 0,01 (ppm); dit betekent dat uit 10 ppm NO_2 maximaal 0,31 ppm O_3 op deze wijze kan ontstaan. Concentraties van NO_2 van deze orde van grootte treden in de buitenlucht nooit op. Bovendien bestaan de geëmitteerde stikstofdioxiden hoofdzakelijk uit NO. In het geval dat er aanvankelijk zowel NO als NO_2 in de lucht aanwezig was, is de evenwichtsconcentratie aan ozon:

$$(O_3) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\phi k \alpha}{k_3} + (NO)_o \right]^2 + \frac{4 \phi k \alpha}{k_3} (NO_2)_o \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \left[\frac{\phi k \alpha}{k_3} + (NO)_o \right]$$

Het is duidelijk dat langs deze weg vrijwel geen ozon kan ontstaan.

Een verrijking aan ozon kan echter wel optreden, wanneer NO vrijwel geheel is omgezet in NO_2 . Oxidatie van NO in afwezigheid van koolwaterstoffen kan worden beschreven met de vergelijking van tabel 24.

Oxidatie van NO door zuurstof in het donker geeft NO_2 volgens:

$$\frac{d NO_2}{dt} = k_1 (O_2)(NO)^2$$

In aanwezigheid van licht zal het gevormde NO_2 dan weer worden gesplitst in

NO en O. De uiteindelijke vormingssnelheid van NO₂ is afhankelijk van de NO-concentratie en de lichtintensiteit:

$$\frac{d \text{NO}_2}{dt} = k_1 (\text{O}_2)(\text{NO})^2 - \frac{2k_4 k \alpha \phi (\text{NO}_2)^2}{k_2 (\text{O}_2)(\text{M})}$$

Geen licht		
2 NO + O ₂ → 2NO ₂	k ₁	
Licht		
NO ₂ → NO + O	k ₂	} 1000 x
O + O ₂ + M → O ₃ + M	k ₃	
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	k ₄	
NO ₂ + O → NO + O ₂	k ₅	} 10.000 x
NO + O + M → NO ₂ + M	k ₆	
NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	k ₇	} 100 x
NO + NO → 2 NO ₂	k ₈	
NO ₃ + NO ₂ → N ₂ O ₅	k ₉	} verwaarloosbaar
N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	k ₁₀	
N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2 HNO ₃		

Table 24
Oxidation of NO in the absence of hydrocarbons; in presence and in absence of daylight

In figuur 39 is de vormingssnelheid van NO₂ uit NO als functie van de NO-aanvangsconcentratie in het donker en in het licht ($k \alpha \phi = 0,3 \text{ min}^{-1}$) gegeven. Uit de figuur volgt dat de omzettingssnelheid van NO voor de in de buitenlucht voorkomende concentraties uiterst klein is.

Tijdens perioden van smogvorming worden voor NO omzettingssnelheden van 1 ppb/min gevonden.

Het ligt voor de hand te veronderstellen dat bepaalde organische verbindingen, waarvan bekend is dat ze van essentieel belang zijn bij de ozonvorming, hiertoe de mogelijkheid bieden.

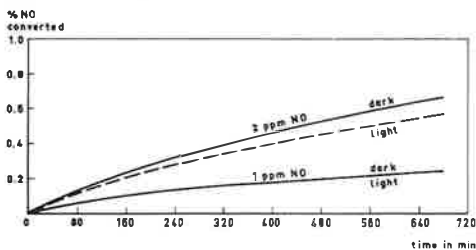


Fig. 39
Conversion of NO into NO₂ in presence and absence of daylight

Uit de reactieproducten kan men verder concluderen dat O-atomen, O₃ en OH-radicalen de initiërende agentia zijn. Er worden door reacties tussen koolwaterstoffen en genoemde agentia peroxyradicalen gevormd die eveneens NO tot NO₂ oxideren.

Dit proces verloopt weliswaar langzamer dan de reactie tussen NO en O₃, maar verschuift de verhouding NO₂/NO in de richting van NO₂.

Als de hoeveelheid peroxyradicaal die voor de oxidatie van één equivalent NO nodig is voor zijn ontstaan maar minder dan één equivalent O₃ en O nodig heeft, wordt de stoëchiometrische relatie tussen NO en O₃ in het anorganisch systeem, die daar de toename van de ozonconcentratie verhindert, doorbroken. Naast ozon kunnen zo uit een zeer ingewikkeld samenspel tussen verschillende competitie-(radicaal) reacties ook andere verbindingen zoals HNO₃, PAN, RCHO en H₂O₂ ontstaan. Dit mechanisme is in fig. 40 schematisch weergegeven.

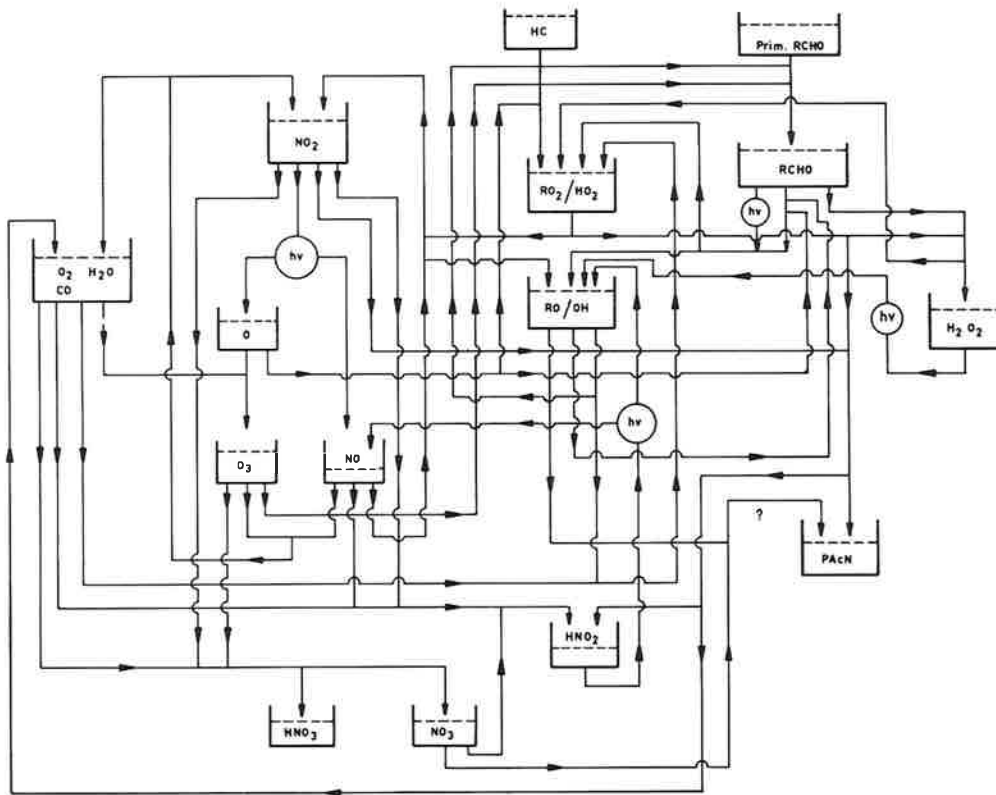
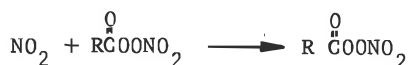


Fig. 40

Outline of photochemical smog formation

Alhoewel het geenszins de bedoeling is uitputtend op het mechanisme van de smogvorming in te gaan, zullen naar aanleiding van figuur 40 enkele algemene opmerkingen worden gemaakt.

1. Reactie tussen O-atomen en olefinen levert radicalen op (alkyl-, acyl- en formylradicalen). Reactie tussen O-atomen en aromaten kan snel zijn; er is echter niet zoveel bekend over het verloop. Vermoedelijk ontstaan er alkyl- en hydroxylradicalen. Reactie tussen O-atomen en paraffinen is langzaam. Als er hoge concentraties aan paraffinen in de buitenlucht voorkomen en er over lange tijd zonlicht beschikbaar is, wordt deze reactie toch belangrijk. Er worden dan alkyl- en hydroxylradicalen gevormd.
2. Reactie tussen ozon en olefinen levert radicalen (acyl- en alkoxyradicalen) en aldehyden op. Reacties tussen ozon en aromaten en paraffinen zijn zo langzaam dat deze te verwaarlozen zijn.
3. Reactie tussen OH-radicalen en olefinen levert radicalen (vermoedelijk alky radicalen en aldehyden) op. Reactie tussen OH-radicalen met paraffinen levert radicalen (vermoedelijk alky radicalen en H₂O) op, hetgeen waarschijnlijk ook bij reactie met vertakte aromaten het geval is
4. Fotolyse van aldehyden en reactie met voornamelijk O-atomen en OH-radicalen levert H-atomen, alkyl-, acyl- en hydroxylradicalen op. Omdat O₂ in een vele malen hogere concentratie aanwezig is dan welke andere reactiepartner ook, is het aannemelijk dat H-atomen, alkyl- en acylradicalen snel in hydroperoxyl-, peroxyalkyl- en peroxyacylradicalen zullen worden omgezet. Na oxidatie van NO tot NO₂ door peroxyradicalen ontstaan voornamelijk alkoxy- en acylaatradicalen. Reactie tussen alkoxyradicalen en O₂ levert aldehyden en hydroperoxyradicalen op, terwijl de acylaatradicalen instabiel zijn en uiteenvallen in alky radicalen en CO₂.
5. Reactie tussen stikstofoxiden en radicalen levert organische peroxystikstofverbindingen op. Uit literatuurgegevens wordt gesuggereerd dat de vorming via reactie tussen NO₂ en het peroxyacylradicaal loopt:

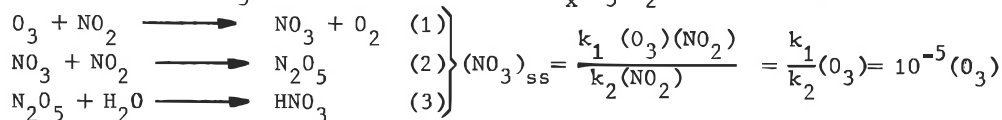


*formylradicalen zullen uiteenvallen in H-atomen en CO.

of tussen het zwitterion NO_3 en het acylaatradicaal volgens:



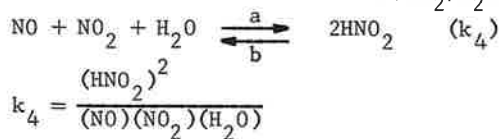
Het zwitterion NO_3 zelf ontstaat uit de $\text{NO}_x/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -cyclus volgens:



Er zijn echter redenen om aan te nemen dat reactie b in het vormingsmechanisme van PAN geen rol speelt.

6. Het $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -systeem.

De voornaamste reactie die $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in het donker zullen aangaan is:



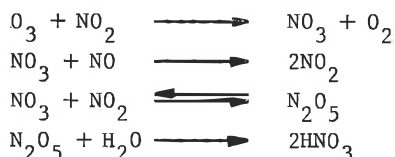
$$k_{4a} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ pphm}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$k_{4b} = 1,6 \text{ pphm}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$k_4 = \frac{k_{4a}}{k_{4b}} = \frac{2,6 \cdot 10^{-8}}{1,6} = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ pphm}^{-1}$$

Stel dat 's morgens vroeg de NO -concentratie 7,5 pphm is en de NO_2 -concentratie 2,5 pphm. De relatieve vochtigheid 63% bij 25°C ($\text{H}_2\text{O} = 2 \cdot 10^6$ pphm). De vormingssnelheid van HNO_2 is dan $0,98 \text{ pphm h}^{-1}$ en de evenwichtsconcentratie bedraagt in dat geval 0,8 pphm.

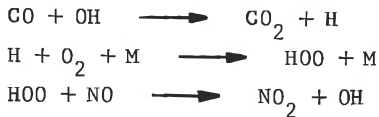
De reactie $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ is te langzaam om in de buitenlucht een rol van betekenis te spelen. HNO_3 -vorming verloopt als volgt:



Voor concentraties aan NO_2 van 10 pphm, O_3 (10 pphm) en NO (1 pphm) vindt men een produktiesnelheid van HNO_3 van 9 pphm h^{-1} .

7. De rol van koolmonoxide.

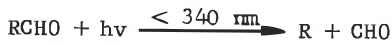
Men heeft lang gemeend dat CO geen deel had in de fotochemische reacties. Men heeft echter kunnen aantonen dat CO de oxidatiesnelheid van NO tot NO₂ verhoogt. Het voorgestelde reactieschema is als volgt:



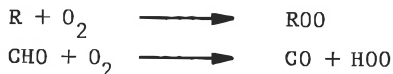
Het netto resultaat van deze reacties is de oxidatie van NO tot NO₂ zonder verlies van OH-radicalen.

8. De rol van aldehyden.

Fotolyse van aldehyden levert alkyl- en formylradicalen op volgens:



Vervolgens ontstaan peroxyradicalen door reactie met zuurstof uit de lucht:

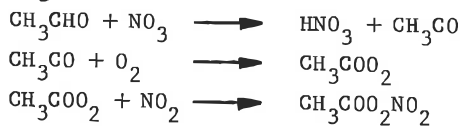


Zowel het peroxyalkyl- als het hydroperoxyradicaal zal NO versneld in NO₂ omzetten volgens:

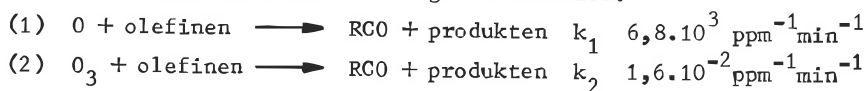


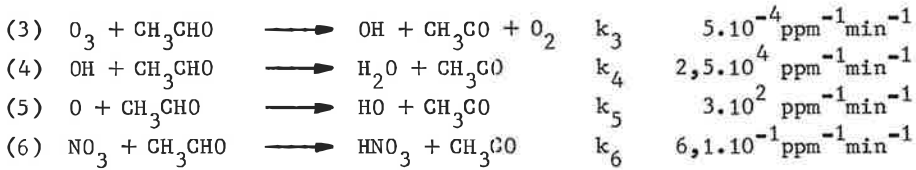
Aldehyden kunnen dus rechtstreeks een rol spelen bij de oxidatie van NO tot NO₂. Deze omzetting staat centraal in het smogvormingsmechanisme. Vorming van O₃ is namelijk niet mogelijk voordat vrijwel alle NO in NO₂ is omgezet. De indirecte rol die aldehyden spelen bij de generatie van hydroxyradicalen zal later uitvoeriger worden behandeld.

Er is in de literatuur voorts gesuggereerd dat aldehyden voorlopers van PA_cN zouden zijn. Het volgende reactieschema is voorgesteld:



Essentieel in dit mechanisme is de vorming van het peroxyacylradicaal. Dit radicaal kan echter in het smogvormingsmechanisme op verschillende wijzen worden gevormd, n.l. door de volgende reacties:





Alhoewel bij reactie 1 en 2 geen vaste k-waarde behoort is de hier gegeven waarde een gemiddelde dat voor de buitenlucht het meest representatief is. Gaan we uit van in de buitenlucht voorkomende concentraties aan radicalen en verbindingen op een tijdstip waarop de ozon- en PAN-vorming goed op gang komen, dan kan men aantonen dat de alternatieve reacties die peroxyacylradicalen opleveren orden sneller verlopen, zodat generatie van peroxyacylradicalen via reactie tussen NO_3 en het aldehyde geen rol van betekenis zal spelen bij de PAN-vorming in de buitenlucht.

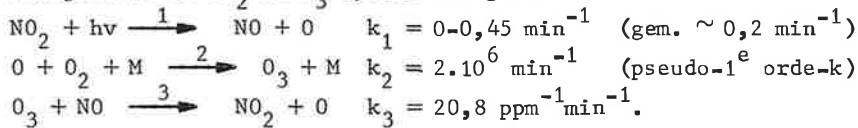
Table 25

Concentrations of compounds in the outdoor air important for the formation of peroxyacyl radicals and the relative production rate for the radical according to the above reactions 1 to 6

(O_3)	= 0,03 ppm = $3 \cdot 10^{-2}$ ppm	reactie 1 loopt tot	300 maal zo snel als reactie 6
(NO_3)	= $10^{-5}(O_3)$ = $3 \cdot 10^{-7}$ ppm	reactie 2 loopt tot	2000 maal zo snel als reactie 6
(O)	\sim $1 \cdot 10^{-8}$ ppm	reactie 3 loopt tot	80 maal zo snel als reactie 6
(OH)	\sim $1,5 \cdot 10^{-7}$ ppm	reactie 4 loopt tot	20000 maal zo snel als reactie 6
(Ald)	= 0,03 ppm	reactie 5 loopt tot	20 maal zo snel als reactie 6
(HC)	= 0,03 ppm		

9. Het $NO_x/HC/O_3$ -systeem.

Bekijken we de NO_2 - NO - O_3 -cyclus dan geldt:



$$\frac{dO_3}{dt} = k_2 (O)(O_2)(M) - k_3 (NO)(O_3)$$

$$\frac{dO}{dt} = k_1 (NO_2) - k_2 (O)(O_2)(M)$$

$$(O) \approx \frac{k_1 (NO_2)}{k_2 (O_2)(M)}$$

$$(O_3) = \frac{k_1 (NO_2)}{k_3 (NO)} = \frac{0,2}{20,8} = 0,01 \text{ ppm.}$$

Dit betekent dat de $\frac{NO_2}{NO}$ - verhouding groter moet zijn dan 10 om ozonniveaus die tijdens smogvorming optreden, namelijk boven 0,1 ppm, te verklaren. Als deze relatie algemeen geldig is, zou voorts uit NO_2 , NO en lichtmetingen de bijbehorende ozonconcentratie kunnen worden berekend. Dit geldt althans voor de beginfase van de smogvorming. In latere stadia van de smogvormingscyclus zijn bovengenoemde benaderingen niet meer bruikbaar vanwege het feit dat andere reacties een belangrijke rol gaan spelen. In figuur 41 is een voorbeeld gegeven van een dergelijke ozonberekening. De berekende ozonconcentratie en de gemeten ozonconcentratie blijken zeer goed met elkaar in overeenstemming te zijn. Echter blijken er zich situaties voor te doen waarbij niet aan genoemde relatie is voldaan. Een voorbeeld is in figuur 42 gegeven. Over de oorzaken van de afwijking kan hier niet worden ingegaan, daar deze speculatief en derhalve slechts veronderstellingen zijn.

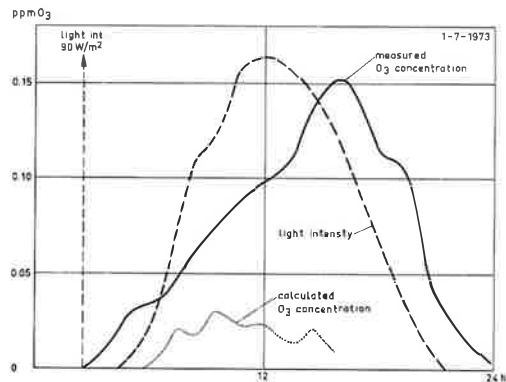
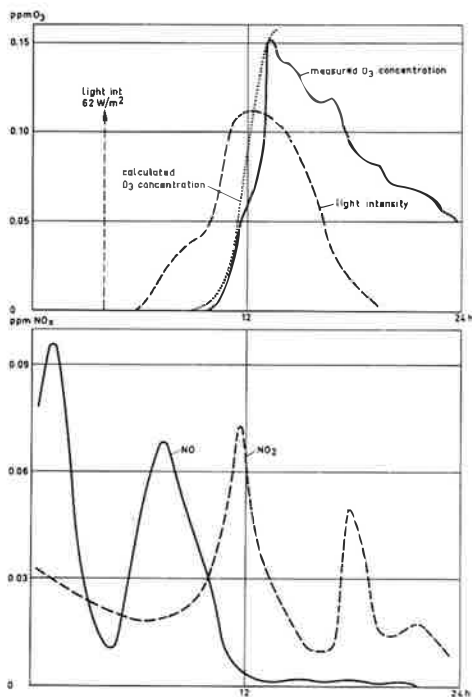
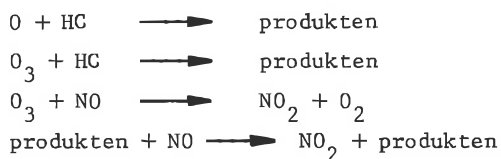


Fig. 42
Example of a large deviation between measured and calculated ozone concentration

Fig. 41
Agreement between measured and calculated ozone concentration as a function of the light intensity and the NO_x concentration

10. De rol van OH-radicalen.

Vergelijkt men de omzettingssnelheid van NO en NO_2 en de verdwijnsnelheid van koolwaterstoffen met de initiatiereacties:

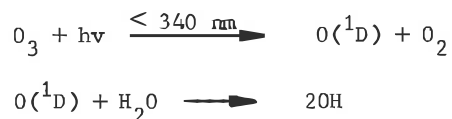


dan blijkt dat zowel de oxidatiesnelheid van NO als de omzettingssnelheid van de koolwaterstoffen veel groter is dan kan worden berekend uit genoemde reacties. Men heeft toen onderzoek gedaan naar alternatieve reactiewegen voor de omzetting van koolwaterstoffen n.l. door:

- a. reactie met singuletzuurstof en
 - b. reactie met radicalen ontstaan uit de organische verbindingen zelf of uit andere aan het smogvormingsproces deelnemende anorganische verbindingen.
- Het belang van singuletzuurstof, vooral door Pitts c.s., Kummler en Bortner en Guicherit verdedigd, is op grond van de inmiddels door Becker en Schurath verkregen kinetische gegevens achterhaald.
- Uit recente onderzoeken blijkt vooral het OH-radicaal ketendrager te zijn bij de omzetting van koolwaterstoffen.

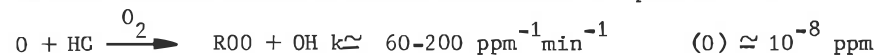
Hydroxylradicalen kunnen tijdens het smogvormingsproces ontstaan uit de volgende reacties:

- a. door fotolyse van ozon gevolgd door reactie met H₂O volgens

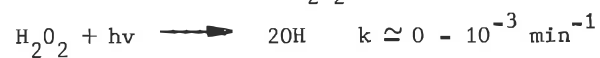


Deze reactie speelt bij het op gang brengen van het smogvormingsproces geen rol omdat de O₃-concentratie verwaarloosbaar is.

- b. door reactie tussen O-atomen en aromaten en paraffinen.

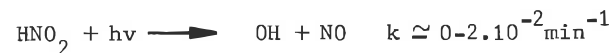


- c. door fotolyse van H₂O₂ volgens:



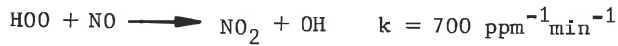
Deze reactie speelt om dezelfde redenen als onder a genoemd geen rol bij het op gang brengen van het smogvormingsproces.

- d. door fotolyse van HNO₂ volgens:

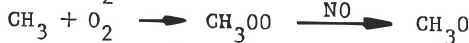
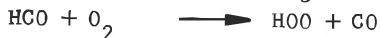
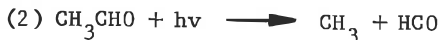
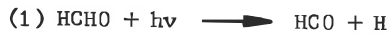


Uit het voorgaande kan men concluderen dat fotolyse van HNO_2 één van de belangrijkste bronnen van OH-radicalen bij het smogvormingsproces is.

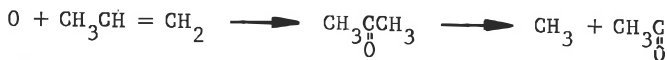
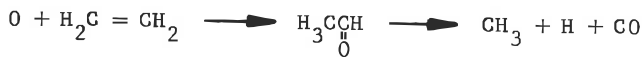
e. Als er echter relatief hoge concentraties aan hydroperoxyradicalen in de buitenlucht voorkomen is de reactie tussen deze radicalen en NO ook nog een zeer belangrijke bron van OH-radicalen:



HOO-radicalen worden voornamelijk door fotolyse van aldehyden gevormd volgens:



Het CH_3 -radicaal kan ook langs andere wegen ontstaan b.v. door reactie van O-atomen met olefinen;



Uit het voorgaande volgt dat naast HNO_2 ook aldehyden, als die in relatief hoge concentraties in de buitenlucht voorkomen, een belangrijke rol kunnen spelen bij het op gang brengen van het smogmechanisme door indirecte vorming van OH-radicalen via HOO-radicalen.

Table 26

Representative average k values for the reaction of OH radicals, O atoms, and O_3 with different types of hydrocarbons.

	k		k		k^{H}
OH+olefinen	$2,5 \cdot 10^4$	O+olefinen	$6,8 \cdot 10^3$	O_3 +olefinen	} zeer klein $\leq 5 \cdot 10^{-4}$
OH+aromaten	$0,8 \cdot 10^4$	O+aromaten	$0,1 \cdot 10^3$	O_3 +aromaten	
OH+paraffinen	$0,4 \cdot 10^4$	O+paraffinen	$0,07 \cdot 10^3$	O_3 +paraffinen	
OH+aldehyden	$2,3 \cdot 10^4$	O+aldehyden	$0,3 \cdot 10^3$	O_3 +aldehyden	

*k-gegevens van Demerjian et al; Johnston et al; Niki et al.

Uit de tabel blijkt dat de reactiviteit van de verschillende koolwaterstof-typen ten opzichte van OH-radicalen vergelijkbaar is. Dit is geenszins

het geval voor de reactiviteit ten opzichte van O-atomen en nog minder ten opzichte van O₃. Omdat OH-radicalen in het begin van het smogvormingsproces de belangrijkste rol spelen in de omzetting van koolwaterstoffen en de oxidatie van NO en omdat de reactiviteit van de verschillende koolwaterstofftypen ten opzichte van hydroxylradicalen vergelijkbaar is, is meting van totaalreactieve koolwaterstoffen (de som van de niet-methaankoolwaterstoffen) een maat voor de omzettingssnelheid van NO in NO₂ of het smogvormingspotentieel van de buitenlucht. De reactieproducten die ontstaan en de biologische effecten waartoe de reacties aanleiding geven, zijn echter wel erg afhankelijk van het type koolwaterstof dat aan de reacties deelneemt (tabel 27).

Het verschil in relatieve samenstelling van de koolwaterstoffen in verschillende gebieden, zoals verkeersrijke zones en gebieden met (petro-) chemische industrieën, is er waarschijnlijk de oorzaak van dat de optredende effecten bij overigens dezelfde ozonconcentraties verschillend kunnen zijn.

Table 27

Comparison of reactivity classes between various organic compounds (a)

verbinding	ozon	peroxiacetyl-nitraat	formaldehyde	aërosolen	ogirritatie	plantenschade
C ₁ -C ₃ -paraffinen	0	0	0	0	0	0
acetyleen	0	0	0	0	0	0
benzeen	0	0	0	0	0	0
C ₄ en hogere paraffinen	0- 4	0 (b)	0 (b)	0	0 (b)	0
toluëen (+ overige monoalkylbenzenen)	4	(c)	2	2	4	0-3
ethyleen	6	0	6	1-2	5	+(d)
1-alkenen (e)	6-10	4- 6	7-10	4-8	4-8	6-8
diolefinen	6- 8	0- 2	8-10	10	10	0(b)
dialkyl+trialkylbenzenen	6-10	5-10	2- 4	+(d)	4-8	5-10
olefinen met interne dubbele bindingen (f)	5-10	8-10	4- 6	6-10	4-8	10
aliphatische aldehyden	5-10	+(d)	+(d)	(c)	+(d)	+(d)

Schaal: 0 - 10.

0. Opbrengst c.q. effect zeer gering.

10. Opbrengst c.q. effect maximaal.

a. Dimitriades, B.: E.P.A. Report Dec. 1973.

b. Geringe opbrengst en effecten na langdurige bestraling.

c. Geen resultaten beschikbaar.

d. Gegevens onvoldoende om opbrengsten en effecten te kwantificeren.

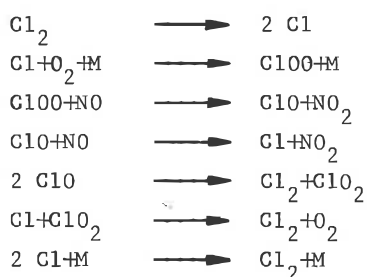
e. Experimenten gelden voor propaan t/m 1-hexeen, 2-ethyl-1-buteen en 2,4,4-trimethyl-1-penteen.

f. Experimenten gelden voor onvertakte butenen-heptenen met dubbele bindingen op de 2- en 3-positie, 2-methyl-2-buteen, 2,3-dimethyl-2-buteen, cyclohexeen.

8.2 De rol van overige verbindingen tijdens het smogvormingsproces

8.2.1 Halogenen

Behalve de tot nu toe besproken NO_x/HC -cyclus kunnen ook andere verbindingen aan het fotochemisch smogvormingsmechanisme deelnemen. Deze stoffen hebben slechts een lokale betekenis. Als voorbeeld zouden de halogenen Cl_2 en Br_2 kunnen worden genoemd. Mogelijke reacties van chloorgas zijn de volgende:



Dit schema zou kunnen worden uitgebreid tot reacties met koolwaterstoffen. De omzettingssnelheid van Cl_2 door fotolyse is:

$$\frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = -k(\text{Cl}_2)$$

waarbij k een factor 10 groter blijkt te zijn dan voor de fotolyse van NO_2 . Alhoewel de Cl_2 -concentratie meestal beduidend lager zal zijn dan de NO_2 -concentratie in de buitenlucht, kan deze reactie vanwege de grote reactiesnelheid toch belangrijk zijn.

Ook broom kan door zonlicht worden gefotolyseerd en vervolgens met andere verbindingen reacties aangaan.

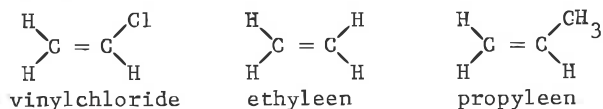
Interessant in dit opzicht is de visie van Pierrard (1969). Het lood dat aan de benzine wordt toegevoegd komt als deeltjes lood, loodoxide, loodfosfaat, loodhalogeniden, complexe loodammoniumhalogeenverbindingen en in zeer geringe mate als loodalkylverbindingen in de atmosfeer. Onder invloed van zonlicht kunnen uit de loodhalogeenverbindingen vrije halogenen worden vrijgemaakt. Men kan berekenen dat uit 1 liter benzine met 0,5 Pb/l ca. 58 mg Br_2 wordt gevormd. (Hierbij is aangenomen dat ca. de helft van het lood in de vorm van loodbromochloride in de atmosfeer terecht komt.) De vorming van Br_2 tijdens fotolyse van PbBrCl is sneller dan de vorming van Cl_2 . Wanneer de fotolysereactie niet kwantitatief is, bedraagt de molverhouding Br_2/Cl_2 ongeveer 3:2. Onder invloed van zonlicht zullen vervolgens uit het vrijgemaakt Br_2 en Cl_2 vrije radicalen worden gevormd.

Het meest waarschijnlijk is de vorming van ClOO en BrOO omdat O₂ in een vele malen hogere concentratie aanwezig is dan welke andere reactiepartner ook. Omdat BrOO in veel mindere mate wordt gevormd dan ClOO en er tijdens fotolyse van loodbromochloride bovendien meer Br₂ dan Cl₂ vrijkomt, is er grotere kans vrij broom aan te treffen dan vrij chloor. Inderdaad heeft men langs grote snelwegen in de buitenlucht Br₂-concentraties aangetroffen die 100-maal zo groot waren als in weinig verontreinigde gebieden.

Door reactie van halogeenradicalen met bepaalde koolwaterstoffen zouden b.v. halogeenarylketonen kunnen worden gevormd, die uitgesproken traanverwekkende eigenschappen bezitten. Ook zijn gevallen bekend waar emissies van halogenen en koolwaterstoffen (vnl. styreen) aanleiding gaven tot erge oogirritatie.

8.2.2 Vinylchloride

Over de fotochemische reactiviteit van vinylchloride is de laatste tijd veel gespeculeerd.



Vinylchloride is een gechloreerde koolwaterstof met een structuurformule verwant aan ethyleen. Vervanging van een H-atoom van ethyleen door een Cl-atoom levert vinylchloride op. Vervanging van een H-atoom van ethyleen door een methylgroep levert propyleen op.

De methylgroep in propyleen is zwak elektronafstotend; het chlooratoom in vinylchloride daarentegen is elektronaantrekkelijk. De dubbele binding in propyleen heeft dus een hogere elektronendichtheid dan die in ethyleen, hetgeen de grotere reactiviteit van propyleen ten opzichte van ethyleen kan verklaren. De dubbele binding in vinylchloride zal op grond van het voorgaande een lagere elektronendichtheid verkrijgen dan die van ethyleen (elektronaantrekkelijk karakter van het Cl-atoom). De verwachting is dan ook dat vinylchloride weinig fotochemisch reactief is.

8.2.3 SO₂

a. SO₂ reageert in de grondtoestand bij in de buitenlucht voorkomende concentraties niet met ozon, noch in aanwezigheid van waterdamp, noch in afwezigheid daarvan;

b. Reactie van SO_2 met O_2 in de gasfase verloopt zeer traag. Bij hoge relatieve vochtigheden gekatalyseerd door metaaloxiden en andere deeltjes kan de reactie met zuurstof snel zijn. Omzettingssnelheden tot 60% per uur zijn waargenomen.

c. Ten slotte moet ook de reactie van de derde orde met atomaire zuurstof worden vermeld.



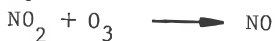
Deze reactie is vanwege de geringe O -concentratie, ca. $1,5 \cdot 10^{-10}$ ppm, althans in schone lucht niet zo belangrijk. Tijdens smogvorming waarbij de O -concentratie 100-maal zo hoog kan zijn en in de stratosfeer is deze reactie belangrijker. Het gevormde SO_3 reageert met waterdamp zeer snel tot H_2SO_4 , dat verder met ammonia kan reageren tot ammoniumsulfaat.

d. De energie die nodig is voor de dissociatie van SO_2 in SO en O bedraagt 135 kcal/mol ($\lambda < 210$ nm). Deze reactie treedt in de troposfeer dus niet op. SO_2 absorbeert echter wel in het UV-gedeelte van het spectrum, waardoor aangeslagen SO_2 ontstaat. In deze toestand is reactie met O_2 en O_3 mogelijk. De fotochemische opbrengst is echter gering.

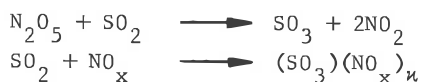
Voor het golflengtegebied 290-400 nm is $\phi \sim 3 \cdot 10^{-3}$.

De reactiesnelheid is afhankelijk van ϕ , de absorptiecoëfficiënt van SO_2 , de lichtintensiteit en de concentratie van de reagerende verbindingen. Voor schone lucht vindt men bij zonlicht omzettingssnelheden van minder dan 0,1% per uur. In aanwezigheid van NO_x en bepaalde koolwaterstoffen wordt dit proces versneld, waarschijnlijk als gevolg van vorming van peroxyradicalen, die SO_2 tot SO_3 kunnen oxideren. Aangezien de reactie van peroxyradicalen met NO enkele orden sneller verloopt treedt de fotochemische omzetting van SO_2 pas versneld op als vrijwel alle NO is omgezet. In dit geval kunnen omzettingssnelheden van 5-10% per uur optreden.

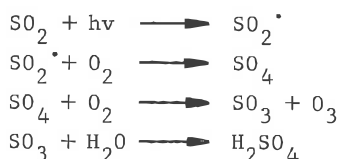
e. Theoretisch zou SO_2 bij het smogvormingsproces direkt of indirekt tot hogere ozonniveaus kunnen leiden. Door Wilson et al. is het volgende mechanisme voorgesteld.*



*W.E. Wilson, J.A. Levy, D.B. Winner: J. APCA 22, p. 27.



Uit het reactiemechanisme volgt dat O_3 reacties aangaat met koolwaterstoffen en NO_2 . NO_2 op zijn beurt kan door reactie met SO_2 aan het systeem worden onttrokken. Heeft men in het systeem koolwaterstoffen die langzaam met O_3 reageren (b.v. toluen), dan zal afbraak van ozon voornamelijk plaatsvinden door reactie met NO_2 . Voegt men SO_2 aan het systeem toe dan zal dit leiden tot stijging van de ozonproductie met als nettoresultaat hogere ozonniveaus. Ook absorptie van UV-licht door SO_2 , zoals onder c genoemd, zou tot ozonvorming kunnen leiden. Blacet* geeft het volgende mechanisme:



Door middel van gevoelige ozonmetingen hebben wij bij SO_2 -bestraling inderdaad ozonvorming aangetoond. De opbrengst is echter zeer gering en derhalve voor de in de buitenlucht optredende SO_2 -niveaus verwaarloosbaar.

9. BESTRIJDING VAN FOTOCHEMISCHE LUCHTVERONTREINIGING

multidisciplinary
approach
needed

The impact of the control of oxidant precursors, energy conservation, management of resources, and other demands of society on the economy, cannot be treated in isolation. There is need for a coordinated approach which is aimed at such measures for reaching the goal as seem most likely to provide the greatest net benefit to the population!

De bestrijding van het voorkomen van primaire luchtverontreinigende verbindingen zoals koolmonoxide, zwaveldioxide, fluorwaterstof en zwavelwaterstof is gebaseerd op de verwachting dat de concentraties in de buitenlucht min of meer evenredig met de emissiereductie van deze stoffen zullen afnemen. Vanwege de complexe relatie tussen precursors, meteorologische condities en

* Blacet, F.E.: Ind. Eng. Chem., 44 (1952).

oxidantia is dit voor secundaire luchtverontreiniging niet steeds het geval. Allereerst moet duidelijk worden gesteld dat het inzicht in de processen die bij de fotochemische smogvorming een rol spelen (en dus de preventie van smogvorming) in Nederland nog onvoldoende is om de bestrijding door emissiebeperking van de precursors op een rationeel economische basis te kunnen aanpakken. Het inzicht zou in principe op tweeërlei wijze verkregen kunnen worden, nl. door smogkamerexperimenten (modelstudies) en door waarnemingen in de buitenlucht. Bij smogkamerexperimenten gaat men als volgt te werk. Men verzamelt een aantal elementaire gegevens over een beperkt aantal (foto)chemische reacties. Bij deze experimenten tracht men zoveel mogelijk storende invloeden te elimineren. Men schept een kunstmatig milieu - een onafhankelijk van zijn omgeving werkend systeem - waarin de werking van de afzonderlijke factoren vaak door middel van monocausale relaties kan worden nagegaan en gemeten.

Overigens dient erop gewezen te worden dat juist door het scheppen van een kunstmatig milieu ongewild storende invloeden worden geïntroduceerd; denk hierbij b.v. aan wandeffecten. Vervolgens probeert men inductief een functioneel verband te vinden tussen de waarnemingen; men maakt b.v. veronderstellingen over de differentiaalvergelijkingen voor de omzettingssnelheden. Met behulp van deze opzet berekent men vervolgens het concentratieverloop van verbindingen in de buitenlucht. Deze deducties van de veronderstellingen leveren zodoende een voorspelling omtrent de plaats, aard en tijd waarop een bepaald fenomeen in de buitenlucht zal optreden. Tenslotte voert men een aantal controlemetingen uit waardoor de werkelijk optredende fenomenen worden vastgesteld. Zijn voorspelling en waarneming binnen de grenzen van de meetfout met elkaar in overeenstemming dan is het veronderstelde functionele verband geverifieerd. Het is echter gebleken dat het op deze wijze niet mogelijk is een bevredigende verklaring van alle processen in de buitenlucht te geven. Verschillende onderzoekers hebben voorts via smogkameronderzoek getracht te voorspellen wat het effect van verandering in concentraties en onderlinge verhoudingen van de precursors op het fotochemische proces zou zijn. De uitkomsten van dit soort onderzoek blijken vaak in strijd met elkaar te zijn, terwijl extrapolatie naar de buitenlucht een uitermate moeilijke zaak is.

De reden hiervoor is dat de buitenlucht een uiterst gecompliceerd, open, dynamisch, multicausaal relatiesysteem is, waarvoor bovendien op eenvoudige wijze veelal geen balansen vallen op te maken.

De concentratie-tijdrelatie voor verbindingen in de atmosfeer wordt bepaald door:

- a. de emissiesnelheid en de emissiedichtheid van verontreinigingen. De emissie vindt vrijwel continu plaats door stationaire en mobiele bronnen op verschillende hoogten;
- b. de atmosferische stabiliteit;
- c. de menghoogte;
- d. de windsnelheid en de windrichting;
- e. de snelheid waarmee verbindingen door (foto)chemische reacties worden omgezet.

De emissie van luchtverontreinigende verbindingen kan over de dag genomen sterk variëren. Een voornamelijk rol hierbij spelen de leefgewoonten van de mens. Men denke b.v. aan de verkeerspiek 's morgens vroeg. De kinetiek van de verschillende bij het proces belangrijke reacties is afhankelijk van de concentraties, de temperatuur, de relatieve vochtigheid, de spectraalverdeling van het zonlicht en de intensiteit van het zonlicht. Deze variabelen kunnen over de dag een groot verloop te zien geven. Verder kunnen andere in de buitenlucht voorkomende stoffen zowel een katalytisch als een remmend effect hebben op het verloop van de reacties en tenslotte zijn vele gevormde intermediären en eindprodukten, zoals ozon, zo instabiel en reactief dat zij in vervuilde gebieden weer snel uit het systeem zullen verdwijnen. Voegt men hierbij de verticale en horizontale inhomogeniteiten van de atmosfeer, dan moet men uit het voorgaande nogmaals concluderen dat uit laboratoriumexperimenten (en dit geldt voor iedere extrapolatie van uitkomsten van laboratoriumexperimenten naar de buitenlucht) geen enkele conclusie kan worden getrokken ten aanzien van een kwantificering en vaak zelfs ook niet van een kwalificering van de relaties tussen HC, NO_x en O_3 in de buitenlucht. Kwantificering van de relaties HC, NO_x en O_3 blijkt in principe mogelijk te zijn door concentratiemetingen in de buitenlucht. Verder kunnen ook meteorologische waarnemingen worden verricht. Al deze waarnemingen moeten, gebruik makend van laboratoriumgegevens die veelal uit smogkamerexperimenten kunnen worden verkregen, in een functioneel verband worden gebracht. Hierna zullen doelbewust metingen moeten worden verricht waardoor men diverse veronderstellingen kan controleren. Op grond van deze diagnostische waarnemingen kan vaak een groot deel van de veronderstellingen worden geëlimineerd als zijnde strijdig met de feiten, of kunnen werkhypothesen worden herzien op grond van eerder genoemde waarnemingen. Uiteindelijk kan dit resulteren in het

groeperen en classificeren van de waarnemingen, hetgeen kan leiden tot een meer adequate conceptie van hetgeen er in de buitenlucht tijdens smogvorming plaatsvindt. Het uiteindelijke doel hiervan is natuurlijk om zodoende een rationele basis voor de bestrijding van dit type luchtverontreiniging te verschaffen.

Het blijkt dat de gemiddelde (HC-CH₄)- en NO_x-concentraties, gemeten tussen 6 en 9 uur 's morgens, indicatoren zijn voor de maximaal mogelijke optredende O₃-concentratie later op de dag. HC- en NO_x-emissies later op de dag bleken van veel minder belang te zijn.*

Of het maximum inderdaad wordt bereikt is van vele factoren afhankelijk. Zeer belangrijk in dit opzicht zijn de meteorologische parameters, zoals stabiliteit van de atmosfeer, zonlicht, temperatuur, etc.

Voor deze benadering van het smogvormingsprobleem moet aan het volgende zijn voldaan:

1. om in een gebied gevonden relaties in een ander gebied te kunnen toepassen of gegevens van verschillende gebieden te kunnen combineren, mogen er slechts variaties bestaan in de meteorologische condities tussen die gebieden. De voornaamste bronnen van de precursors (en dus hun relatieve snelheid van emissie) moeten voor deze gebieden vergelijkbaar zijn.
2. de emissiepatronen van de precursors en de meteorologische condities moeten van dien aard zijn, dat slechts de immissieniveaus van de precursors tussen 6 en 9 uur bepalend zijn voor het ozonniveau later op de dag.
3. de NO_x- en HC-emissies moeten over grote gebieden vergelijkbaar zijn, vooral wat betreft de relatieve snelheid van emissie. Slechts dan mogen maximale O₃- en gemiddelde concentraties aan precursors op dezelfde plaats met elkaar worden vergeleken.
4. de locatie van het meetpunt moet zodanig worden gekozen dat er inderdaad een fotochemisch pseudo-evenwicht wordt bepaald.

De waargenomen relaties tussen precursors en ozon blijken zodanig te zijn dat reductie van ozonniveaus kan worden bereikt:

- a. door eenzijdige drastische reductie van de (CH₄-HC)-niveaus in de buitenlucht;
- b. door eenzijdige drastische reductie van de NO_x-niveaus in de buitenlucht;
- c. door gelijktijdige reductie van zowel de HC- als de NO_x-niveaus.

* Gorden R.J., Mayrsohn, H, Ingels, R.M.: Env. Sci. & Techn. 2. (1968)

Bekijkt men het proces slechts op locale schaal, zonder zich om de aangrenzende gebieden te bekommeren en is voorts reductie van de O_3 -niveaus het doel van de bestrijding, dan is de keuze die men uit de drie genoemde bestrijdingsmogelijkheden zal maken primair afhankelijk van de HC- en NO_x -concentraties en hun onderlinge verhouding. De HC/ NO_x -verhouding kan voor de ozonvorming zo ongunstig liggen (b.v. veel reactieve koolwaterstoffen en weinig NO_x) dat eenzijdige HC-reductie tot hogere ozonniveaus zal leiden. Ook is mogelijk dat er ten opzichte van HC zoveel NO_x (vnl. NO) in de buitenlucht voorkomt dat eenzijdige NO_x -reductie tot hogere ozonniveaus zal leiden. In tabel 28 is voor verschillende plaatsen de in de buitenlucht gemeten HC/ NO_x -verhouding gegeven.

Table 28

$\frac{(HC-CH_4)}{NO_x}$ and $\frac{NO}{NO_2}$ ratio for different measuring localities

	$\frac{(HC-CH_4)}{NO_x}$	$\frac{NO}{NO_2}$	
Colorado* Denver	10 $\left(\frac{1,0}{0,10}\right)$	2,1	gem. 1967-1972 gem. 06.00-09.00
Washington D.C.*	6 $\left(\frac{0,5}{0,08}\right)$	2	gem. 1966 gem. 06.00-09.00
Illinois* Chicago	4 $\left(\frac{0,7}{0,17}\right)$	3,1	gem. 1968-1971 gem. 06.00-09.00
Ohio* Cincinnati	4 $\left(\frac{0,5}{0,12}\right)$	2,3	gem. 1968-1972 gem. 06.00-09.00
Missouri* St. Louis	5 $\left(\frac{0,4}{0,08}\right)$	2,7	gem. 1968-1972 gem. 06.00-09.00
Los Angeles**	5(.)	4	gem. voor 09.00 (1969)
Sydney***	10 $\left(\frac{0,2}{0,02}\right)$.	gem. 1973
Delft	10** $\left(\frac{0,5}{0,05}\right)$	2	gem. sept.-dec. 1973 gem. 06.00-09.00

- . geen gegevens beschikbaar
- .. max. > 30.
- * geg. CAMP Sites
- ** geg. NAPCA Publ. Contr. No. CPA 22-69-19 1970
- *** geg. Gov. New South Wales

Bij het samenstellen van de tabel is gebleken dat voor de Amerikaanse metropolen (met uitzondering van Denver) de HC/ NO_x -verhouding na 1968 lager is geworden. Dit is waarschijnlijk het gevolg van HC-emissierestricties voor automobielen, gepaard gaande met een relatieve toename van de NO_x -emissie.

Uit literatuurgegevens wordt de indruk gewekt dat de HC/NO_x -verhouding voor Los Angeles, gezien de extra strenge eisen die daar aan autouitlaatgas worden gesteld, na 1969 nog lager is komen te liggen, vermoedelijk op ca. 3, waarbij de $(\text{HC}-\text{CH}_4)$ -concentratie tussen 6 en 9 uur gemiddeld ruim 1 ppm zou bedragen en de gemiddelde NO_x -concentratie ca. 0,3 ppm.

Voor Nederland werd bij een oriënterend onderzoek dat in Delft werd verricht, een HC/NO_x -verhouding van 10 gevonden. Deze hoge verhouding wordt mede veroorzaakt door advectie van koolwaterstoffen uit het industriegebied ten zuiden van Delft zoals reeds eerder is opgemerkt en nogmaals in fig. 43 is te zien. Deze figuur is om meerdere redenen interessant, nl.:

1. duidelijk is te zien dat acetyleen vrijwel uitsluitend van het verkeer

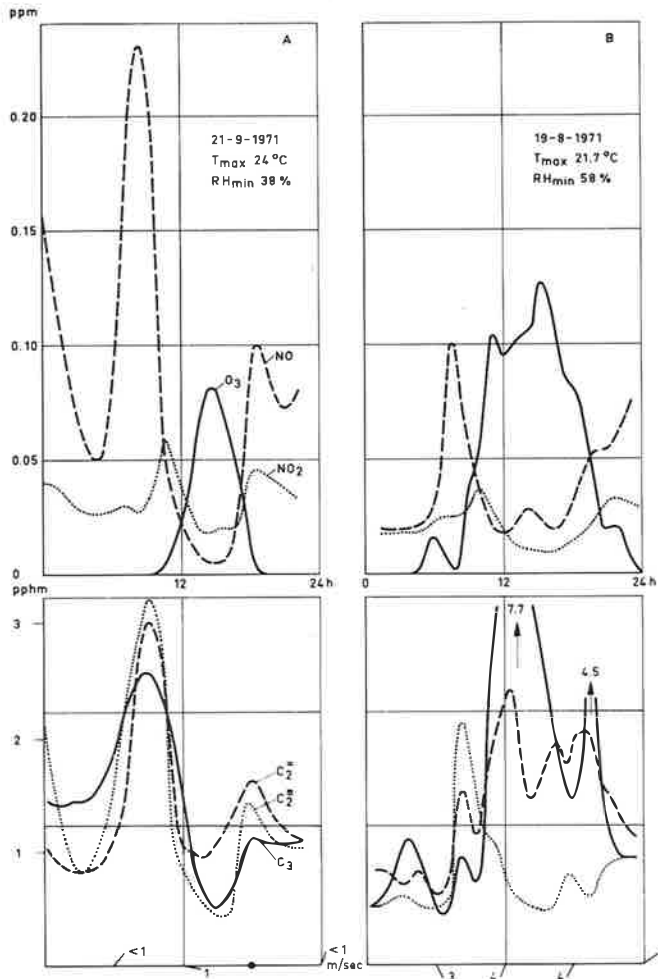


Fig. 43
Daily trend of O_3 ,
 NO_x , and some
hydrocarbon
concentrations in
Delft for different
wind directions

afkomstig is. Vgl. de ochtend en avondpiek bij beide windrichtingen en de relatief lage concentratie overdag.

2. bij wind van de snelweg naar het meetpunt (43 A) vinden we bij de ochtendverkeerspiek een extreem hoge NO/NO_2 -verhouding. Er wordt op de snelweg onder hoge belasting van de motoren gereden, waardoor de NO_x -emissie hoog is. Van de NO_x -emissie is het grootste percentage NO . De afstand snelweg - meetpunt bedraagt ca. 150 m.

3. In fig. 43 B is weer te zien dat niet aan de eerder genoemde relatie
$$\text{O}_3 = f \frac{\text{NO}_2}{\text{NO}}$$
 is voldaan. Er treden hoge O_3 -niveaus op, terwijl de NO -concentratie vrijwel de gehele dag groter is dan de NO_2 -concentratie. Verder is te zien dat de ozonvorming door lozing van koolwaterstoffen midden op de dag (ook de meer reactieve dan die welke als voorbeelden in de figuren zijn gegeven) wordt geremd. Dit is vermoedelijk het gevolg van reacties tussen ozon en reactieve koolwaterstoffen, vooral olefinen, waardoor wordt verhinderd dat de ozonconcentraties nog hoger oplopen.

De Amerikaanse strategie voor de bestrijding van fotochemische luchtverontreiniging is dat dit dient te geschieden door eenzijdige drastische reductie van koolwaterstofemissies. Reductie van de NO_x -emissies is slechts van belang om aan de gestelde luchtkwaliteitsnorm voor NO_2 (op zichzelf een toxische stof) te voldoen. Tegen deze strategie zijn verschillende bezwaren aan te voeren:

a. in verkeersrijke gebieden, zoals het Los Angelesbekken is gebleken dat eenzijdige reductie van koolwaterstofemissies een verplaatsing van het probleem, meer landinwaarts, heeft veroorzaakt. (Pers. Med. Prof. Pitts Univ. California Riverside.) Ook Haagen-Smit (Med. Env. Cont. Sem. R'dam, 1971) verklaarde dat eenzijdige reductie van koolwaterstofemissie niet tot verbetering van de situatie heeft geleid, vooral wat betreft gewasschade en hinder in Los Angeles.

b. bestraling van typisch urbane buitenlucht waaraan NO_x werd toegevoegd, leidde tot hogere O_3 -, HNO_3 - en PAN-concentraties. Werd NO_x in de vorm van NO toegevoegd, dan duurde de omzetting tot NO_2 langer dan in het geval van geen toevoeging. Dit betekent dat de O_3 -vorming later op gang komt.

c. in relatief schone gebieden blijken ter plaatse ozonniveaus van 0,1 ppm en meer gevormd te kunnen worden uit niet-methaankoolwaterstofconcentraties die weinig van de backgroundconcentratie verschillen. De belangrijkste precursorverbinding in deze gebieden moet NO_x zijn. Concentraties van deze

verbinding zijn ook laag, doch duidelijk hoger dan de optredende background-concentraties.

d. een van de belangrijkste radicalen voor het op gang brengen van het proces, nl. het OH-radicaal, wordt voornamelijk door fotolyse van HNO_2 gevormd. HNO_2 ontstaat uit reactie van NO_x met waterdamp. Dit is een reden temeer om NO_x -emissies, ook uit grote haarden, drastisch te beperken.

Uit het voorgaande moet worden geconcludeerd dat bestrijding van fotochemische luchtverontreiniging in de meeste gebieden slechts effectief zal zijn indien zowel HC- als NO_x -emissiereducties worden voorgeschreven. Hoe ver men met de emissiereductie moet gaan is op dit moment niet duidelijk. Volgens de Amerikaanse overheid zou de O_3 -concentratie de waarde van 0,08 ppm niet overschrijden als de gemiddelde niet-methaankoolwaterstofconcentratie tussen 6 en 9 uur 's morgens de waarde van 0,24 ppm C niet overschrijdt; dit ongeacht de gemiddelde ook tussen 6 en 9 uur gemeten NO_x -concentratie. Uit waarnemingen in de buitenlucht krijgt men het vermoeden dat dit getal onjuist is. Alhoewel dit punt nader dient te worden onderzocht, lijkt het dat gemiddelde niet-methaanconcentraties van minder dan 0,2 ppm C gemeten tussen 6 en 9 uur 's morgens tezamen met gemiddelde NO_x -concentraties van minder dan 0,02 ppm, gemeten in dezelfde tijd, tot ozonconcentraties groter dan 0,08 zouden kunnen leiden. Hieruit volgt dat zeer stringente emissiereductie van de precursors nodig zal zijn; zo stringent dat deze mogelijk de economie zou ontwrichten. De vraag rijst of dit, mede gezien het relatief geringe aantal smogdagen, met O_3 -concentratie $\geq 0,1$ ppm in West Europa (ca. 15-25), een realistische benadering zou zijn. Men zou zich kunnen indenken dat men bij een betrouwbare voorspelling van deze dagen tijdig stringente maatregelen kan nemen om de HC- en NO_x -emissie tot een minimum te beperken. Dit zal ten koste gaan van een optimale bedrijfsvoering en derhalve economische schade veroorzaken, die echter gering is vergeleken bij het geval van permanente drastische emissiereductie. Dergelijke incidentele emissiebeperkingen voor mobiele bronnen en voor bepaalde industriële HC-emissies moeten als onhaalbaar worden bestempeld. Voor deze gevallen zullen daarom permanent geldende emissiereducties b.v. via emissienormen moeten worden voorgeschreven. De voor Japan en de Verenigde Staten geldende emissienormen voor automobielen zijn in tabel 29 gegeven.

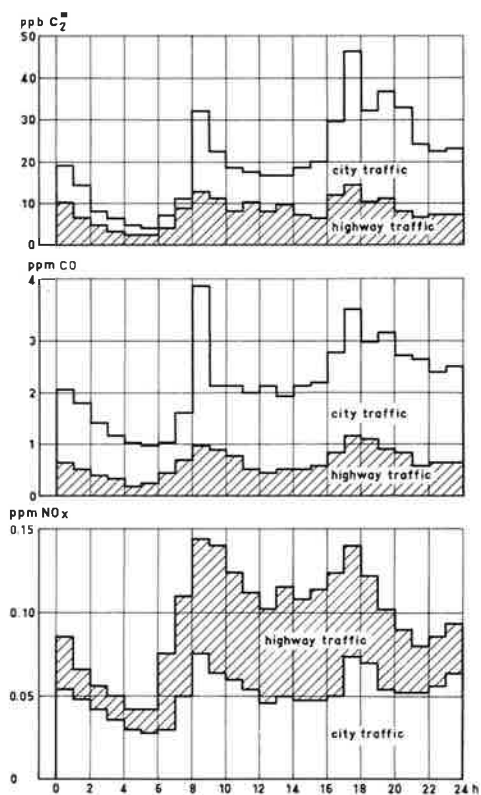
De jaarlijkse kosten om aan uitlaatgasnormen voor nieuwe auto's te voldoen worden in de Verenigde Staten voor 1977 op $\$ 8,4 \cdot 10^9$ geschat. Deze kosten hebben slechts betrekking op eisen die door de Federale Overheid worden ge-

USA						Japan			
Exhaust emissions: light-duty vehicles (under 6,000 lbs)						Exhaust emissions: 4-stroke engines light-duty vehicles			
Year	Standard	Cold Start Test	Hydrocarbons	Carbon monoxide	Oxides of nitrogen	Hydrocarbons		Oxides of nitrogen	
Prior to controls 1966-1967 1968-1969	Calif. Calif. & Federal	7-mode 7-mode 50-100 CID 101-140 CID over 140 CID	850 ppm (11 gm/mi) 275 ppm 410 ppm 350 ppm 275 ppm	3.4% (80 gm/mi) 1.5% 2.3% 2.0% 1.5%	1000 ppm (4 gm/mi) no std. no std. no std. no std.				
1970	Calif. & Federal	7-mode	2.2 gm/mi	23 gm/mi	no std.				
1971	Calif.	7-mode	2.2 gm/mi	23 gm/mi	4 gm/mi				
1972	Federal Calif.	7-mode 7-mode	1.5 gm/mi	23 gm/mi	3 gm/mi				
		or CVS-1	3.2 gm/mi	39 gm/mi	3.2 gm/mi ^{d)}				
1973	Federal Calif.	CVS-1 CVS-1	3.4 gm/mi 3.2 gm/mi	39 gm/mi 39 gm/mi	3 gm/mi 3 gm/mi				
1974	Federal Calif.	CVS-1 CVS-1	3.4 gm/mi 3.2 gm/mi	39 gm/mi 39 gm/mi	2 gm/mi 3 gm/mi				
1975	Federal Calif.	CVS-1 CVS-2	1 gm/mi 0.41 gm/mi	24 gm/mi 3.4 gm/mi	1.5 gm/mi ^{a)} 1.94 gm/mi				
1976	Federal Calif. Federal	CVS-1 CVS-1 CVS-2	1 gm/mi 0.41 gm/mi (0.25 gm/km)	24 gm/mi 3.4 gm/mi (2.1 gm/km)	0.4 gm/mi 0.4 gm/mi (0.25 gm/km)	1974 average ^{d)} 3.8 gm/km		average ^{d)} 3.0 gm/km	
Exhaust emissions: heavy-duty vehicles (over 6,000 lbs)						1976: NO _x exhaust emissions for 4-stroke engines should be:			
Year	Standard		Hydrocarbons	Carbon monoxide	Oxides of nitrogen	under 1000 kg over 1000 kg		average maximum ^{a)}	
*1969-1971	Calif. (gasoline)		275 ppm	1.5%	no std.			0.6 gm/km 0.84 gm/km	
1972	Calif. (gasoline)		180 ppm	1.0%	no std.			0.85 gm/km 1.2 gm/km	
1973-1974	Calif. (gasoline & diesel)		HC+NO _x = 16 gm/BHP hr. CO _x = 40 gm/BHP hr.			2-stroke engines		0.3 gm/km 0.5 gm/km	
1975 & later	Calif. (gasoline & diesel)		HC+NO _x = 5 gm/BHP hr. CO _x = 25 gm/BHP hr.			1978: NO _x standards should be:		average maximum	
								0.25 gm/km 0.39 gm/km or 9.5 gm/test	
* gm/BHP hr. = grams per brake horsepower-hour. = Federal standards remain at this level through 1973. New Federal standards are anticipated for 1974 and later to include NO _x .						Evaporative hydrocarbon emissions are 2.0 gm/test for light-duty vehicles since 1973.			
California Smoke Standard: heavy-duty vehicles. 1971 and later discharge up to 10 seconds smoke no darker than Ringelmann 1 or 20% opacity. Vehicles sold before 1971 as above except Ringelmann 2 or 40% opacity.									
Crankcase emissions of hydrocarbon have been zero for all new light-duty vehicles since 1968, and heavy-duty vehicles since 1970.									
Evaporative hydrocarbon emissions are 6 gm/test for light-duty vehicles since 1970 and 2 gm/test from 1972. Heavy-duty gasoline-powered vehicles will be 2 gm/test from 1973.									
ppm = parts per million concentration gm/mi = grams per mile 7-mode = a 137-second driving cycle test CVS-1 = a constant volume sample cold start test CVS-2 = a constant volume sample cold start test average with a constant volume sample hot start test, both with the Federal 22-minute driving cycle									
The values in parentheses are approximately equivalent values. a) interim standard b) Japanese 10-mode testing procedure c) Japanese 11-mode testing procedure d) hot seven mode									
Note: Differences in testcycles employed in Japan and USA make direct comparison of emission limits inaccurate.									

Table 29
Emission standards for
new motor vehicles

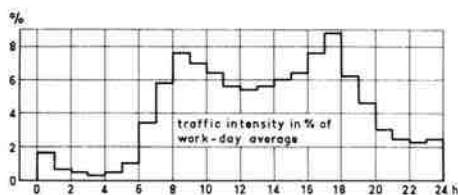
steld en niet op extra voorzieningen die door de afzonderlijke staten zullen worden geëist. Om aan de eisen voor 1976 te voldoen, zullen in Japan de produktiekosten per auto 40.000-60.000 Yen (1 Yen = f 0,01) hoger liggen vergeleken bij 1975.

De kosten voor controlemaatregelen voor auto's met 1000 cc-motoren bedragen 3- tot 4-maal minder dan die voor auto's met een 2000 cc-motor of meer. Met de tot nu toe in EEG-verband gerealiseerde emissiebeperkingen per auto zal rekening houdende met de toename van het verkeer, in 1980 in Nederland, de HC-emissie 70-90%, en de NO_x -emissie 170 à 200% bedragen van die in 1970.* Voor een vermindering van de fotochemische luchtverontreiniging moet van het verkeer primair een zeer stringente beperking van de emissie van HC en NO_x worden geëist. In dat verband moet erop worden gewezen dat het niet zinvol is om zowel de HC- als de NO_x -emissie van auto's onder dezelfde condities te bepalen. In tegenstelling tot de vorming van HC vindt de produktie van NO_x door auto's in hoofdzaak plaats onder zwaarbelaste condities, d.w.z. bij acceleratie en bij hoge snelheden. Dit is in fig. 44 duidelijk te zien. In deze figuur zijn de C_2H_2 -, CO- en NO_x -niveaus veroorzaakt door stagnerend stadsverkeer en door snelverkeer over de dag weergegeven. Voor stagnerend stadsverkeer zijn de C_2H_2 - en CO-niveaus hoog ten opzichte van die veroorzaakt door het snelverkeer. Voor de NO_x -niveaus is echter blijktens fig. 44



* Med. Ir. Van Beckhoven,
Ministerie voor Volksgezondheid
en Milieuhygiene

Fig. 44
Daily trend of NO_x , CO, and C_2H_2
concentration for city traffic and
highway traffic



juist het omgekeerde het geval. Dit betekent dat b.v. de ECE-testcyclus, die op stadsverkeer is gebaseerd, een goede basis kan vormen voor het voorschrijven van HC-emissiereducties, doch dat een zinvolle NO_x -reductie niet d.m.v. de ECE-testcyclus kan worden voorgeschreven.

Ten slotte moet nogmaals op het grensoverschrijdende karakter van dit type luchtverontreiniging worden gewezen. Bij gunstige meteorologische condities treedt fotochemische luchtverontreiniging in West-Europa op over gebieden van meer dan 1000 km. Dit duidt op transport van precursors over grote gebieden van Europa. Ook transport van ozon over grote gebieden is hierbij, gezien de relatief lange effectieve levensduur in weinig vervuilde gebieden van de atmosferische grenslaag, nl. 1-2 dagen, niet uitgesloten. De ozonconcentratieniveaus buiten de geurbaniseerde en geïndustrialiseerde gebieden zijn tijdens deze episodes vrij uniform, meestal variërend van 0,09-0,12 ppm. Nabij de urbane centra en geïndustrialiseerde gebieden kunnen veel hogere concentraties optreden, momenteel tot maximaal 0,25 ppm. Gezien het regionale karakter van dit type luchtverontreiniging zal lokale bestrijding weinig zinvol zijn. Er is behoefte aan een gecoördineerde Westeuropese aanpak van het probleem. Wel zou men lokaal moeten trachten te bereiken dat de relatief hoge concentraties, die zoals vermeld lokaal gebonden zijn, in de toekomst niet meer zullen optreden.

10. CONCLUSIES

- Fotochemische luchtverontreiniging treedt bij gunstige meteorologische condities gelijktijdig op over grote gebieden van Nederland en zelfs over grote gebieden van Europa.
- Persistente anticyclonale condities boven Centraal- en West-Europa, gepaard gaande met subsidentie-inversies in de bovenlucht, zijn meestal gunstig voor de vorming van fotochemische luchtverontreiniging. De meteorologische condities worden verder gekenmerkt door veel zonneschijn, relatief hoge temperaturen, weinig wind en een relatieve vochtigheid veelal lager dan 60%.
- De Japanse luchtkwaliteitsnorm voor ozon, één-uursmaximum van 0,06 ppm, wordt in Delft gemiddeld op 75 dagen per jaar bereikt of overschreden (300 uursgemiddelden \geq 0,06 ppm).
De EPA-norm voor ozon, één-uursmaximum van 0,08 ppm, wordt gemiddeld op 25 dagen per jaar bereikt of overschreden (95 uursgemiddelden \geq 0,08 ppm).
In dit verband dient nogmaals opgemerkt te worden dat het al dan niet optreden van verhoogde ozonconcentraties voornamelijk afhankelijk is van de meteorologische condities.
- Schade aan gezondheid, land- en tuinbouw en materialen tengevolge van fotochemische luchtverontreiniging, wordt in de Verenigde Staten geschat op minimaal \$ 0,5 en maximaal \$ 1,5 $\cdot 10^9$ (US-dollars van 1970).
Voor Nederland bestaan op dit gebied geen ramingen.
- De vorming van door menselijke activiteit geïnduceerde ozon is, althans in geürbaniseerde gebieden, op enkele honderden meters hoogte belangrijker dan nabij het aardoppervlak.
- De op deze hoogte gevormde ozon kan door meteorologische processen naar het aardoppervlak worden getransporteerd. Vanwege het zeer reactieve karakter van ozon ontleedt het gas zich aan het aardoppervlak en reageert met aanwezige verontreinigingen zoals NO en koolwaterstoffen. De concentratie die uiteindelijk nabij het aardoppervlak wordt bereikt is de resultante van de vormingssnelheid van ozon nabij het aardoppervlak, de aanvoersnelheid vanuit de hogere luchtlagen en de destructiesnelheid nabij het aardoppervlak.

- Alhoewel het gezien het voorgaande niet eenvoudig is een relatie te leggen tussen de precursors en oxidantia gemeten nabij het aardoppervlak, lijkt voor de bestrijding van fotochemische luchtverontreiniging in de meeste geurbaniseerde- en geïndustrialiseerde gebieden een drastische reductie van de precursorsverbindingen (zowel NO_x als HC) noodzakelijk.
- Gezien het grensoverschrijdend karakter van dit type verontreiniging (zowel wat betreft de precursors als mogelijk ook de oxidantia) is een aanpak van dit probleem op internationaal, nl. Wetseuropees niveau gewenst.
- De cumulatieve kosten voor de bestrijding van luchtverontreiniging in de Verenigde Staten over de jaren 1972-1981 worden geschat op ruim $\$ 105 \cdot 10^9$ (US-dollars van 1972). In dit bedrag zijn de kosten voor onderzoek en ontwikkeling, planologische maatregelen, het verrichten van metingen, administratieve kosten, toezicht op de naleving van luchtkwaliteitsnormen etc. niet inbegrepen. Voor de bestrijding van fotochemische luchtverontreiniging zou slechts een fractie van genoemd bedrag nodig zijn. Voor Nederland bestaan op dit gebied geen ramingen.
- Voortgezet wetenschappelijk onderzoek zal een beter inzicht moeten verschaffen in de meest doelmatige en economisch verantwoorde oplossing van het fotochemisch luchtverontreinigingsprobleem. Een beleid gebaseerd op quasi-deskundigheid zal weinig doelmatig zijn, terwijl daarbij het gevaar groot is dat de besluitvorming plaatsvindt in een emotionele sfeer en door politieke manipulaties.

Bijlage I: OMREKENINGSTABEL ppm naar $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor NO

ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
0.01	10	0.35	430	0.69	850
0.02	20	0.36	440	0.70	860
0.03	40	0.37	460	0.71	870
0.04	50	0.38	470	0.72	890
0.05	60	0.39	480	0.73	900
0.06	70	0.40	490	0.74	910
0.07	90	0.41	500	0.75	920
0.08	100	0.42	520	0.76	930
0.09	110	0.43	530	0.77	950
0.10	120	0.44	540	0.78	960
0.11	140	0.45	550	0.79	970
0.12	150	0.46	570	0.80	980
0.13	160	0.47	580	0.81	1000
0.14	170	0.48	590	0.82	1010
0.15	180	0.49	600	0.83	1020
0.16	200	0.50	620	0.84	1030
0.17	210	0.51	630	0.85	1050
0.18	220	0.52	640	0.86	1060
0.19	230	0.53	650	0.87	1070
0.20	250	0.54	660	0.88	1080
0.21	260	0.55	680	0.89	1090
0.22	270	0.56	690	0.90	1110
0.23	280	0.57	700	0.91	1120
0.24	300	0.58	710	0.92	1130
0.25	310	0.59	730	0.93	1140
0.26	320	0.60	740	0.94	1160
0.27	330	0.61	750	0.95	1170
0.28	340	0.62	760	0.96	1180
0.29	360	0.63	770	0.97	1190
0.30	370	0.64	790	0.98	1210
0.31	380	0.65	800	0.99	1220
0.32	390	0.66	810	1.00	1230
0.33	410	0.67	820		
0.34	420	0.68	840		

Bijlage I: OMREKENINGSTABEL ppm naar $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor NO_2

ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
0.01	20	0.35	660	0.69	1300
0.02	40	0.36	680	0.70	1320
0.03	60	0.37	700	0.71	1330
0.04	80	0.38	710	0.72	1350
0.05	90	0.39	730	0.73	1370
0.06	110	0.40	750	0.74	1390
0.07	130	0.41	770	0.75	1410
0.08	150	0.42	790	0.76	1430
0.09	170	0.43	810	0.77	1450
0.10	190	0.44	830	0.78	1470
0.11	210	0.45	850	0.79	1490
0.12	230	0.46	860	0.80	1500
0.13	240	0.47	880	0.81	1520
0.14	260	0.48	900	0.82	1540
0.15	280	0.49	920	0.83	1560
0.16	300	0.50	940	0.84	1580
0.17	320	0.51	960	0.85	1600
0.18	340	0.52	980	0.86	1620
0.19	360	0.53	1000	0.87	1640
0.20	380	0.54	1020	0.88	1650
0.21	390	0.55	1030	0.89	1670
0.22	410	0.56	1050	0.90	1690
0.23	430	0.57	1070	0.91	1710
0.24	450	0.58	1090	0.92	1730
0.25	470	0.59	1110	0.93	1750
0.26	490	0.60	1130	0.94	1770
0.27	510	0.61	1150	0.95	1790
0.28	530	0.62	1170	0.96	1800
0.29	550	0.63	1180	0.97	1820
0.30	560	0.64	1200	0.98	1840
0.31	580	0.65	1220	0.99	1860
0.32	600	0.66	1240	1.00	1880
0.33	620	0.67	1260		
0.34	640	0.68	1280		

Bijlage I: OMREKENINGSTABEL ppm naar $\mu\text{g}/\text{m}^3$ voor O_3

ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
0.01	20	0.35	700	0.69	1380
0.02	40	0.36	720	0.70	1400
0.03	60	0.37	740	0.71	1420
0.04	80	0.38	760	0.72	1440
0.05	100	0.39	780	0.73	1460
0.06	120	0.40	800	0.74	1480
0.07	140	0.41	820	0.75	1500
0.08	160	0.42	840	0.76	1520
0.09	180	0.43	860	0.77	1540
0.10	200	0.44	880	0.78	1560
0.11	220	0.45	900	0.79	1580
0.12	240	0.46	920	0.80	1600
0.13	260	0.47	940	0.81	1620
0.14	280	0.48	960	0.82	1640
0.15	300	0.49	980	0.83	1660
0.16	320	0.50	1000	0.84	1680
0.17	340	0.51	1020	0.85	1700
0.18	360	0.52	1040	0.86	1720
0.19	380	0.53	1060	0.87	1740
0.20	400	0.54	1080	0.88	1760
0.21	420	0.55	1100	0.89	1780
0.22	440	0.56	1120	0.90	1800
0.23	460	0.57	1140	0.91	1820
0.24	480	0.58	1160	0.92	1840
0.25	500	0.59	1180	0.93	1860
0.26	520	0.60	1200	0.94	1880
0.27	540	0.61	1220	0.95	1900
0.28	560	0.62	1240	0.96	1920
0.29	580	0.63	1260	0.97	1940
0.30	600	0.64	1280	0.98	1960
0.31	620	0.65	1300	0.99	1980
0.32	640	0.66	1320	1.00	2000
0.33	660	0.67	1340		
0.34	680	0.68	1360		

Bijlage II: SAMENVATTING ONDERZOEK EN MEETUITKOMSTEN IG-TNO

Doelstelling onderzoek

- Inzicht verkrijgen in het voorkomen van ozon -kwantitatief het belangrijkste produkt van fotochemisch gegenereerde oxiderende luchtverontreiniging- en "precursors" van fotochemische luchtverontreiniging in Nederland.
- Inzicht verkrijgen in de meteorologische parameters die bepalend zijn voor het optreden van dit type verontreiniging.
- Het verkrijgen van basismateriaal voor het vaststellen van luchtkwaliteitsnormen.
- Het verkrijgen van inzicht in het proces van de fotochemische smogvorming, waardoor bestrijding van dit verschijnsel op een rationeel economische basis in de toekomst misschien mogelijk wordt.

Om hieraan te voldoen moesten de hierna te noemen methoden en apparaten worden ontwikkeld en moesten aangepaste systemen worden ontwikkeld voor de verwerking van de zeer talrijke meetresultaten.

Meetmethoden

	principe	apparaat	publikatie	rapport
O ₃	elektrochemisch	G 373	382, 385	
O ₃	chemiluminescentie	G 413	382	
O ₃	colorimetrisch	G 411	384	G 411
O ₃	ijkbron voor apparatuur te velde	G 523		G 523
NO	chemiluminescentie	G 413	420	
NO ₂	colorimetrisch (gemod. alkalische oplossing)		387	
NO en NO ₂	colorimetrisch (gemod. Griess- Saltzmanreagens)	G 411	350	G 419, 377

	principe	apparaat	publicatie	rapport
C ₁ -C ₅ - paraffinen, olefinen en acetylenen	gaschromatografisch met vlamionisatie- detectie	H 121	382, 416, 470	H 121, 122, 147, 148
totaal HC (excl. CH ₄)	idem			in bewerking
C ₆ -C ₁₀ - aromaten	concentrering gevolgd door idem		491	H 298
CO	elektrochemisch	G 444	509	G 568, 444
CO	gaschromatografisch			in bewerking
licht- intensiteit (290-400 nm)	chemische actinometrie			G 530
idem	fysisch	G 530		G 530

Verwerking meetuitkomsten

principe	apparaat	rapport
Systeem voor het vastleggen van automatisch verkregen meetuitkomsten op magneetband	G 417	G 417
Omvormer voor het geschikt maken van magneet- bandregistratie voor computerverwerking	6 S 80	in bewerking
Programma's voor statistische verwerking van meetuitkomsten d.m.v. computer		
Modellen voor simulatie van reacties in de buitenlucht d.m.v. computer		

Tijd en plaats van systematische metingen buitenluchtverontreiniging

x = meetreeks in het betreffende jaar onvolledig

Ozon

1969 - 1974 TNO-terrein Zuidpolder Delft
1971 - 1972 Vlaardingen, Naaldwijk, Hellevoetsluis, Amsterdam
1971 - 1973 Badhoevedorp
1972^x Witteveen (Dr)
1972^x - 1974 Vlissingen
1972 - 1974 Moerdijk
1973 Wageningen
1973 - 1974 Schouwen

Ozon vergeleken met totaaloxidanten

1973^x Delft
1974^x Vlaardingen

Stikstofoxiden NO

1971^x - 1974 TNO-terrein Zuidpolder Delft

Stikstofoxiden NO₂

1970^x - 1974 TNO-terrein Zuidpolder Delft
1971^x - 1972 Naaldwijk

Stikstofoxiden NO en NO₂

1971^x - 1972 Vlaardingen
1972^x - 1974 Vlissingen
1973 Badhoevedorp, Wageningen
1973^x Den Haag centrum

Koolwaterstoffen C₂-C₅

1971 - 1974 TNO-terrein Zuidpolder Delft
1973^x Naaldwijk

Koolwaterstoffen C₁-C₅

1973^x Den Haag centrum

Koolwaterstoffen C₁ en totaal HC
1973^x TN0-terrein Zuidpolder Delft

Rapportering uitkomsten van bovengenoemde metingen

Fotochemie algemeen

publicatie: 382, 384, 459, 464, 509

Ozon en stikstofoxiden

rapport: G 397, 401, 410, 411, 413, 419, 421, 442, 448, 449, 459, 483, 490,
497, 499, 500^{xx}, 515, 523, 524, 526, 530, 537, 539, 553, 557,
567, 573, 579

Koolwaterstoffen

rapport: G 485, 568, 580, 581, H 253

xx = speciale uitgave, naar aanleiding van de smogepisode van september -
oktober 1971

Systematische metingen lichtintensiteit (290-400 nm)

1973 Delft

1974 Den Haag en Schouwen (achtergrondsgebied)

De rapportering van deze metingen is in bewerking.